
Раздел 5

Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности

УДК 66.02

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ СМОЛЫ

¹В.В. МЕРКУЛОВ, ¹А.А. МАРИНИН, ¹С.Н. МАНТЛЕР, ²Р.А. АЙТБАЕВ, ²С.А. ЕСЖАНОВ
(¹г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет,
²г. Караганда ТОО «ЭкоПромТехнолоджи»)

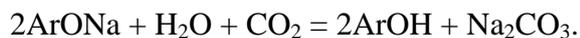
Каменноугольная смола – это сложная смесь ароматических соединений, особенно полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических соединений. Представляет собой чёрную, вязкую жидкость с сильным едким запахом из-за присутствия в ней большого количества фенола [1].

Каменноугольная смола получается в процессе производства металлургического кокса путем коксования. Как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, при коксовании угля получают кокс и коксовый газ, при конденсации которого образуется каменноугольная смола. Коксование угольных шихт сопровождается глубокими химическими превращениями органической

массы углей, в результате которых наряду с другими летучими продуктами образуются фенолы. В ходе процесса они распределяются между надсмольной водой, смолой, сырым бензолом, газом и другими продуктами коксования. Основная часть фенолов абсорбируется сконденсировавшейся смолой, до 30% фенолов растворяется в надсмольной воде при охлаждении коксового газа в газосборниках и первичных холодильниках. В небольшом количестве фенолы выделяются из газа поглотительным маслом в бензольных скрубберах и при дистилляции масла с сырым бензолом. Фенолы, как продукт коксования углей извлекаются из надсмольной воды, из каменноугольной смолы при ее рек-

тификации, из сепараторных вод смолоперегонного цеха, цеха ректификации сырого бензола и отделения дистилляции сырого бензола. Фенолы, содержащиеся в сыром бензоле, не выделяются и являются потерями производства [2].

Одним из направлений дальнейшей переработки побочных продуктов коксохимического производства является отмывка ароматических соединений. Выделение фенолов из газа основано на их способности растворяться в воде и поглотительном масле. В случае смолы коксования одной из стадий является выделение фенолов путем обработки фракций водным раствором щелочи, а из щелочного раствора фенолы регенерируют при помощи диоксида углерода:



Этот коксохимический метод был первым для получения фенола, крезолов и ксиленолов [3]. В СССР для выделения фенола из каменноугольной и других смол использовали растворы едкого натрия, а из получившегося фенолята посредством прибавления минеральной кислоты выделяли фенол. Однако, этот метод экономически невыгоден из-за высокой себестоимости необходимых реагентов и больших энергозатрат.

Другой способ удаления фенолов — модификация образующихся смол с высоким содержанием фенола в фенолформальдегидные смолы. Он позволяет улучшить качество смолы и использовать её в промышленном органическом синтезе. Фенолформальдегидная смола образуется при реакции между фенолом и формальдегидом в присутствии катализаторов. В зависимости от количества формальдегида, введенного в реакцию, и природы катализатора получают терморезистивные или термопластичные смолы. Так, при недостатке формальдегида в присутствии кислого катализатора образуются плавкие термопластичные смолы-новолаки. При использовании щелочных катализаторов и избытка формальдегида получают смолы резольного типа.

Новолаки представляют собой твердые, термопластичные, прозрачные смолы с тем-

пературой каплепадения в пределах 95-115°C и содержанием свободного фенола от 2 до 9%. Они плавятся при температуре около 100°C, образуя жидкую легкоподвижную смолу; при охлаждении они застывают, а при нагревании плавятся вновь.

Жидкие резольные смолы отверждаются при нагреве за счет избытка формальдегида, содержащегося в них. В процессе отверждения терморезистивных смол (переход в необратимое состояние) можно заметить три характерных состояния смолы: твердая, плавкая (при температуре 50-60°C), или жидкая, и растворимая смола — резол, или смола в состоянии А. При последующем нагревании этой смолы цепи ее молекул соединяются между собой; при этом она переходит в состояние В-резитол (тягучую резиноподобную массу). Смола теряет способность плавиться или растворяться, но может еще размягчаться. При дальнейшем нагревании смолы образуется резит, или смола в стадии С; при этом она теряет возможность размягчаться и набухать в органических растворителях. В таком состоянии смола приобретает необходимую прочность и стойкость к температурным воздействиям.

В настоящее время существуют технологии каталитической обработки каменноугольных смол формалином. Однако эти процессы сильно зависят от рН раствора и природы катализатора, введенного в реакцию [4].

С целью разработки более совершенного и экономически выгодного метода переработки отходов коксохимического производства и их дальнейшего применения в промышленности, была проведена серия лабораторных опытов, в которых связывание фенола производили насыщенным раствором формальдегида. Целью данной работы являлось не удаление, а связывание и преобразование свободного фенола для снижения его концентрации в смоле, а так же повышение качества конечного продукта путем полного его обезвоживания. Полученные в ходе работы результаты показали эффективность нового метода обработки.

При нормальных условиях используемая сырая каменноугольная смола являлась вязкой

жидкостью, имела резкий фенольный запах, что указывало на его высокое содержание, и легко подвергалась механической деформации.

Был проведён ряд лабораторных исследований образца каменноугольной смолы,

содержащей фенол (концентрация которого нестабильна), воду, а также другие органические и неорганические компоненты, примерное содержание которых приведено в таблице 1.

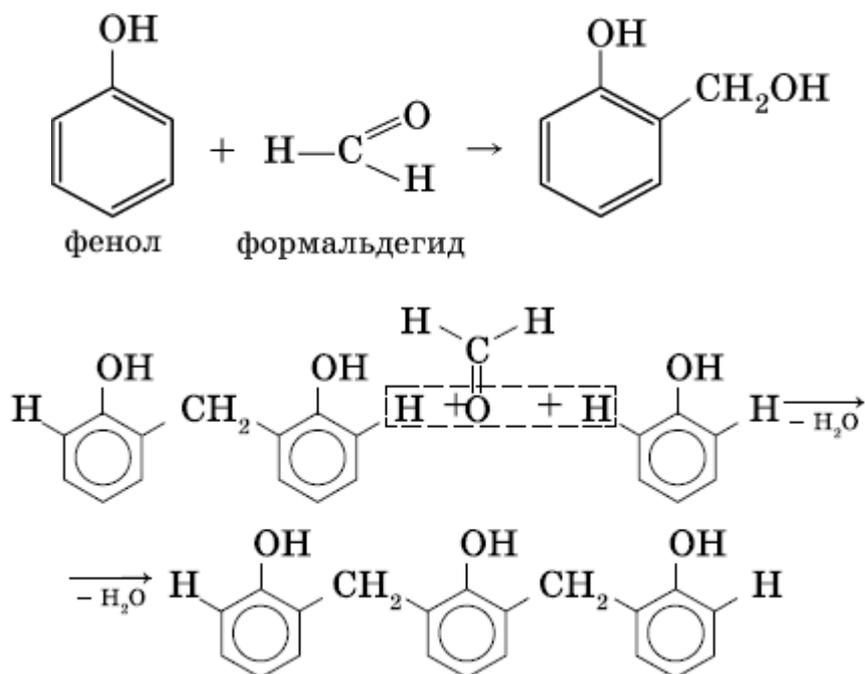
Таблица 1.

Примерный химический состав каменноугольной смолы, % масс

| Полициклические ароматические соединения | Гетероциклы | Фенол | Вода |
|--|-------------|--------|---------|
| 20 - 35 | 5 - 10 | 5 - 30 | 10 - 25 |

Для исследований использовалась лабораторная электропечь, эксперименты проводили под вытяжкой, ввиду сильной токсичности образцов. В термостойкие колбы вносились образцы каменноугольной смолы, оставшейся после коксохимического производства предприятия АО «Шубарколь комир», массой по 200-210 г, а затем вводили катализатор – карбонат ванадия – массой 0,0001 г. Производился нагрев каждой колбы

с образцом до температуры около 25-35°C, а затем добавляли требуемые объемы насыщенного раствора формалина от 5 до 35 мл (согласно отношению фенола к формалину 2:1). При перманентном перемешивании смесь доводилась до кипения и держалась на печи при постоянной температуре примерно 100°C, с целью выпаривания всего количества воды из образца. Процесс связывания фенольных молекул в смоле приведен ниже.



Из схемы реакции видно, что в процессе взаимодействия фенола с формалином выделяется вода, которую также необходимо удалять из смолы. По этой причине, образец с формалином держится при высокой температуре в течение 1,5-2 часов. Это обеспечивает полноту протекания реакции и последую-

щее выпаривание воды как ненужного побочного продукта.

Полученные в ходе исследований образцы подвергались термическому воздействию для определения температуры его плавления и определению доли остаточного свободного фенола в смоле (по ГОСТ 11235-75).

Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 2.

После завершения опытов смола практически полностью потеряла характерный резкий фенольный запах и быстро твердела при нормальных условиях. Это свидетельствует

о переходе фенола из свободного вида в фенолформальдегидную смолу и бакелит, которые лишь улучшают качество исходных образцов. Примерное процентное содержание остаточного фенола в такой смоле составляет около 0,5%.

Таблица 2.

Результаты проведенных экспериментов по модификации каменноугольной смолы АО «Шубарколь комир»

| № опыта | Объём добавленного формалина, мл | Доля оставшегося фенола, % | Температура размягчения, °С |
|---------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1 | 5 | 27 | 35,4 |
| 2 | 10 | 22 | 39,9 |
| 3 | 15 | 16 | 43,5 |
| 4 | 20 | 10 | 47,5 |
| 5 | 25 | 5 | 51,3 |
| 6 | 30 | 2 | 55,7 |
| 7 | 35 | 0,5 | 61,2 |

Среди свойств полученной модифицированной смолы следует отметить [5]:

– механическую устойчивость и прочность;

– высокие электроизоляционные свойства;

– отличную растворимость в органических растворителях, что позволяет использовать ее для производства высококачественных лакокрасочных изделий;

– хорошие адгезионные показатели, благодаря которым можно повысить качество асфальтового покрытия современных дорог.

Данные свойства полученного материала подтвердились при проведении дальнейшей

переработки. Так, на основе модифицированной смолы был произведен лак высокого качества, являющийся аналогом кузбасслака. Для этого образец фенолформальдегидной смолы массой 150 г был нагрет в присутствии органических растворителей типа бутанола, о-ксилола и бутилацетата. Получившийся лак отличается высоким качеством, имеет высокую адгезию и водонепроницаемость, является хорошим антикоррозионным покрытием для металлических изделий санитарно-технического оборудования. Это делает его незаменимым компонентом в любой отрасли крупной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Справочник коксохимика. Под ред. А. К. Шелкова, т. 1-6. - М., 1964
2. Литвиненко М.С. Химические продукты коксования (Производство и использование). - Киев, 1974
3. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. - Харьков, 1962
4. Фенолформальдегидные смолы // Российский энциклопедический словарь / глав. ред. А. М. Прохоров. — М.: «Большая российская энциклопедия», 2000.
5. Пластики конструкционного назначения. (Реактопласты). Под ред. Е.Б. Тростянской. - М., 1974.

УДК 661.183.2, 620.181.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ СВИНЦА (II) И КАДМИЯ (II) НА УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

А.Х. НУРЫМГАЛИЕВ, А.Л. НЕПОЧАТОВ, Р.К. ЖАСЛАН, А.Б. АЛЪКЕНОВА
(г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

В настоящее время тяжелые металлы являются наиболее распространенными загрязнителями, которые содержатся в водных источниках, что создает большую проблему для окружающей среды и здоровья населения. Защита водных ресурсов от истощения и загрязнения, тем не менее, и их рационального использования для нужд народного хозяйства – одна из наиболее важных проблем, требующих безотлагательного решения.

Для обеспечения экологической безопасности, т.е. для уменьшения и предотвращения загрязнения водных бассейнов, следует проводить очистку сточных вод. Решение этой проблемы может быть достигнуто проведением очистных мероприятий с использованием различных сорбентов [1]. Анализ литературных данных по библиотечным базам <http://elibrary.ru>, <http://scopus.com> показал, что в настоящее время особо актуально использование водоочистке природными сорбентами на основе растительного сырья.

Экспериментальная часть

Целью данной работы являлось исследование сорбции ионов свинца (II) и кадмия (II) на углеродном древесном сорбенте, а также установление оптимальных условий в режиме статической адсорбции на границе раздел фаз «твердое-жидкое».

В качестве сорбента был использован углеродный сорбент древесной природы, сухие шишки сосны обыкновенной (лат. *Pinus sylvestris*) [2-4]. Сорбент активировали 10 М раствором ортофосфорной кислоты с последующей карбонизацией при температуре 600°C, продолжительность обработки 1 час, после чего сорбент промывался дистиллированной водой и сушился при 102-105 °C до постоянной массы.

Сорбцию по отношению к ионам металла проводили при статических условиях методике [3] в соответствии с 4-факторной 3-уровневой матрицей, в основу эксперимента был взят метод планирования эксперимента [5].

Исходная концентрация модельных растворов свинца и кадмия составила 25,50, 100 мг/л, pH среды варьировали в интервале 4-8, интервал температур составил от 298К до 318К, продолжительность сорбции 30, 45, 60 мин.

Обсуждение результатов

В результате изучения сорбции ионов кадмия(II) и свинца(II) были получены обобщенные уравнения Протодьяконова [5], описывающие влияние всех факторов (pH, продолжительность контакта сорбента с раствором, исходная концентрация ионов металлов, температура):

$$\alpha = \frac{(0.26pH^2 - 3.03pH + 63.64) \cdot (0.96C_{init} - 0.67) \cdot (-0.04T + 69.95) \cdot (-0.05\tau + 58.00)}{\bar{\alpha}^3} \quad (\text{для ионов Pb}^{2+}); \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{(0.82 \ln pH + 53.73) \cdot (0.014C_{init}^2 - 0.10C_{init} + 56.81) \cdot (-0.0015T^2 - 0.92T + 194.57) \cdot (0.96\tau - 0.77)}{\bar{\alpha}^3} \quad (\text{для ионов Cd}^{2+}). \quad (2)$$

Эти уравнения позволяют прогнозировать сорбционную емкость изучаемого сор-

бента по отношению к металлам при варьировании вышеуказанных факторов.

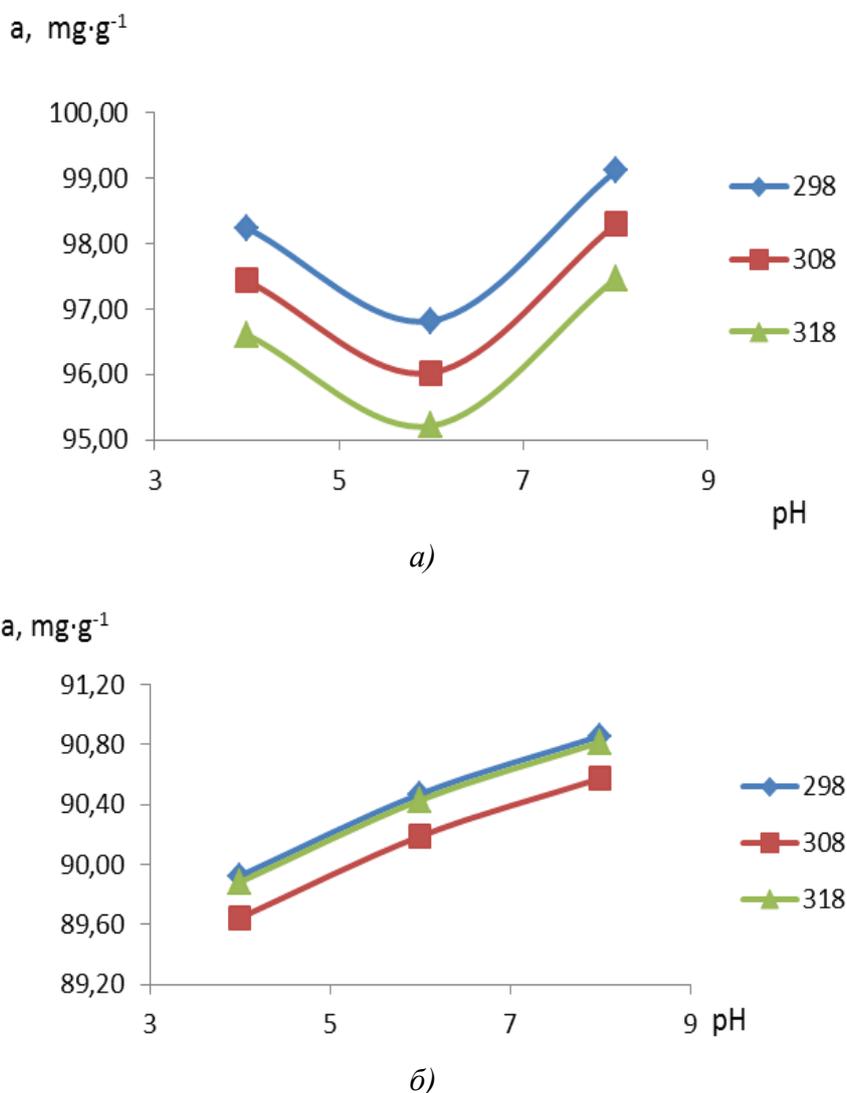
В результате расчетов было установлено, что в случае сорбции ионов свинца (II) самое минимальное значение степени очистки составляет 93,14% при условиях $pH = 4$, исходной концентрации сорбтива 25 мг/л, времени контакта 60 мин и температуре 298 К, тогда как максимум степени очистки (99,11%) от ионов свинца (II) наблюдается в процессе сорбционной очистки при следующих условиях: $pH = 8$, $T = 298$ К, $C_{исх} = 100$ мг/л, $\tau = 60$ мин.

Анализ экспериментальных данных, полученных по сорбции ионов кадмия (II) на

активных углях на основе модифицированной хвойной древесины, показал, что максимальная степень очистки (90,86%) достигается при проведении сорбционной очистки при $pH=8$, исходной концентрации сорбтива 100 мг/л, времени контакта 60 мин и температуре 298 К.

Сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам свинца(II) и кадмия(II) изучалась в зависимости от pH в статических условиях. Зависимость степени сорбции ионов свинца и кадмия от pH раствора приведена на рис. 1.

Зависимость степени очистки от pH



Сорбционная емкость сорбента по отношению к ионам свинца (II) (а) и кадмия (II) (б); начальная концентрация металла составляет 100 мг/л⁻¹

Рисунок 1.

Как видно из рис. 1, с уменьшением кислотности раствора в интервале pH=4÷9 сорбция ионов проходит через минимум, достигает минимума при значении pH равном ~6 и, затем, увеличивается. Наиболее оптимальным pH среды является 8. При pH≥8 свинец сорбируется в виде иона PbOH⁺. Такие ионы ввиду меньшего заряда и большего радиуса, а также меньшей степени гидратации легче вступают в электростатические взаимодействия и ионный обмен по сравнению с ионом Pb²⁺.

Тогда как для ионов кадмия(II) с повышением кислотности среды увеличивается сорбционная емкость сорбента. Относительно малая степень сорбции в более кислой среде (pH<5) вызвана, по-видимому, тем, что в этой области pH сорбент находится в протонированном состоянии и сорбция протекает в результате координационного взаимодействия с -P=O группами. Однако, этими группами также поглощаются протоны, за счет образования водородных связей -P=O ... H⁺, что приводит к вытеснению ионов свинца. В этом интервале кислотности водных растворов ионы кадмия находятся

в форме аквакомплексов ([Cd(H₂O)_n]²⁺). Таким образом, результаты свидетельствуют о том, слабо-щелочная среда pH 8 является самой благоприятной для протекания процесса сорбции.

Исходя из этого, все дальнейшие исследования проводились при оптимальном значении pH (pH=8).

Изотермы сорбции были перерассчитаны в изотермы уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме, а с их использованием были рассчитаны константы сорбции (K) при 298, 303 и 318 К. По величинам констант сорбции было рассчитано изменение энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а с их использованием рассчитаны изменения энтропии (ΔS):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln\left(\frac{K_i}{K_k}\right)}{T_i - T_k} \quad (3)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i \quad (4)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i} \quad (5)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Основные характеристики сорбции свинца (II) и кадмия (II), ионы на сорбенте получены на основе древесины хвойных пород

| Основные характеристики | Температура, К | Сорбция ионов | |
|-------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| Константы сорбции | 298 | 1,083 | 1,191 |
| | 308 | 1,091 | 1,192 |
| | 318 | 1,101 | 1,194 |
| -ΔG, кДж/моль | 298 | 0,19 | 0,43 |
| | 308 | 0,22 | 0,44 |
| | 318 | 0,25 | 0,47 |
| -ΔH, кДж/моль | | 0,63 | 0,09 |
| -ΔS, Дж/моль | 298 | 1,46 | 0,67 |
| | 308 | 1,33 | 0,60 |
| | 318 | 1,19 | 0,52 |

Анализ полученных данных результатов позволяет сделать вывод о том, что сорбция ионов свинца и кадмия на рассматриваемых сорбентах идет достаточно активно. Отрицательные значения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала свидетельствует

о самопроизвольном характере процесса сорбции. Полученные результаты позволяют считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбентов по отношению к тяжелым токсичным металлам достаточно высока, сле-

Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

довательно, позволяет извлекать из воды достаточно большие количества в широком диапазоне температур [6].

Далее был проведен расчет коэффициента распределения D при рН, соответствующей максимальной сорбции (таблица 2):

$$D = (C_{сорб} \cdot V_{p-p}) \cdot (m_{сорб} \cdot C_{ост}) \quad (6)$$

где $C_{сорб}$ – количество ионов металла в фазе сорбента (мг/л);

V_{p-p} – объем водной фазы (мл),

$m_{сорб}$ – навеска сорбента (г),

$C_{ост}$ – количество несорбированных ионов металла, оставшееся в растворе после сорбции.

Таблица 2.

Изменение распределения коэффициента D
(начальная концентрация ионов металлов 100 мг/л⁻¹)

| T, K | 298 | 308 | 318 |
|------------------|---------|---------|---------|
| Pb ²⁺ | 5584,82 | 2890,63 | 1925,53 |
| Cd ²⁺ | 496,85 | 480,45 | 494,36 |

Наибольшие коэффициенты распределения (>500) достигаются для ионов Pb²⁺. Полученные коэффициенты распределения свидетельствуют о том, что сорбент можно использовать для концентрирования свинца (II) из растворов в статических и динамических условиях.

Время установления сорбционного равновесия необходимо для характеристики и описания равновесных процессов, а величина изменения энтропии активации – для формирования активированного комплекса, для механизмов сорбции ионов свинца и кадмия на рассматриваемом сорбенте.

По результатам исследований были рассчитаны константы кинетики сорбции, S и $E_{акт}$ ионов свинца (II) и кадмия (II) на модифицированном сорбенте при температурах 298, 308 и 318 К:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_i} \quad (7)$$

где C_0 – исходная концентрация металла, мг/л,

C_i – концентрация ионов металла в момент времени τ ,

τ – время, с.

Таблица 3.

Термодинамические характеристики кинетики сорбции свинца (II) и кадмия (II) ионов

| Основные характеристики | Температура, К | Сорбция ионов | |
|---|----------------------------|------------------|------------------|
| | | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| Константы скорости $K \cdot 10^{-3}, c^{-1}$ температуры, К | 298 | 0,66 | 3,53 |
| | 308 | 0,86 | 4,33 |
| | 318 | 1,07 | 4,33 |
| $E_{акт}, кДж/моль$ | в диапазоне 298 К до 318 К | 18,65 | 8,20 |
| $-\Delta S, Дж/моль \cdot К$ | 298 | 74,24 | 95,20 |
| | 308 | 74,51 | 95,48 |
| | 318 | 74,77 | 95,74 |

По графикам Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » рассчитаны величины энергии сорбции ($E_{акт}$), а также с использованием уравнения Эйринга изменение энтропии образования сорбционных комплексов (S^\ddagger):

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (8)$$

где PZ_0 – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса;

$\Delta S^\#$ – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса

R – газовая постоянная;

T – температура, К.

Результаты расчетов констант кинетики сорбции, $E_{акт}$ и $S^\#$ ионов свинца(II) и кадмия(II) на модифицированном сорбенте приведены в таблице 3.

ВЫВОДЫ

Практически для всех изученных сорбционных процессов характерен достаточно крутой начальный участок изотерм кинетики сорбции. Как видно из результатов опытов, сорбция протекает достаточно быстро и заканчивается за 30 мин, это позволяет сделать вывод о том, что сорбат практически сорбируется на сорбенте.

Таким образом, результаты, приведенные в статье, однозначно свидетельствуют о высокой эффективности использования сорбента, созданного на основе хвойной древесины с последующей модификацией, для очистки сточных вод от тяжелых токсичных металлов, таких как свинец и кадмий, со степенью очистки до 99%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. - Л.: Химия, 1982. - 168 с.
2. Амерханова Ш.К., Прназарова Г., Дюсенбаева А., Жаслан Р.К. Исследование сорбционной способности шишек сосны обыкновенной по отношению к ионам свинца (II) и меди (II)// Химический журнал Казахстана.- 2012. - №38.-С. 196-198.
3. Амерханова Ш.К., Шәріпова З.М., Уәли А.С. және т.б. Қылқан жапырақ ағаш негізіндегі көміртекті сорбентті алу және оның қасиеттері// Вестник Карагандинского Университета. Сер. хим. – 2013.-1(69).-С. 21-23.
4. Амерханова Ш.К., Уәли А.С., Дюсенбаева А.К. и др. Получение и исследование свойств сорбентов на основе модифицированной хвойной древесины// Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докл. XXIII Российской молодежной науч. конф. (23-26 апреля 2013). -Екатеринбург, 2013.- С. 67-68.
5. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алматы: Наука, 1977. 37 с.
6. Шачнева Е.Ю., Алыков Н.М., Арчибасова Д.Е. Адсорбция кадмия из водных растворов на модифицированных сорбентах//техника и технология пищевых производств. 2012.-Т.4.- №4.-С. 171-175.

УДК 669.749

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРЕВА (КОКСОВАНИЯ) НА СТРУКТУРУ СПЕЦКОКСА

¹В.А. КИМ, ²Г.А. УЛЬЕВА, ¹С.Х. КУДАРИНОВ

(¹г. Караганда, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,

²г. Темиртау, Карагандинский государственный индустриальный университет)

Качественные характеристики спецкокса, получаемого из слабоспекающихся и неспекающихся углей, зависят от условий его получения, определяющимися скоростью нагрева (коксования) угля и конечной темпе-

ратурой коксования

При нагревании угля протекает сложная совокупность физико-химических взаимодействий, которую можно рассматривать как цепь параллельно-последовательных реакций,

сопровождаемых деструкцией угольного вещества и синтезом на этой основе новых соединений. При этом процессы деструкции и синтеза могут протекать стадийно и одновременно. Скорости этих реакций различны и зависят от скорости нагревания угольной загрузки и, в данном случае, соизмеримость скоростей деструкции и синтеза является критерием для разграничения механизмов формирования структуры спецкокса, реализуемых по различным схемам.

При низких скоростях коксования угля, то есть при нагреве угля со скоростью некоторого критического уровня, очевидно, что скорость реакции деструкции будет меньше скорости синтеза. По этой причине, вследствие естественной неравномерности прогресса частиц угля по его сечению в начальный момент коксования на поверхности образуется жесткий поверхностный каркас, через который постепенно диффундирует парогазовая смесь, выделяющаяся из глубоких слоев. Образующийся жесткий поверхностный каркас не позволяет угольной частице свободно вспучиваться. Кроме того, градиент температуры по сечению частиц угля обуславливает неравномерность усадочных явлений по толщине нагреваемого слоя, что может вызвать развитие сети трещин в коксуемом теле, которые в свою очередь будут препятствовать созданию внутри куска избыточного давления распирающего. В силу отмеченных причин образующийся спецкокк будет характеризоваться плотной структурой с низкой реакционной способностью и кусковатостью близкой к крупности исходного угля.

При высоких скоростях коксования угля скорость деструкции становится больше скорости синтеза и, вследствие этого, в процессе формирования структуры спецкокса участвует большое количество жидкой фазы. Важно отметить, что в данном случае зона пластичности угля расширяется в сторону высоких температур, а сама пластичность из-за роста количества жидкой фазы быстро увеличивается. В указанных условиях процесс коксования может сопровождаться образованием менее жесткого, деформируемого поверхностного каркаса на угольной час-

тице и возможностью вспучивания, вследствие создания внутри частицы высоких давлений парогазовой фазы. При этом образующийся твердый остаток будет отличаться пористой структурой. В результате частица угля увеличивается в объеме, а спецкокк обладает высокой реакционной способностью.

Таким образом, при получении специального вида кокса из слабоспекающихся и неспекающихся углей необходимо учитывать возможность заметного влияния скорости коксования угля на структуру и свойства спецкокса. При этом важной задачей является определение граничных значений скоростей нагрева угля, по которым можно судить о преимущественном развитии того или иного механизма формирования спецкокса.

С использованием длиннопламенного каменного угля марки Д шубаркольского разреза, характеризующегося нулевым уровнем толщины пластического слоя и низким содержанием золы, была проведена серия опытов в экспериментальной шахтной печи с целью получения спецкокса при различных скоростях нагрева. Крупность угля составляла 15÷20 мм, вес навески 140 г, конечная температура коксования 900°C, время выдержки при достижении заданной температуры коксования 5 мин. Диапазон изученных скоростей нагрева 2÷360°C/мин отнесен к температурному интервалу деструкции угольного вещества – 350÷550°C.

По результатам фрактографических исследований образцов спецкокса на сканирующем электронном микроскопе марки JSM-6390LV фирмы «JEOL» получены микроструктуры спецкокса. Для удобства анализа опытные данные разграничены по скоростям нагрева на группы: менее 10, 15÷30, 30÷60°C/мин и более.

Структура спецкокса, полученного при медленных скоростях нагрева (2,30÷6,75°C/мин), характеризуется наличием только трещин. Материал кокса плотный, наблюдаются ровные сколы, стенки тела кокса толстые и ровные на большой площади сечения. При скорости нагрева 6,75°C/мин в теле кокса начинают образовываться некоторые несплошности (пустоты), но не по всему сечению образца,

а только в отдельных местах (рис.1). Образующиеся поры характеризуются рваными краями, структура спецкокса в целом неоднородна.

До скорости нагрева $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$ наблюдаются неспекшиеся части угля, разделен-

ные трещинами, и лишь при более высоких скоростях коксования, например, $14,20 \div 18,73^\circ\text{C}/\text{мин}$ начинают исчезать границы между частицами угля, сохраняющиеся вплоть до скорости нагрева $22,60^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис.2).

Фрактографическая микроструктура спецкокса, $6,75^\circ\text{C}/\text{мин}$, 400x

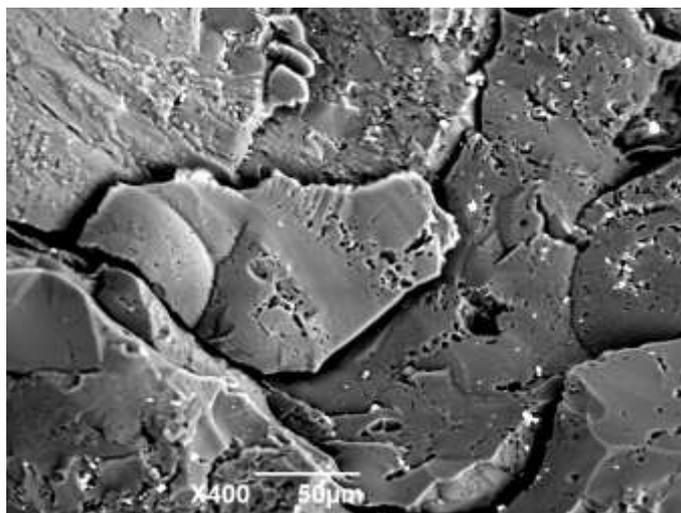


Рисунок 1.

Фрактографическая микроструктура спецкокса, $22,60^\circ\text{C}/\text{мин}$, 400x

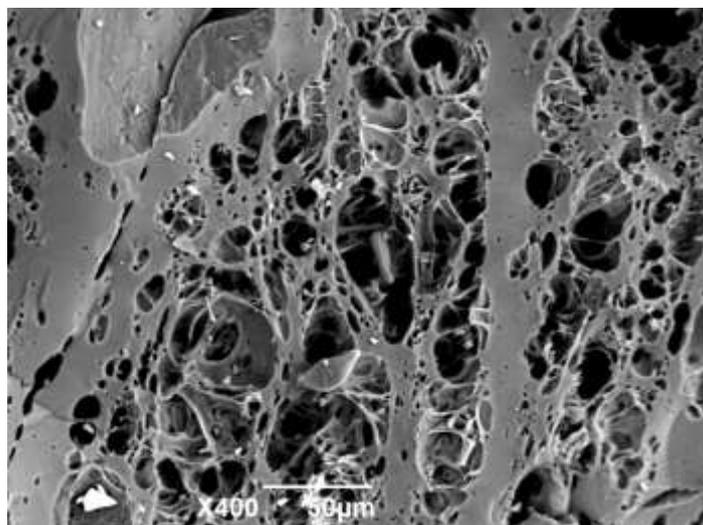


Рисунок 2.

Процесс порообразования начинает проявляться при скорости нагрева $18,73^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этом сам образец не меняет своих размеров, появляются незаполненные промежутки между зёрнами и поры характеризуют-

ся очень сложной формой и имеют ломаные края. Также в структуре кокса сохраняются межкусковые трещины, но уже в целом начинается проявление однородности структуры кокса.

Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Отмеченная закономерность хорошо прослеживается на рис.2, где заметным образом развивается процесс внутризернового порообразования с формированием пор округлой формы с сужающимися каналами.

При дальнейшем повышении скорости нагрева формируется развитая система пор с

заметным ростом однородности структуры (рис.3).

При больших скоростях нагрева $357^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ (рис.4) структура кокса характеризуется высокоразвитой системой пор. Форма пор становится округлой, стенки пор тонкие, ровные. В данном случае структура подобна однородной вспененной массе.

Фрактографическая микроструктура спецкокса, $66,20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 400x

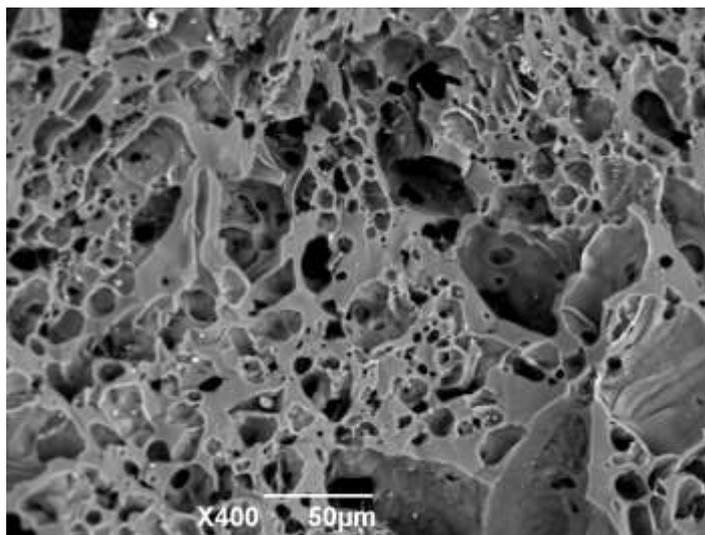


Рисунок 3.

Фрактографическая микроструктура спецкокса, $357,00^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, 400x

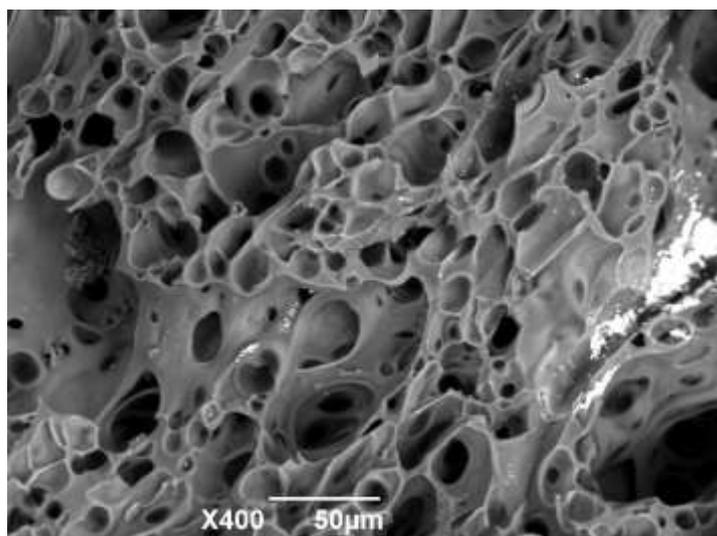


Рисунок 4.

На основе фрактографических данных были рассчитаны средний размер пор и толщина межпоровых стен (табл.1).

Как видно из табл.1, с повышением скорости нагрева увеличивается средний размер пор, а стенки пор утоняются.

Раздел 5. «Химические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

В табл.2 приведены данные о технических показателях спецкокса в зависимости от скорости нагрева.

Как видно по табл.2, с ростом скорости нагрева увеличиваются значения реакционной способности и скорости газификации.

Таким образом, из рассмотренных данных следует, что критической скоростью нагрева можно считать скорость нагрева приблизительно в 10°С/мин. Начиная с этой скорости формируется пористая структура спецкокса [1]. При этом развитие пористости свя-

зано с газопроницаемостью и вспучиваемостью пластической массы угля, зависящей от вязкости угля в пластическом состоянии и количества газов, выделяющихся в этот период. То есть в целом структура является однородной. Спецкокс представляет собой хорошо сплавленный материал с порами правильной формы и гладкими межпоровыми стенками. При больших скоростях нагрева спецкокс получается очень мелкопористым, тонкостенным и характеризуется системой сложных сообщающихся ориентированных пор.

Таблица 1.

Параметры микроструктуры спецкокса в зависимости от скорости нагрева

| Интервал скорости нагрева, °С/мин | Средний размер пор, мк | Толщина межпоровых стен, мк |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| до 10 | 12,63 | 10,87 |
| 15÷30 | 12,73 | 6,45 |
| 30÷60 | 14,29 | 5,00 |
| более 60 | 19,58 | 3,96 |

Таблица 2.

Данные о технических показателях спецкокса в зависимости от скорости нагрева

| Интервал скорости нагрева, °С/мин | Реакционная способность, см ³ /(г·с) | Реакционная способность по составу золы, CRI, % | Скорость газификации, г/мин | Йодовое число, % | Удельная поверхность по йодовому числу, м ² /г | Индекс вспучивания, % |
|-----------------------------------|---|---|-----------------------------|------------------|---|-----------------------|
| до 10 | 1,22 | 18,47 | 0,012 | 5,20 | 33,27 | 0,0077 |
| 15÷30 | 1,25 | 18,99 | 0,017 | 5,75 | 36,80 | 0,0056 |
| 30÷60 | 1,32 | 18,73 | 0,020 | 5,10 | 32,63 | 0,0069 |
| более 60 | 1,77 | 19,66 | 0,024 | 5,04 | 32,25 | 0,0119 |

Структурные характеристики спецкокса из кусковых углей определяют их восстановительные свойства для электротермических процессов. Показатели качества спецкокса, структурные характеристики и

фрактографические параметры подтверждают, что реакционная способность и восстановительная способность коксов зависят как от природы углей, так и условий коксования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент KZ №20902, кл. C10B 49/00, C10B 49/02, 2009.