

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПЕКАЕМОСТИ И
СПЕКАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕЙ ДЛЯ
ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПЕКОВ**

© 2013 Шмалько В.М., к.т.н. (ГП «УХИН»)

Shmalko V.M., PhD in technical sciences
(SE "UKHIN")

**ABOUT THE POSSIBILITY OF USING OF THE
METHOD FOR DETERMINING OF COALS
CAKING AND CAKING ABILITY TO ASSESS THE
QUALITY OF PITCHES**

Проведен анализ возможности использования известного метода определения спекаемости и спекающей способности углей для оценки качества пеков. Показано, что спекаемость по известному методу для пеков является прочностью пекового полукокса, полностью перешедшего в межфазные слои. Спекающая способность по этому методу также применима для пека и отражает его способность запекать инертные наполнители. Метод может быть использован для оценки качества пека, как связующего по отношению к выбранному (эталонному) наполнителю, а также для оценки активности наполнителей по отношению к выбранному (эталонному) пеку. Кроме того, предполагается, что использование обсуждаемого метода для пеков, позволит определять оптимальные соотношения пека и наполнителя. Высказано мнение о том, что условия проведения экспериментов по определению спекаемости и спекающей способности потребуют уточнения при использовании метода для пеков.

The analysis of the possibility of using of the method for determining caking and caking ability was carried to assess the quality of pitches. It is shown that the caking index for the coal tar pitches is the strength of the pitch semi-coke, which passed completely into interfacial layers. Caking ability by this method is also applicable to the coal tar pitch and reflects its ability to adhesive contact with fillers. The method can be used to assess the quality of the coal tar pitch as a binder with respect to a selected (as reference) a filler, and for assessing the activity of fillers with respect to a selected (as reference) coal tar pitch. In addition, it is expected that the use this method for pitches will determine the optimal ratio of the pitch and the filler. Expected, that the conditions of the experiments will require detalisation when using the this method for coal tar pitches.

Ключевые слова: спекаемость, спекающая способность, уголь, пек, межфазный слой.
Keywords: caking, caking ability, coal, coal tar pitch, fractal, interphase layer.

*

Одним из наиболее информативных методов определения спекаемости и спекающей способности углей и шихт является метод, разработанный в институте УХИН [1-3]. Показателем спекаемости углей по этому методу является оценка прочности спекшегося кускового остатка. Поскольку процесс спекания завершается образованием полукокса, то именно прочность полукокса является объективной характеристикой спекаемости углей и шихт.

Мерой спекающей способности является прочность контакта матрицы полукокса с наполнителем.

Показатели спекаемости и спекающей способности углей и шихт вычисляются по кривой динамики изменения прочности спекшихся композиций углей и/или шихт с эталонным наполнителем (антрацитом), взятых в различных соотношениях.

В общем виде можно говорить об определении прочностных характеристик ряда углерод-углеродных композиций «связующее-наполнитель». В таком случае определение спекаемости углей является частным случаем. Как нам представляется, вполне правомерно использование разработанного метода для определения прочностных характеристик спекаемости и спекающей способности любых других углерод-углеродных композиций. При этом в случае использования эталонного наполнителя можно оценивать качество связующего, а при использовании эталонного связующего – активность наполнителя.

Цель настоящей работы – рассмотреть возможности применения этого метода к системам пек-наполнитель.

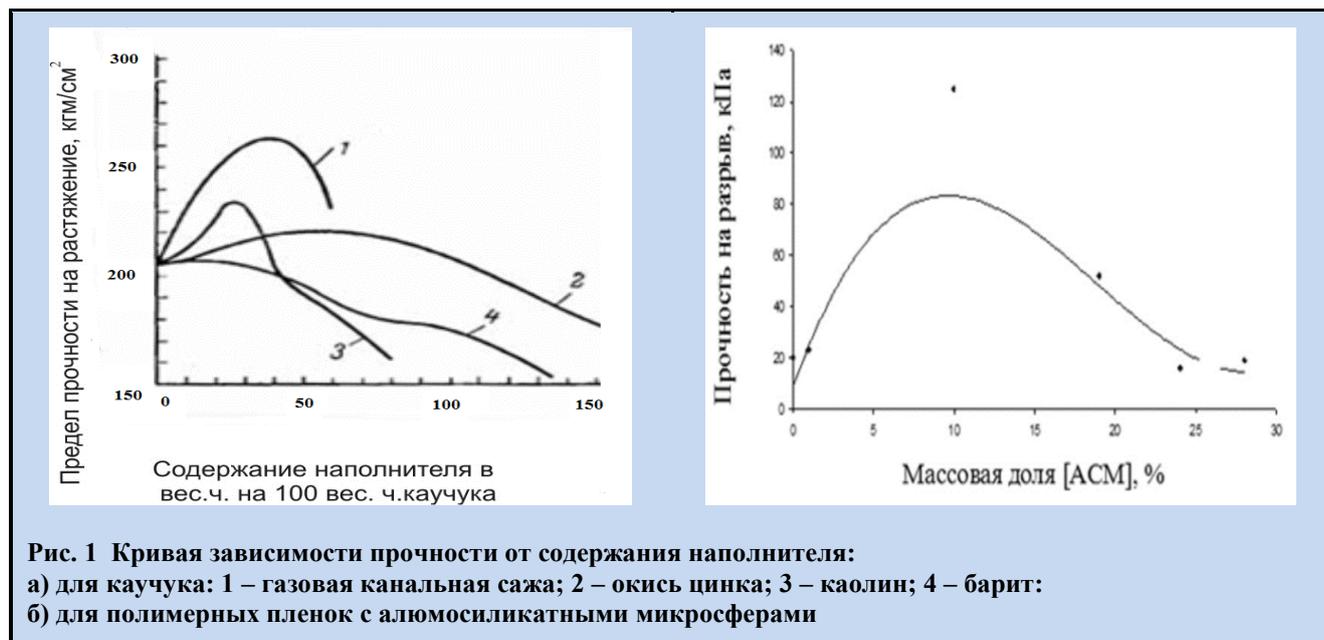
Для этого рассмотрим сущность метода УХИНа.

За основу разработки авторы приняли гипотезу, согласно которой полукокс (кокс) является углеродным композиционным материалом, матрицу которого представляют спекшиеся вещества органической массы углей, прошедшие пластическое состояние. Наполнителем, дискретно распределенным в непрерывной матрице, являются вещества, не переходящие в пластическое состояние, минеральные компоненты и углерод в упорядоченной (микрористаллитной) форме, образовавшийся в процессе спекания углей, а в случаях использования несспекающихся добавок – частицы наполнителя.

По аналогии с наполненными пластиками (дискретное распределение наполнителя в непрерывной матрице) и полимерными композитами (непрерывная структура наполнителя, создающего каркас в непрерывной

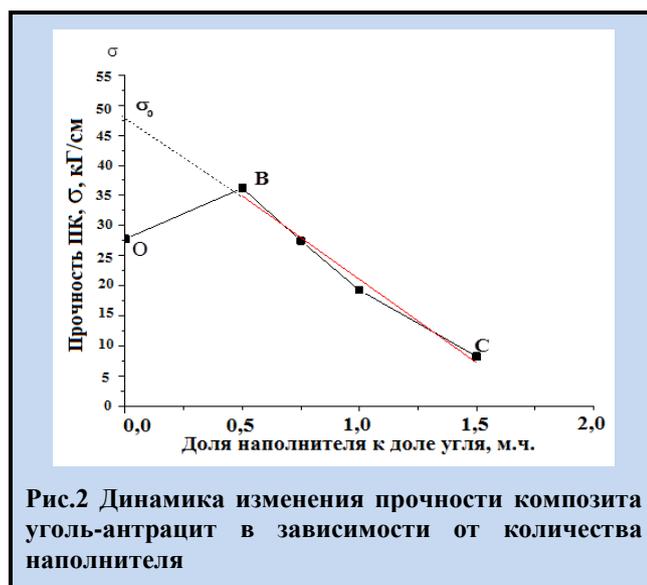
матрице) спекающиеся углерод-углеродные композиты являются гетерогенными системами. Они имеют границу фаз и межфазный слой (МФС), представляющий, как и в случае наполненных полимеров, на границе раздела фаз упорядоченные ориентированные структуры (слои). В случае спекания углей с наполнителями МФС представляет собой, возможно, надмолекулярные образования веществ матрицы – полукокка. Таким образом, в зоне контакта меняется структура матрицы. Эта модель с некоторыми изменениями, как нам представляется, вполне приемлема и для Толщина МФС может колебаться в широких пределах в зависимости от активности взаимодействия матрица-наполнитель. Поверхность наполнителя может катализировать или замедлять процесс отверждения связующего, образующего материал матрицы, и, таким образом, влиять на формирование структуры МФС. Таким образом, можно утверждать, что инертных наполнителей нет. пековых композитов.

Испытания материалов на прочность в зависимости от содержания наполнителей проводятся материаловедами для многих композитов. Практически, график этой зависимости универсален: для многих материалов – это экстремальная кривая, примеры из работ [4, 5] приведены на рис. 1.



Нет оснований считать, что проведение аналогичных испытаний для пека с наполнителями будет принципиально отличаться.

На рис. 2 приведена кривая, построенная по данным испытаний композитов угля с антрацитом [4].



Трактовка результатов испытаний по методу УХИНа для оценки спекаемости и спекающей способности углей основана на аналогии с интерпретацией кривых, отображающих динамику изменения прочности в зависимости от количества добавляемого наполнителя [6] для полимерных композитов. Основное отличие – это представление спекающихся углей как «связующих», а эталонного антрацита – как «наполнителя».

Рассмотрим трактовку результатов оценки спекаемости и спекающей способности углей по методу УХИНа в применении к пековым композициям с наполнителями.

Кривая ОВС (рис. 2) имеет характерные точки и участки.

Точка О соответствует прочности спекания угля без наполнителя.

Прочность спекания пека без наполнителя, вероятно, не является информативным показателем, так как полученный без наполнителя продукт представляет собой, по сути, углеродную пену – высокопористый материал с неупорядоченным распределением пор. Точность определения предельной прочности такого пористого материала может быть неудовлетворительной. Пory также представляют собой наполнитель, но уменьшающий прочность образца.

Для оценки спекаемости углей прочность спекания определяют для образцов полукокса, полученных при температуре 600 °С. Такой уровень температуры подготовки образцов для механических испытаний выбран, поскольку при ней на прочность образца не влияют усадочные напряжения, возникающие при более высокой температуре [3, 4].

Представляется, что температура подготовки образцов для испытания прочности спекания пековых композиций должна быть выбрана экспериментально в пределах от 400 до 600 °С, а критерием выбора может служить точность измерений.

Участок ОВ для полукокса из угля с наполнителем отражает увеличение прочности спекшихся образцов за счет перехода в МФС материала матрицы – спекшейся угольной пластической массы (УПМ).

Предположительно, подобный участок будет наблюдаться и при спекании пеков с наполнителем. Однако следует ожидать, что повышение прочности пекового композита наступит при подавлении пористости и переходе материала матрицы в межфазные слои.

Точка В является критической и соответствует прочности композита с оптимальным соотношением в системе «матрица-наполнитель». В точке В весь материал матрицы находится в межфазном слое.

Такая точка будет и на кривой зависимости прочности пековых композиций от количества наполнителя. Предположительно эта точка будет значительно, по сравнению с углями, смещена вправо по оси абсцисс как при оценке спекаемости пека, так и при оценке активности наполнителей. Это смещение обусловлено большей спекающей способностью пека по сравнению с УПМ.

Последующий участок кривой ВС описывает падение прочности композиции в условиях дефицита материала матрицы, и, возможно, агрегации частиц наполнителя без образования адгезионного контакта. Наклон ниспадающей ветви кривой ОВС, как для углей, так и для пековых композиций, будет меняться в зависимости качества пека и/или активности наполнителя.

Ниспадающий участок кривой ОВС можно аппроксимировать линейной функцией типа

$$\sigma = \sigma_0 - ax \quad (1),$$

где σ – прочность композита; x – показатель пропорциональный площади адгезионного взаимодействия наполнителя с матрицей (содержание наполнителя, соотношение долей наполнителя и связующего и т.п.).

Экстраполяция ниспадающего участка кривой на ось прочности дает величину σ_0 , которая соответствует прочности МФС, т.е. отражает когезионную прочность материала матрицы, структурированного в межфазном слое.

На наш взгляд, эта характеристика есть оценка спекаемости материала (угля, пека).

Тангенс угла наклона ниспадающего участка кривой ОВС, аппроксимированного прямой, отражает адгезионное взаимодействие материала матрицы с поверхностью наполнителя. Таким образом, при оценке пека по отношению к эталонному наполнителю, эта характеристика является спекающей способностью пека.

При использовании эталонного пека, наклон ниспадающего участка будет отражать активность наполнителя, т.е., способность его устанавливать адгезионный контакт и формировать МФС той или иной прочности.

Вероятно, можно заменить термины «спекаемость-спекающая способность» терминами «когезионная прочность – адгезионная прочность». Но это предположение требует строгих экспериментальных доказательств.

Размер частиц существенно влияет на прочностные свойства углерод-углеродного композита. Чем меньше размер частиц наполнителя D , тем выше его удельная поверхность S_u .

Как известно [7], величины S_u и D связаны между собой в силу чисто геометрических соображений соотношением:

$$S_u = 6/\rho D \quad (2),$$

где ρ – плотность материала наполнителя.

Основным фактором упрочнения композиции является не размер частиц наполнителя сам по себе, а их удельная поверхность. И, как следует из представлений о структурировании матрицы в МФС, от доли вещества матрицы, находящегося в МФС вокруг частиц наполнителя – от адгезионного взаимодействия наполнитель-связующее.

Считается, что адгезия полимеров к твердым поверхностям определяет свойства любых наполненных композиций. Их прочностные и другие свойства определяются уровнем адгезии на межфазных границах наполнитель-связующее [8]. Несмотря на то, что пока ни одна из существующих теорий не дает возможности рассчитать энергию адгезионного взаимодействия и прочность адгезионного взаимодействия, показано, что основным фактором, влияющим на уровень адгезионного взаимодействия является структура МФС [8].

МФС является переходной областью от поверхности наполнителя к объему матрицы. Современные представления в области физики и химии поверхности основаны на том, что универсальным информатором структурного состояния вещества при переходе от поверхности к объему является его фрактальная

размерность. Топологическая размерность d объема равна 3, а поверхности – 2. Переход от объема к поверхности характеризуют размерностью $d_f^{МФС}$.

В работе [9] развита концепция фундаментальных свойств поверхностных переходов от $d = 3$ к $d = 2$, в соответствии с которой, по мере понижения значений размерности заполнения веществом трехмерного пространства при переходе из объемной части материального объекта на его поверхность, высвобождается поверхностная энергия конденсированной фазы. Величина этой поверхностной энергии определяется разностью

$$d - d_f^{МФС} \quad 2 \leq d_f^{МФС} \leq 3 \quad (3),$$

где $d = 3$ [6].

Концепция фрактальной структуры МФС развивается в работе [10].

Термин «фрактал» введен [Б.Мандельбротом](#) и по его собственному определению фрактал – структура, состоящая из частей, подобных целому [11]. Элементами фрактальных структур являются кластеры – скопления (объединения) нескольких однородных элементов, которые могут рассматриваться как самостоятельные единицы, обладающие определенными свойствами [10,11].



Рис. 3 Компьютерная модель фрактального кластера [14]

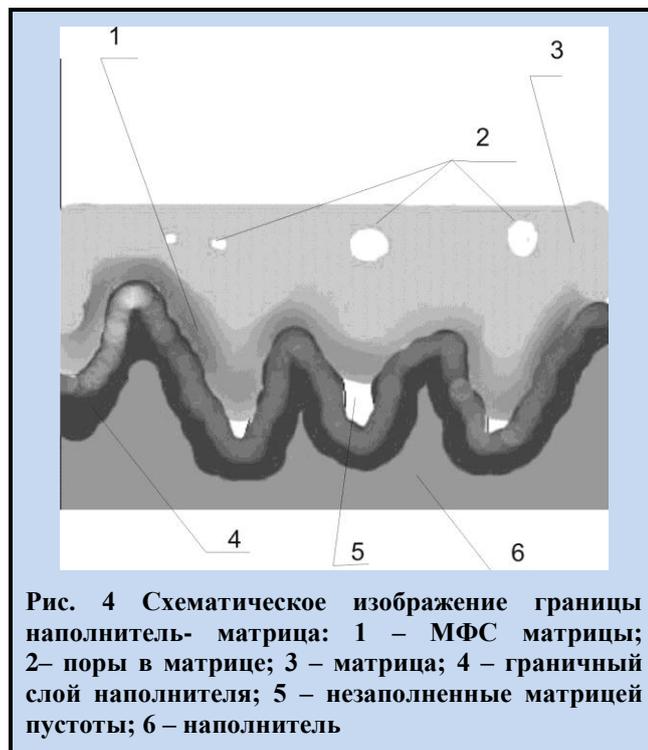
Концепция фракталов и кластеров широко используется для описания структуры конденсированных [12] и аморфных сред, в частности, аморфных полимеров [13] и нефтяных пеков [14, 15]. Представляется, что концепцию фракталов и кластеров можно использовать для каменноугольных пеков и, в частности, для описания структуры их МФС.

Характерные признаки фрактальных структур – самоподобие, масштабная инвариантность и структурная иерархия [16]. Важным свойством фрактальных структур является их иерархичность, т.е. способность повторяться в разных масштабах.

На рис.3 приведен пример компьютерной модели фрактальной структуры [14]. Обращает на себя внимание падение плотности фрактала ρ от центра к периферии.

$$\rho(r) = \frac{\text{const}}{r^\alpha} \quad (4).$$

Поскольку плотность фрактального кластера снижается от центра к периферии, для него, фактически, не существует поверхности раздела с окружающей средой. Структура фрактала плавно перетекает в структуру окружающей среды, что говорит о том, что не может быть резкой границы для межфазных слоев. И, кроме того, понятно, что МФС по определению пористая структура, пористость которой растет от ядра к периферии.



Считается, что в случае фрактального строения для критического зародыша новой фазы не существует и энергетического барьера для его образования [14].

Принимая представления о фрактальной природе структуры МФС пековых композитов, необходимо рассмотреть и геометрию поверхности углеродного наполнителя, т.к. она играет важную роль в образовании МФС.

Современная геометрическая модель описывает поверхность твердого тела также как фрактальную структуру [17]. Для большинства дисперсных частиц углеродных наполнителей характерна фрактальная структура поверхности с дробной размерностью d_n и повторяемостью в различных масштабах. В реальной ситуации фрактальная размерность поверхности наполнителя варьируется в довольно широких пределах: 1,97-2,97 [18]. Это означает высокую шероховатость и энергетическую неоднородность поверхности наполнителя. Как следствие, на поверхности наполнителя существуют активные области, которые могут быть центрами образования областей локального упорядочения материала пековой матрицы – кластеров будущих фракталов МФС. Учитывая рыхлость периферийной части фракталов, четкую границу МФС от матрицы установить нельзя.

Несмотря на условность границы МФС, существуют методы определения толщины межфазных слоев [19]. При этом МФС представляет собой результат взаимо-проникновения и взаимодействия действия двух фракталов – матрицы и поверхности наполнителя.

На рис. 4 схематически показана граница шероховатой поверхности наполнителя и межфазного слоя матрицы.

При определении спекаемости и спекающей способности углей в качестве эталонного наполнителя используется антрацит [1-3]. Представляется, что антрацит может быть использован и для оценки качества пеков. Форма частиц антрацита достаточно сильно отличаются от сферической. Они имеют по классификации [20] столбчатую форму с соотношением длины к ширине 1,65. Поэтому при описании взаимодействий на границе частиц антрацита и МФС пековой матрицы лучше использовать кубические или столбчатые модели частиц.

Метод УХИНа позволяет производить относительную оценку взаимодействия конкретного пека с конкретным наполнителем без использования эталонного наполнителя. При этом будет получена оценка и активности наполнителя и качества пека как связующего.

Использование эталонного наполнителя дает оценку пеку, а использование пека как эталона – оценку активности наполнителя.

В качестве эталонного наполнителя, представляется, может использоваться пековый кокс. Форма его частиц еще сильнее отличается от сферической, поскольку в его структуре достаточно анизотропных частиц удлинённой формы.

Конкретные условия эксперимента – температура подготовки образцов для механических испытаний, размер частиц наполнителя, соотношение пека и наполнителя в исходной смеси, должны быть выбраны опытным путем.

Проведенный анализ возможности применения метода УХИНа для определения спекаемости и спекающей способности углей показывает, что этот метод может быть рекомендован для оценки взаимодействия пеков с наполнителями. Причем, в этом случае возможности метода могут быть расширены: можно оценивать прочность МФС пека, его смачивающую способность по отношению к эталонному наполнителю и активность

наполнителей по отношению к эталонному пеку, оптимальные соотношения пековых композиций с наполнителями.

Библиографический список

1. Пат. 1520090 А1 СССР, МПК С10В57/00, G 01 N 32/22. Способ определения спекаемости и спекающей способности углей [Текст] / Склад М.Г., Шмалько В.М. [и др.]; заявитель и патентообладатель Украинский научно-исследовательский углехимический институт. - № 4165673/23-26; заявл. 23.12.86; опубл. 07.11.89, бюл. № 41.
2. Пат. № 38100 Україна, МПК С10В 57/00. Спосіб визначення спікливості та спікливої здатності вугілля та вугільних шихт [Текст] / Кривоніс В.В., Соловійов М.О., Ковальов Є.Т., Шмалько В.М.; заявник та власник патенту Відкрите акціонерне товариство «Алчевський коксохімічний завод», Український науково-дослідний вуглехімічний інститут. - № u200808110; заявл. 13.06.2008; опубл. 25.12.2008, бюл. № 24.
3. Шмалько В.М. Теоретические основы разработки нового способа определения спекаемости и спекающей способности уплотненных углей и шихт / В.М. Шмалько, М.А. Соловьёв // Кокс и химия. - 2009. - № 2. - С. 2-8.
4. Белозеров Н.В. Технология резины / Н.В. Белозеров. - М.: Издательство "Химия", 1979. - 470 с.
5. Успенская М.В. Алюмосиликатные микросферы в качестве наполнителей супервлагосорбентов / М.В. Успенская, Н.В. Сиротинкин, Ю.В. Омельчук. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://www.goldcomposite.net/pages/alum_micro.html
6. Шмалько В.М. Метод визначення спікливості та спікливої здатності сировини для коксування. Теоретичні аспекти / В.М. Шмалько, М.А. Соловійов // Углехимический журнал. - 2007. - № 6. - С. 7-13.
7. Бобрышев А.Н. Синергетика компо-зиционных материалов / А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин, В.И. Соломатов. - Липецк: НПО ОРИУС, 1994. - 154 с.
8. Козлов Г.В. Структурный аспект межфазной адгезии в углепластиках / Г.В. Козлов, А.И. Буря, В.З. Алоев, Ю.Г. Яновский // Физическая механика. - 2005. - Т. 8. - № 2. - С. 35-38.
9. Кузеев И.Р. Сложные системы в природе и технике / И.Р. Кузеев, Г.Х. Самигуллин, Д.В. Куликов, М.М. Закириничная. - Уфа: Издательство УГНТУ, 1997. - 225 с.
10. Тарасевич Б.Н. О фрактальной структуре межфазных слоев / Б.Н. Тарасевич // Вестник Московского Университета. - Сер. 2. Химия. - 1998. - Т. - 39. - № 2. - С. 132-133.
11. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы / Б. Мандельброт. - М.: Институт компьютерных исследований, 2002. - 656 с.
12. Олемской А.И. Использование концепции фрактала в физике конденсированной среды / А.И. Олемской, А.Я. Флат. // Успехи физических наук. - 1993. - Т. 163. - № 12. - С. 1-50.
13. Козлов Г.В. Кластерная модель аморфного состояния полимеров / Г.В. Козлов, В.У. Новиков // Успехи физических наук. - 2001. - Т. 171. - № 7. - С. 717-764.
14. Куликов Д.В. Физическая природа разрушения / Д.В. Куликов, Н.В. Мекалова, М.М. Закириничная [Учебн. пособие. под ред. Кузеева И.Р.]. - Уфа: Издательство УГНТУ, 1999. - 240 с.
15. Кузеев И.Р. Сложные системы в природе и технике / И.Р. Кузеев, Г.Х. Самигуллин, Д.В. Куликов. - Уфа: Издательство УГНТУ, 1997. - 227 с.
16. Золотухин И.В. Твердотельные фрактальные структуры. Углеродные наноструктуры для альтернативной энер-гетики. Наносистемы: синтез, свойства, применение / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, В.И. Калинина // Альтернативная энергетика и экология. - 2005. - № 9 (29). - С. 56-66.
17. Химия привитых поверхностных соединений [Под ред. Г.В.Лисичкина]. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. - С. 35.
18. Козлов Г.В. Структурный выбор наполнителей для нанокомпозитов с эластомерной матрицей / Г.В. Козлов, Г.Б. Шустов, Ю.Г. Яновский // Электронный научный журнал «Исследовано в России». - С 1220-1232. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/129.pdf>.
19. Яхьяева Х.Ш. Молекулярные модели межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах: сравнение с экспериментом / Х.Ш. Яхьяева, Ю.Г. Яновский, Г.В. Козлов, Г.М. Магомедов. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: www.sworld.com.ua/konfer26/633.pdf.
20. Петунин П.М. Борьба с угольной и породной пылью в шахтах // П.М. Петунин, Г.С. Гродель, Н.И. Жилев [и др.]. - М.: Недра, 1981. - 271 с.

Рукопись поступила в редакцию 12.12.1012