

**КОМПЛЕКСНАЯ МИКРОСКОПИЯ  
ПЕРВИЧНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ВЕЩЕСТВ,  
НЕРАСТВОРИМЫХ В ХИНОЛИНЕ  
THE COMPREHENSIVE MICROSCOPY OF THE  
PRIMARY QUINOLINE INSOLUBLES**

© 2013 Чешко Ф.Ф., к.т.н. (ДП «УХИН»)  
Cheshko F.F., PhD in technical sciences  
(SE "UKHIN")

*Приведены результаты комплексных исследований первичных нерастворимых в хинолине веществ каменноугольной смолы с применением микроскопов различной конструкции. Показана высокая способность нерастворимых в хинолине частиц к агрегированию и к адсорбции на своей поверхности прочих компонентов группового состава смолы. Высказано предположение об одной из причин несовпадения данных различных источников о гранулометрическом составе первичной  $\alpha_1$ -фракции. Сделан вывод о принципиальной невозможности избирательного удаления нерастворимых в хинолине веществ из каменноугольной смолы.*

*The results are given for the complex studying of coal tar primary quinoline insolubles with a number of microscopes of various principles of operation. High trend is shown for the dispersed particles to form stabile aggregates and to adsorb other tar compounds on their surface. Suggestion is made about one of the reasons for discrepancies of data from different sources on the particle size distribution of the primary  $\alpha_1$ -fraction. The conclusion is made that the selective extraction of the quinoline insolubles from the coal tar is fundamentally impossible. The well-founded hypothesis is expressed of the technological practicability of the tar dispersed phase aggregates destruction for the quality upgrading of the tar-based products.*

Ключевые слова: каменноугольная смола, нерастворимые в хинолине вещества, дисперсная фаза, дисперсная среда, частицы, микроскопия, агрегация, поверхность.

Keywords: coal tar, quinoline insolubles, dispersed phase, dispersive medium, particles, microscopy, aggregation, surface.

\*\*\*\*\*

\*

Известно [1, 2], что каменноугольная смола (КУС) проявляет все свойства, характерные для дисперсных систем. Дисперсная фаза смолы в виде твердых, жидких и газообразных мелкодисперсных частиц распределена в дисперсионной среде, в роли которой выступает многокомпонентная смесь органических соединений и их надмолекулярных образований.

Химический состав каменноугольных смол и получаемых из них пеков весьма сложен, большинство входящих в него веществ не поддается идентификации методами химического анализа. Особенно это относится к наиболее высокомолекулярным составляющим смол и пеков. Поэтому в практике коксохимии и смежных отраслей принято характеризовать смолы и пеки так называемым групповым составом, характеризующим способность компонентов растворяться в различных органических растворителях (изооктан или петролейный эфир, толуол, хинолин).

Наиболее высокомолекулярной частью КУС и пеков является группа веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha_1$ -фракция). Она в свою очередь подразделяется на  $\alpha_1$ -фракцию (вещества, нерастворимые в хинолине) и  $\alpha_2$ -фракцию (вещества, растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле).  $\alpha_1$ -фракция каменноугольных пеков также подразделяется на две составляющие: первичные и вторичные нерастворимые в хинолине вещества. К первичной  $\alpha_1$ -фракции относятся дисперсные вещества, изначально присутствующие в смоле и полностью переходящие в пек при его производстве – зольные частицы угля, полукокса, кокса и печной кладки, уносимые коксовым газом из камеры коксования (т. наз.  $\alpha_1$ -унос, его содержание коррелирует с зольностью смолы и получаемого из нее пека), а также продукты парофазного пиролиза углеводородов в подсводовом пространстве коксовой печи. По массовой доле первичной  $\alpha_1$ -фракции КУС принято разделять на низкопиролизованнные ( $\leq 3\%$ ), средне-пиролизованнные (3-6%) и высокопиролизованнные ( $\geq 6\%$ ) [2].

Вторичная составляющая  $\alpha_1$ -фракции формируется в процессе переработки исходного («мягкого») пека и представляет собой наиболее высокомолекулярные продукты жидкофазного пиролиза углеводородов, входящих в состав пека [3, 4]. Различия условий образования составляющих веществ, нерастворимых в хинолине, предопределяют различия их свойств и влияния на показатели КУС и пеков. Так, первичная  $\alpha_1$ -фракция имеет наиболее конденсированную структуру и не проявляет пластических и вязущих свойств [2, 5].

Входящие в состав каменноугольных смол и пеков нерастворимые в хинолине вещества не являются инертными наполнителями. Они в значительной мере формируют свойства материала, как физико-химической системы. Неоднократно высказывались предположения о способности частиц  $\alpha_1$ -фракции адсорбировать на своей поверхности различные компоненты КУС и пеков и образовывать так называемые сложные структурные единицы (ССЕ) [6], являющиеся, по мнению ряда исследователей, основой дисперсного строения пеков независимо от способа их получения и природы исходного сырья [2, 7, 8]. Применительно к первичной

составляющей нерастворимых в хинолине веществ это отчасти подтверждается тем, что при осуществлении промышленной очистки КУС от  $\alpha_1$ -фракции, независимо от применяемого метода (отстойное либо фильтрационное центрифугирование, фильтрование под вакуумом или давлением) выделяемые осадки содержат значительные – до 50 % – количества прочих фракций группового состава КУС [9, 10].

Здесь следует отметить, что взаимодействие дисперсной фазы и дисперсионной среды определяется:

- общей поверхностью контакта среды и фазы, т.е. удельной поверхностью дисперсных частиц, которая, в свою очередь, является функцией их гранулометрического состава и пористости;
- химическими и физическими свойствами поверхности частиц – в частности, способностью к адсорбции компонентов дисперсионной среды.

Вторым, в частности, применительно к КУС определяется сама суть понятия «дисперсная фаза», в роли которой могут выступать собственно частицы либо упоминавшиеся ССЕ.

Исходя из вышеизложенного, основными факторами, влияющими на физико-химическое состояние КУС (и, как следствие – пека), как дисперсных систем, следует признать не только массовую долю нерастворимых в хинолине частиц, но также их крупность и характер поверхности. При этом представляется очевидным, что упомянутое состояние оказывает значительное влияние на свойства каменноугольной смолы и ее невякпяющего остатка, а также на процессы, протекающие при переработке этих материалов.

Что касается крупности частиц  $\alpha_1$ -фракции, то ее изучению посвящен целый ряд публикаций [11-15] и др. Однако приводящиеся в этих работах данные весьма противоречивы: интервалы колебаний размеров частиц составляют от 1-2 мкм [11] до 0-125 мкм [13]. Достаточно широкий диапазон результатов объясняется в первую очередь тем, что во всех случаях объектом изучения служила  $\alpha_1$ -фракция, тем или иным методом выделенная из исходной пробы. В основе методик подобного выделения лежат принципы фильтрования больших количеств смолы или пека (в т.ч. под давлением), центрифугирования или экстракции. Выделенные осадки имеют вид плотной слежавшейся массы (автор работы [11] употребляет термин «корж»). Полученный осадок подвергается диспергированию (иногда с применением ультразвука и др. разрушающих факторов), неоднократным промывкам растворителями (например, толуолом) и сушке. Это не может не привести к погрешностям при определении размеров частиц  $\alpha_1$ -фракции. При подобных методах подготовки исследуемого препарата могут образовываться неподдающиеся разделению при последующих промывках объединения слипшихся частиц (как это показано в работе [11]), и, с другой стороны, разрушаться присутствующие в смолах и переходящие в пеки агрегаты частиц, влияние которых на свойства этих материалов аналогичны влиянию индивидуальных частиц (например, при закупорке пор импрегнируемого материала и т.п.). Еще одним фактором, способным оказывать влияние на результат исследований, является неполное выделение из исследуемой КУС угольного и коксового шлама (т. наз. «фусов»), что, вероятно, и приводит к обнаружению в составе нерастворимых в хинолине веществ частиц  $\alpha_1$ -уноса крупностью до 60 мкм и более.

По мнению самих авторов полученные в результате применения подобных методик результаты не могут в полной мере давать представление об истинном размере частиц  $\alpha_1$ -фракции [12]. В этом плане более информативным представляется изучение нерастворимых в хинолине веществ по методикам, не предусматривающим извлечение частиц – например, изучение с помощью сканирующего микроскопа растворов смолы в хинолине [16, 17].

Что касается наблюдения поверхности частиц, то этому процессу присущи все перечисленные выше затруднения. Сверх того, исследования осложняются конструктивными особенностями микроскопов. Так, например, при использовании аппарата, работающего по принципу просвечивания пленки раствора (проходящий свет), как в работах [16, 17], частицы  $\alpha_1$ -фракции выглядят темными контрастными проекциями (тенями) на светлом фоне, что не дает возможности оценить ни их трехмерную форму, ни, тем более, структуру поверхности.

Оптические микроскопы, демонстрирующие объекты в отраженном свете, ориентированы, главным образом, на наблюдение шлифов и аншлифов спрессованных масс выделенных частиц, что также не дает возможности рассмотреть внешнюю естественную поверхность исследуемых частиц. Изучение на таких приборах объемных твердых (тем более – насыпных) образцов либо жидкостей (в объеме) возможно лишь при сравнительно небольших увеличениях и лишь с использованием специальных приемов.

Электронные микроскопы, напротив, характеризуются весьма значительной степенью увеличения, выделяют достаточно узкие поля наблюдения и, как следствие, суживают интервалы крупности поддающихся наблюдению частиц. Применение таких устройств в большей мере оправдано в тех странах, где для очистки смолы от воды и грубодисперсных шламов используются высокопроизводительные центрифуги, и поэтому крупность подавляющего большинства частиц первичной  $\alpha_1$ -фракции составляет 1-3 мкм и менее. В Украине подобные аппараты только начинают внедряться. До настоящего времени практически на всех коксохимических предприятиях очистка КУС производится в механизированных осветлителях, что обеспечивает удаление лишь наиболее грубодисперсной части фусов.

При сопоставлении результатов различных исследований следует также учитывать, что на свойства нерастворимых в хинолине частиц может оказывать влияние не только способ дешламации смолы, но и целый ряд иных технологических факторов (сырье и технологический режим коксования, конструкция коксовых печей, наличие либо отсутствие гидро- или паровинжекции и пр.).

На основании вышеизложенного, учитывая сложность состава дисперсионной среды и гранулометрии дисперсной фазы КУС, для составления визуального представления о характере поверхности и взаимодействия частиц первичной  $\alpha_1$ -фракции представляется целесообразным проведение исследований одной и той же смолы с использованием различных способов наблюдения. Иными словами, необходимо применение микроскопов

различного принципа действия и разных способов подготовки образца. В этом случае сопоставление и обобщение полученных изображений (с учетом способа их получения) даст возможность составить некоторые представления о свойствах нерастворимых в хинолине веществ и об их поведении в смоле.

Выполнение подобных исследований и было целью настоящей работы.

#### Характеристика исходной смолы

Наименование показателя	Единицы измерения	Значение
Плотность на безводную массу	кг/м <sup>3</sup>	1164
Массовая доля воды	%	3,0
Массовая доля $\alpha_1$ -фракции	%	1,6
Массовая доля $\alpha$ -фракции, %	%	4,2
Зольность, %	%	0,07
Выкипает при температуре, °С		
≤ 180	%	2,7
180-200	%	1,0
200-230	%	15,4
230-300	%	9,3
300-360	%	11,9
≥ 360	%	59,3

В качестве исходного материала для исследований была выбрана промышленная проба КУС низкой степени пиролизованности (ОАО «АКХЗ»), характеристика которой представлена в таблице. Низкопиролизованная КУС была выбрана исходя из того соображения, что смолы с таким низким уровнем плотности достаточно полно очищаются от шлама в производственных условиях и, следовательно, засорение исследуемой дисперсной фазы частицами фузов в этом случае наименьшее.

Для повышения концентрации первичных нерастворимых в хинолине веществ (что облегчает их выделение для исследования) эта смола была подвергнута дистилляции на лабораторной установке для разгонки смолы по методике, применяемой для сравнительных анализов различных смол [18] при условиях, исключающих образование вторичной  $\alpha_1$ -фракции [19].

Также был приготовлен раствор смолы в хинолине в соотношении 1:10.

Для дальнейших исследований были подготовлены следующие образцы:

1. Первичные нерастворимые в хинолине вещества, выделенные из раствора за счет улетучивания растворителя. Для получения этого препарата каплю раствора смолы в хинолине помещали между предметным и покровным стеклами и выдерживали длительное время при комнатной температуре. Вследствие улетучивания растворителя создаются условия для того, что некоторые частицы выталкиваются за пределы поверхности раствора [20]. В результате образуются видимые невооруженным глазом темные скопления частиц и сухие прозрачные пространства, содержащие лишь отдельные частицы  $\alpha_1$ -фракции.

2. Дисперсные частицы, выделенные из невыкипающего остатка КУС по аналитической методике определения массовой доли  $\alpha_1$ -фракции способом горячего фильтрования.

Полученные образцы изучались на микроскопах различных конструкций.

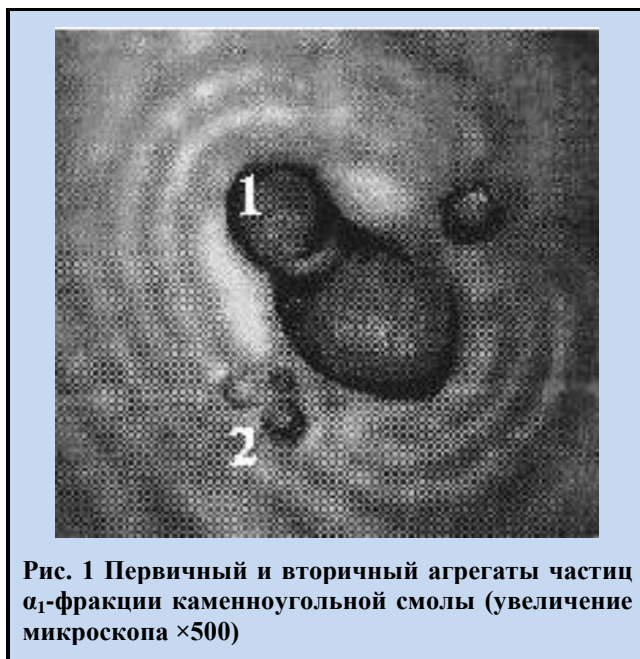
На микроскопе «Неофот» (отраженный свет) был изучен раствор смолы в хинолине, нанесенный на предметное стекло. Конструкция данного микроскопа такова, что образец размещается над объективом смоченной стороной вниз.

При наблюдении раствора была отмечена (см. рис. 1) способность частиц  $\alpha_1$ -фракции к агрегированию. Наблюдались две разновидности агрегатов:

- 1 – первичные, плотноупакованные (спекшиеся), вероятно, существовавшие в смоле до растворения;
- 2 – вторичные, образовавшиеся в растворе; частицы прилегают друг к другу менее плотно либо разделены пленкой раствора (на рис. 1 представлен первичный агрегат, являющийся частью вторичного).

Слой раствора КУС в хинолине (толщина около 40 мкм) между предметным и покровным стеклами наблюдали в микроскоп при освещении, которое создавалось лучом красного лазера, направленным под углом к плоскости образца\*.

\* Установка сконструирована к.т.н. Шмалько В.М.



**Рис. 1** Первичный и вторичный агрегаты частиц  $\alpha_1$ -фракции каменноугольной смолы (увеличение микроскопа  $\times 500$ )

Подобный способ освещения позволяет обнаруживать мельчайшие частицы за счет эффекта дифракции света. При этом наблюдаются не сами частицы, а яркие световые пятна на них. Применительно к данным исследованиям интерес представляла возможность наблюдения световых эффектов на поверхностных неоднородностях отдельных объектов. Подобное применение микроскопов с боковым освещением образца (например, для исследования микросколов) также известно [21, 22]. На основании изложенного представлялось, что комбинированное освещение, сочетающее элементы отраженного и бокового, а также создающее условия для дифракции на элементах рельефа частиц, позволит получить более полную информацию о дисперсной фазе, чем каждый из перечисленных видов освещения в отдельности.

Результаты наблюдения представлены на рис. 2. Яркие «звездчатые» пятна, вначале представлявшие частицами, при наращивании увеличения оказывались агрегатами более мелких частиц, как это видно на рис. 3. На обоих рисунках одна и та же частица помечена указательной стрелкой. На рис. 3 правее и ниже нее можно наблюдать еще два агрегата – либо более мелких частиц, находящиеся на стадии зарождения, либо расположенные на удалении от поверхности образца и потому хуже различимые.



**Рис. 2** Раствор КУС в хинолине, наблюдение в свете лазерного луча, направленного под углом к плоскости образца (увеличение микроскопа  $\times 400$ )



**Рис. 3 Раствор КУС в хинолине, наблюдение в свете лазерного луча, направленного под углом к плоскости образца (увеличение микроскопа  $\times 800$ )**

Характерно, что форма агрегатов приближается к шарообразной, которая, как известно, наиболее энергетически выгодна в подобных условиях.

Мелкие световые пятна, которыми испещрено все видимое поле, вероятно, являются световыми эффектами, вызванными наличием в растворе более мелких частиц коллоидной степени крупности, не обязательно относящихся к веществам, нерастворимым в хинолине (аналитические способы извлечения фракций группового состава недостаточно эффективны для разделения истинных и коллоидных растворов).



**Рис. 4 Частицы со слоистой поверхностью, выделенные из раствора смолы в хинолине без применения фильтрования и промывки (увеличение микроскопа  $\times 630$ )**

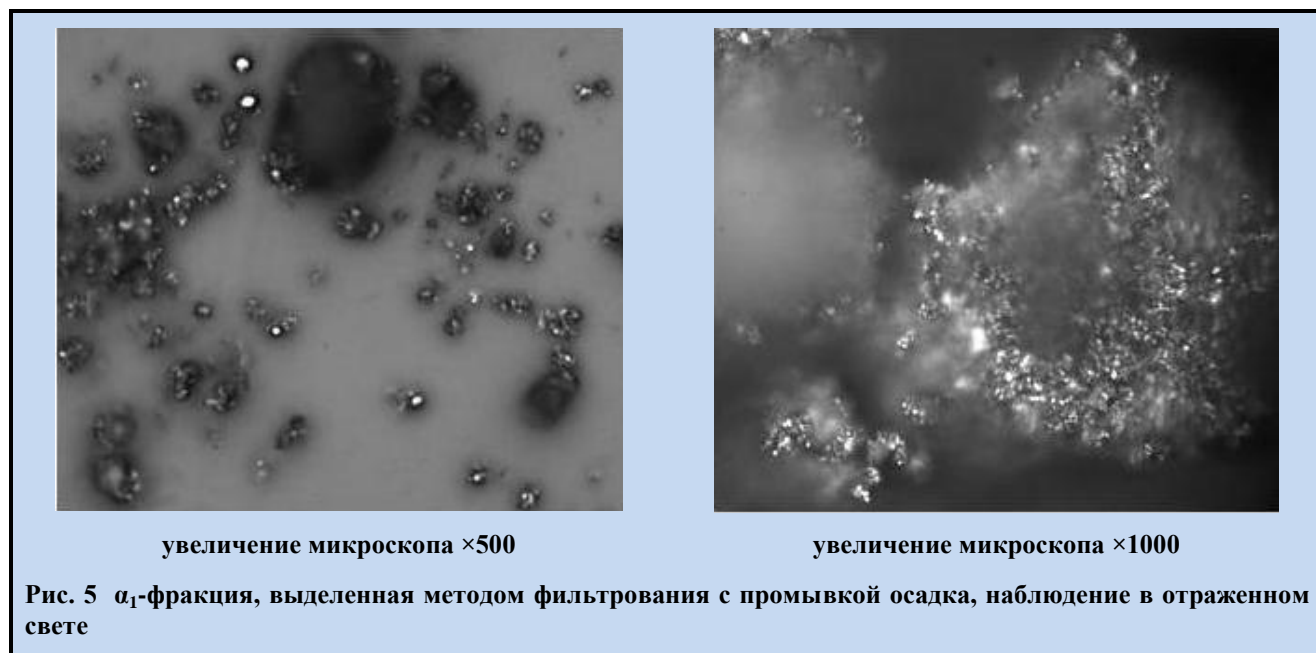
Частицы первичной  $\alpha_1$ -фракции, выделенные из раствора без применения фильтрования, наблюдали на том же микроскопе («Неофот») при фазо-контрастном освещении, которое помогает визуально оценивать рельеф поверхности объекта. Характерные изображения отдельных частиц представлены на рис. 4.

Слоистость поверхности частиц может объясняться следующим:

- частицы  $\alpha_1$ -фракции служат своего рода затравками процессов пиролиза парообразных углеводов в подводящем пространстве коксовой печи (в этом случае слои являются углеродистыми отложениями);
- слоистость частицам придают адсорбированные на их поверхности составляющие растворимых в хинолине фракций группового состава КУС.



Нерастворимые в хинолине вещества, выделенные методом фильтрования, наблюдали с помощью петрографического микроскопа (отраженный свет, образец располагается исследуемой поверхностью кверху). Промытый хинолином и толуолом и высушенный (сыпучий) осадок с фильтра располагали визуально-ровным слоем на плоской поверхности (рис. 5).



На фотографиях видна склонность исследуемых частиц к группированию. Объекты, представляющиеся наиболее крупными частицами, при наращивании увеличения оказывались агрегатами, либо частицами, поверхность которых покрыта существенно более мелкими объектами. Сходные результаты дало наблюдение  $\alpha_1$ -фракции, выделенной методом фильтрования с промывкой осадка, в свете лазерного луча, направленного под углом к плоскости образца (см. рис. 6). Частицы с выраженной слоистой поверхностью ни в том, ни в другом случаях обнаружены не были.

Тот же препарат наблюдали на сканирующем электронном микроскопе (отраженный свет). Наиболее характерные результаты наблюдений представлены на рис. 7. В том числе:

I – крупные (более 3 мкм) округлые частицы со слабовыраженной чешуйчатой структурой поверхности;

II – плотные агрегаты существенно меньших частиц (около 1 мкм и менее); частицы в агрегатах прилегают одна к другой весьма плотно, однако не слитно – это особенно хорошо заметно при наращивании увеличения микроскопа (рис. 7, 3);

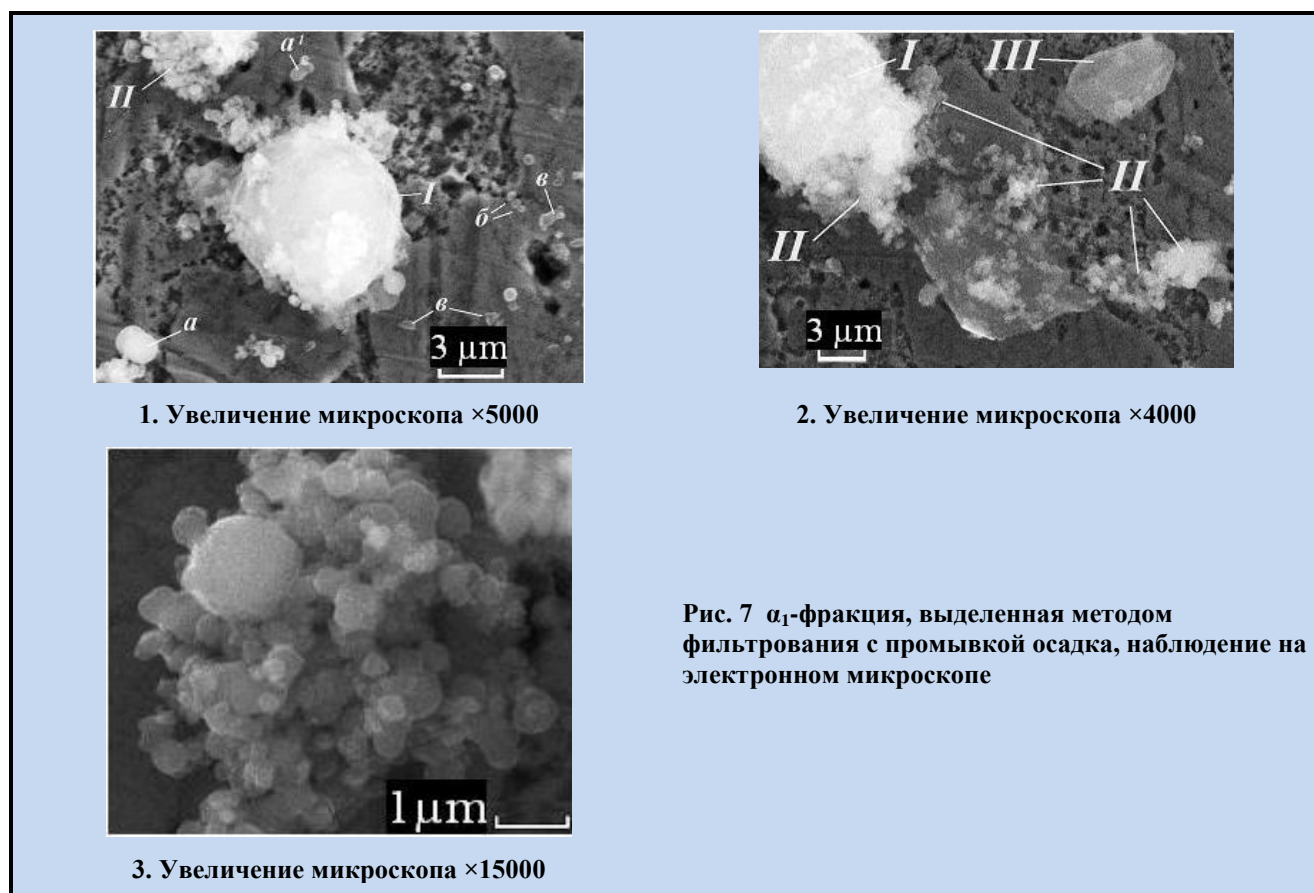
III – крупные частицы неправильной формы, также со слабовыраженной чешуйчатостью поверхности.

Кроме того, наблюдались мелкие частицы ( $\leq 2$  мкм), форма которых приближена к шарообразной. Некоторые из них объединены в плотные слитные агрегаты по 2-3 частицы, в которых абрисы отдельных частиц как бы перетекают друг в друга (например, отмеченные на рис. 7, 1, а). По своему виду такие агрегаты напоминают первичный агрегат, рис. 2. Другой тип небольших агрегатов характеризуется неслитным прилеганием частиц, как в III (например, отмеченные на рис. 7, 1, б); также были замечены комбинированные агрегаты (например, отмеченные на рис. 7, 1, а<sup>1</sup>) и частицы выражено-неправильной формы крупностью существенно меньше 3 мкм (например, отмеченные на рис. 7, 1, в).

Независимо от размера, частицы шарообразной формы, вероятно, являются продуктами парофазного пиролиза, а частицы неправильной формы –  $\alpha_1$ -уноса. Чешуйки на частицах I в ряде случаев удавалось идентифицировать как агрегированные на поверхности шарообразные частицы существенно меньше 1 мкм. Среди частиц, объединенных в агрегаты III, наиболее четко прослеживаются шарообразные частицы и двух- либо трехчленные агрегаты а.



Частицы с выраженной слоистой поверхностью и в этом случае не были обнаружены.



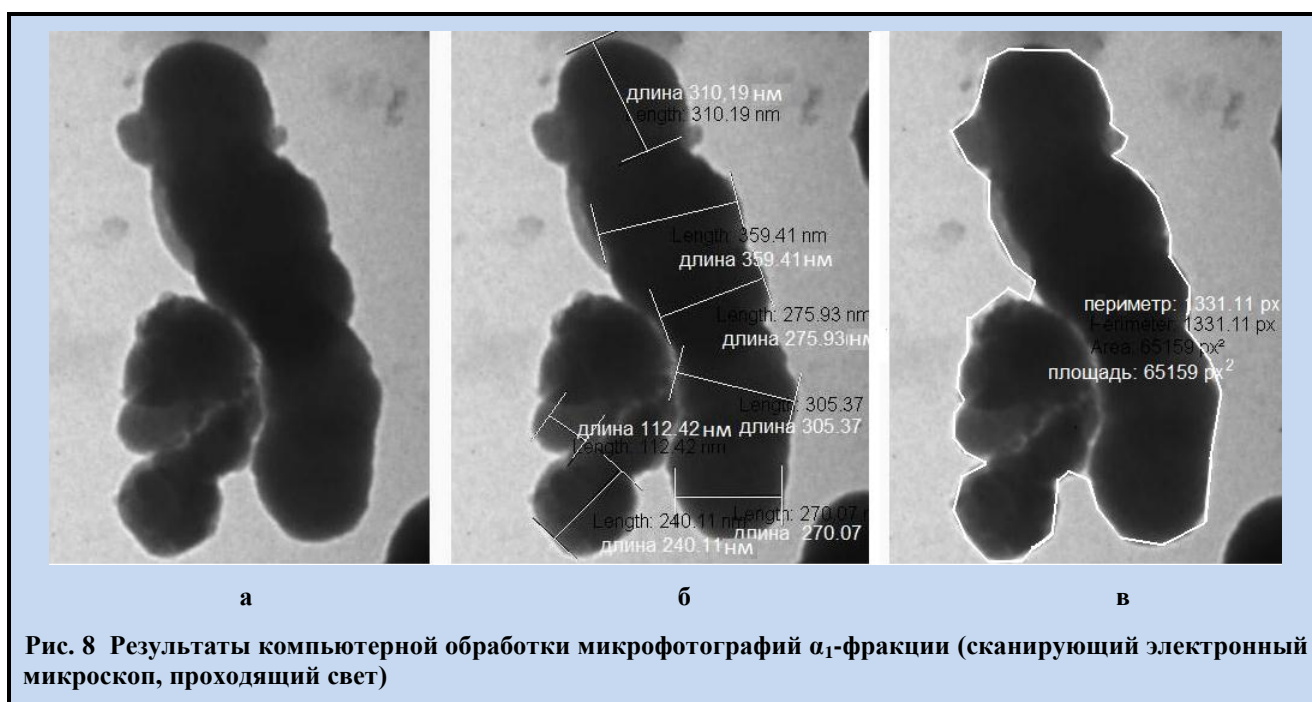
Результаты проведенных исследований не противоречат выводам ряда работ, представленных в библиографическом списке настоящей статьи (например, [11, 16, 17]) о том, что наибольшее количество частиц  $\alpha_1$ -фракции КУС имеет крупность  $\leq 3$  мкм. Причем эта преобладающая фракция гранулометрического состава представлена, главным образом, частицами правильной формы, являющимися, вероятней всего, продуктами парофазного пиролиза углеводородов в подсводовом пространстве коксовой камеры.

Исходя из условий подготовки соответствующего препарата и результатов последующих наблюдений можно сделать вывод, что слоистость поверхности частиц  $\alpha_1$ -фракции, представленных на рис. 4, является проявлением адсорбции на их поверхности прочих фракций группового состава, выделившихся из раствора в процессе улетучивания растворителя. Таким образом, данная методика позволяет выделить образования, наиболее приближающиеся к дисперсной фазе КУС в ее «естественном» состоянии.

Поверхность частиц, составляющих отфильтрованный и промытый растворителями осадок, полученный по методике определения массовой доли нерастворимых в хинолине веществ, не проявляет слоистой структуры. Вероятно, это связано с применением промывки толуолом и хинолином. В то же время «чешуйки», наблюдавшиеся на поверхности отфильтрованных крупных округлых частиц (рис. 7, 1, I), являются либо плотно агрегированными частицами существенно меньшей крупности (доли микрона), либо недоотмытыми растворимыми в хинолине веществами. Так или иначе, частицы, представленные на рис. 4 и рис. 7, 1, I, можно считать доказательством высокой поверхностной активности частиц  $\alpha_1$ -фракции по отношению к растворимой в хинолине части КУС (иными словами, по отношению к дисперсионной среде). В первую очередь это относится к частицам, форма которых приближается к шарообразной.

Также следует отметить заметную поверхностную активность упомянутых частиц по отношению друг к другу, а именно стремление к образованию агрегатов различной степени плотности, представленных практически на всех рисунках. Склонность нерастворимых в хинолине частиц к агрегированию проявляется как в растворе, так и в виде выделенного осадка.

В растворе агрегаты частиц приобретают почти идеально шарообразную форму (рис. 2 и 3). Если частицы (глобулы) дисперсной фазы в эмульсиях стремятся к форме шара за счет сил поверхностного натяжения, то в данном случае играет роль количество (а, следовательно, суммарная энергия) соударений с молекулами раствора, которое со стороны наиболее близкой соседней частицы меньше, чем с прочих. Это явление известно как одно из проявлений эффекта Бернулли [23].



**Рис. 8** Результаты компьютерной обработки микрофотографий  $\alpha_1$ -фракции (сканирующий электронный микроскоп, проходящий свет)

Стремление к агрегированию твердых частиц в жидкой среде снижается при увеличении следующих показателей:

- вязкость дисперсионной среды;
- масса частицы;
- поверхность контакта частицы со средой
- сила трения на границе раздела фаз.

Последние три показателя возрастают по мере роста адсорбированных слоев на поверхности частиц. В то же время, наличие таких слоев, по-видимому, увеличивает прочность контакта частиц в агрегате (за счет слипания).

Вязкость каменноугольной смолы выше, чем вязкость ее раствора в хинолине. Однако следует учитывать достаточно высокую (70-80 °С) температуру хранения и перекачки КУС в производственных условиях. Кроме того, концентрация высокомолекулярных соединений в смоле существенно больше, чем в исследованном растворе. Вследствие этого суммарная энергия соударений дисперсных частиц с молекулами дисперсионной среды в смоле также существенно выше, чем в растворе. Это позволяет предположить, что агрегирование частиц  $\alpha_1$ -фракции в КУС (особенно в низкопиролизованной смоле, характеризующейся сравнительно низкими значениями плотности и вязкости) также имеет место. Такое предположение подтверждается наличием в отфильтрованном по аналитической методике осадке значительного количества частиц, существенно меньших, чем 1 мкм, т.е. по крупности приближающихся к коллоидной степени дисперсности [24]. Для выделения подобных частиц требуются специальные методы [25], по своей эффективности превосходящие приемы, используемые в аналитических методиках определения массовой доли нерастворимых в хинолине веществ. Вероятно, при осуществлении подобных методик упомянутые частицы выделяются из смолы в виде агрегатов с



аналогичными либо более крупными частицами. Вероятно также, что нагревания в хинолине и последующих промывок недостаточно для полного растворения адсорбированных частицами веществ, наличие которых способствует прочности агрегатов.

Если частицы (возможно, с адсорбированными слоями, а возможно, находясь на стадии своего формирования) контактируют еще в подсводовом пространстве коксовой печи, происходит их спекание с образованием первичных агрегатов, наблюдавшихся в настоящих исследованиях в виде удлинённых частиц с характерными плавными «перетяжками» (рис. 1, рис. 7).

Наличие агрегатов, а именно – значительное отличие максимального и минимального размеров их видимых проекций – вероятно, является одной из причин отмеченной ранее противоречивости результатов определения разными исследователями гранулометрического состава  $\alpha_1$ -фракции. Особенно это касается исследований с применением автоматизированного распределения частиц по классам крупности. На рис. 8 приведены фотографии вторичного объединения двух первичных агрегатов (а) и результаты их обработки компьютерной программой в разных режимах (б и в).

Как видно из приведенных данных, программа в зависимости от режима настройки либо распознает «спянные» агрегаты как группу отдельных частиц, либо вторичный (нестойкий) агрегат – как единое целое.

Обращает на себя внимание склонность мелкодисперсных шарообразных частиц к образованию линейных первичных агрегатов (см. рис. 8, 9\*).



**Рис. 9** Линейные агрегаты частиц  $\alpha_1$ -фракции

Наличие подобных образований вызывает трудности с отнесением их к тому или иному классу крупности (допущение о близости формы частиц к шарообразной, которым руководствуется большинство исследователей, в данном случае не оправдано). Определение гранулометрического состава по принципу исчезновения частиц определенного размера при автоматическом уменьшении разрешающей способности микроскопа [16, 17] также чревато искажениями подлинной картины, т.к. ширина проекции частицы существенно меньше длины – вследствие этого частица определяется по своему минимальному размеру. В то же время, при наличии таких частиц, например, в пропиточном пеке, велика возможность закупорки ими пор пропитываемого материала (это в данном случае зависит от взаимной ориентации частиц и устьев пор), что снижает эффективность пропитки. При определении массовой доли нерастворимых в хинолине веществ методом горячего фильтрования выделение подобных частиц на фильтре также зависит от их ориентации по отношению к последнему. В любом случае, причины линейной агрегации шарообразных частиц  $\alpha_1$ -фракции вызывают интерес с точки зрения понимания процессов, протекающих при образовании и переработке КУС.

Следует еще добавить, что, судя по результатам наблюдений, преимущественной склонностью к агрегированию как на этой стадии, так и в растворе, обладают частицы округлой формы. Частицы выраженной неправильной формы –  $\alpha_1$ -унос – представляются менее склонными к образованию агрегатов.

#### **Выводы\***

1. Частицы  $\alpha_1$ -фракции каменноугольной смолы (особенно являющиеся продуктами парафазного пиролиза углеводородов в подсводовом пространстве коксовой камеры) обладают высокой склонностью к образованию устойчивых агрегатов и к адсорбции на своей поверхности прочих фракций группового состава КУС.

2. По всей видимости, даже аналитические методики, основанные на применении значительных избытков растворителей, не дают возможности разрушать агрегаты частиц. Таким образом, представления о негативных свойствах первичных веществ, нерастворимых в хинолине, составленные на основе аналитического применения подобных методик, следует относить не к собственно к дисперсным частицам, а к их агрегатам.

3. Поверхностная активность частиц  $\alpha_1$ -фракции позволяет сделать вывод о принципиальной невозможности ее избирательного удаления из КУС – особенно в промышленных условиях. При любых попытках удаления

\* Приведены в качестве примеров, выделены при других условиях.

\* Автор благодарит сотрудников УХИНа к.т.н. Шмалько В.М., Карчакову В.В. и Ачкасову Г.Г. за помощь в проведении настоящих исследований.

дисперсной фазы из КУС (даже при многократном разбавлении растворителями, что, конечно, невозможно в промышленных условиях) неизбежна потеря компонентов, ответственных за положительные свойства продукции – в первую очередь, каменноугольного электродного пека (выделение из КУС  $\alpha_1$ -фракции вместе с адсорбированными ею компонентами ухудшает такие его показатели, как выхода коксового остатка, массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле и пр.).

4. Исходя из всего вышеизложенного, логично предположить, что более перспективным, чем выделение  $\alpha_1$ -фракции, методом подготовки смолы к переработке послужило бы разрушение агрегатов дисперсной фазы. Это способствовало бы сохранению ценных потребительских свойств пека при ликвидации негативного влияния крупности ассоциированных дисперсных частиц, а также улучшению общей однородности КУС и электродного пека, как дисперсной системы. Этот прием целесообразно осуществлять непосредственно перед технологической стадией, приводящей к значительному возрастанию вязкости дисперсионной среды, что предотвратит или, во всяком случае, существенно затормозит реагрегацию частиц. Подобной технологической стадией является ректификация каменноугольной смолы, в процессе которой первичная  $\alpha_1$ -фракция полностью концентрируется в невыкипающем остатке (в пеке).

### Библиографический список

1. **Гоголева Т.Я.** Химия и технология переработки каменноугольной смолы / **Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков** – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
2. **Питюлин И.Н.** Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов / **Игорь Наркиссович Питюлин**. – Харьков: ИПЦ «Контраст», 2004. – 480 с.
3. **Мочалов В.В.** Свойства каменноугольных пеков, содержащих  $\alpha_1$ -фракцию разной структуры / **В.В. Мочалов, М.Г. Гайсаров, В.К. Попов [и др.]** // Кокс и химия. – 1985. – № 4. – С. 33-36.
4. **Сидоров О.Ф.** Разделение веществ, нерастворимых в хинолине / **О.Ф. Сидоров, В.К. Кондратьев** // Кокс и химия. – 1988. – № 3. – С. 25-29.
5. **Маришч Л.И.** Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии / **Л.И. Маришч, С.М. Жаботинская** // Кокс и химия. – 1986. – № 10. – С. 33-38.
6. **Сюняев З.И.** Нефтяные дисперсные системы / **З.И. Сюняев, Р.З. Сюняев, Р.З. Софиева** – М.: Химия, 1990. – 224 с.
7. **Мочалов В.В.** Особенности структуры электродных пеков / **Вадим Васильевич Мочалов** // Сырьевые материалы электродного производства. Сб. научн. тр. НИИГрафит, ГОСНИИЭП. – М.: НИИГрафит, 1986. – С. 5-19.
8. **Ковалев Е.Т.** Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / **Евгений Тихонович Ковалев**. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.
9. **Чешико Ф.Ф.** Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яновугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» / **Федір Федорович Чешико**. – Харків, 1997. – 24 с.
10. **Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Ковалева Е.Т.]**. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.
11. **Romovacek G.R.** Estimating the concentration of secondary quinoline insolubles / **George R. Romovacek** // Carbon. – 1986. – Vol. 24. – № 4. – P. 417-422.
12. **Бабенко Э.М.** Особенности состава каменноугольных пеков с различным содержанием нерастворимых в хинолине веществ / **Э.Э. Бабенко, В.М. Слепова, В.П. Балыкин** // Сырьевые материалы электродного производства. Сб. научн. тр. НИИГрафит, ГОСНИИЭП. – М.: НИИГрафит, 1986. – С. 81-90.
13. **Марков В.В.** О получении каменноугольной смолы с низким содержанием веществ, нерастворимых в хинолине / **В.В. Марков, В.М. Петропольская, Т.С. Батыева [и др.]** // Кокс и химия. – 1984. – № 8. – С. 31-36.
14. **Карпин Г.М.** Изучение  $\alpha_1$ -фракции каменноугольной смолы методом оптической микроскопии / **Г.М. Карпин, Т.М. Тесаловская, А.Н. Реиетко [и др.]** // Кокс и химия. – 1987. – № 5. – С. 32-34.
15. **Тесаловская Т.М.** Исследование свойств  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракции смол и пеков / **Т.М. Тесаловская, Г.М. Карпин, Е.И. Андрейков [и др.]** // Кокс и химия. – 1987. – № 10. – С. 32-36.
16. **Чешико Ф.Ф.** Методика оценки гранулометрического состава  $\alpha_1$ -фракции каменноугольной смолы / **Ф.Ф. Чешико, И.Н. Питюлин, А.И. Пырин [и др.]** // Углекимический журнал. – 1995. – № 1-2. – С. 53-56.
17. **Питюлин И.Н.** Гранулометрический состав  $\alpha_1$ -фракции каменноугольных смол / **И.Н. Питюлин, А.И. Вирозуб, А.И. Пырин [и др.]** // Углекимический журнал. – 1995. – № 3-4. – С. 40-44.
18. **Глузман Л.Д.** Лабораторный контроль коксохимического производства / **Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман** – М.: Металлургия, 1968. – 472 с.
19. **Скрипченко Н.П.** О возможности производства пропиточного пека без стадии очистки каменноугольной смолы / **Н.П. Скрипченко, Ф.Ф. Чешико, Л.П. Банников, М.И. Рудкевич** // Углекимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 55-59.
20. **Cheshko F.** Microscopic Study of the Coal Tar Carbonaceous Dispersed Phase / **Fedir Cheshko** // Chemistry & Chemical Technology. – 2011. – 5(3). – 355-362.
21. **Коузов П.А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов / **Петр Аркадьевич Коузов**. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.
22. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://bse.sci-lib.com/article114018.html>.
23. **Михайловский В.Н.** Броуновское движение не взаимодействующих непосредственно между собою частиц в неразбавленных суспензиях. Изотропный случай / **В.Н. Михайловский** // Коллоидный журнал. – 1993. – Т. 55. – № 6. – С. 124-130.

24. **Фридрихсберг Д.А.** Курс коллоидной химии / **Дмитрий Александрович Фридрихсберг.** – Ленинград: Химия, 1984. – 368 с.

25. **Малиновская Т.А.** Разделение суспензий в промышленности органического синтеза / **Татьяна Андриановна Малиновская.** – М.: Химия, 1971. – 318 с.

*Рукопись поступила в редакцию 10.04.2013*