

УДК 662.749.2

DOI: 10.15372/ChUR20160314

## Пористая структура высокотемпературных коксов из каменных углей

Н. И. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, Т. С. МАНИНА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: FedorovaNI@iccm.sbras.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Исследована пористая структура высокотемпературных коксов, полученных на основе углей различного марочного состава Кузнецкого бассейна. Экспериментально установлено, что с ростом стадии метаморфизма углей снижается удельная поверхность высокотемпературных коксов на их основе. Определено, что из низкометаморфизованных и слабоспекающихся углей образуются коксы с максимальным относительным объемом микропор. В углях средних стадий метаморфизма при карбонизации преобладающее развитие получают транспортные поры.

**Ключевые слова:** каменные угли, стадии метаморфизма, термогравиметрический анализ, пиролиз, высокотемпературный кокс, пористая структура, удельная поверхность коксов

### ВВЕДЕНИЕ

Основная задача технического совершенствования процессов в коксохимии – повышение качества кокса. Получаемые на коксохимических предприятиях коксы, особенно мокрого тушения, могут обладать высокой реакционной способностью и невысокой механической прочностью, что ведет к их значительному перерасходу, например, в процессе доменной плавки. Важнейшей характеристикой, влияющей на потребительские свойства кокса (реакционную способность, механическую прочность), является его пористая структура.

Формирование пористой структуры углеродных материалов в процессе термической обработки топлив начинается с превращения, а затем с распада основных компонентов, входящих в их состав. Обычно наиболее интенсивно процессы термического распада отдельных классов соединений протекают в интервале температур 300–600 °С, после чего преобладают процессы структурирования в твер-

дых остатках карбонизации, способствующие постепенному упорядочению графитоподобных структур [1–3]. Для углеграфитовых материалов, представляющих собой твердые углеродные остатки пиролиза, общим характерным признаком служит наличие пустот или пор с широким спектром размеров, причем могут преобладать одна или нескольких групп пор с близкими размерами [4, 5]. Следовательно, для суждения о качестве кокса и его потребительских свойствах необходимы исследования, направленные на изучение его поровой структуры.

Цель работы – выявить взаимосвязь физико-химических свойств органической массы углей различных стадий метаморфизма с текстурными характеристиками высокотемпературных коксов, полученных на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались каменные угли различных стадий

метаморфизма, отобранные на угледобывающих предприятиях Кузнецкого угольного бассейна.

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа.

Петрографический анализ выполнен с использованием автоматизированного комплекса оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

Термический анализ проводили с использованием термоанализатора фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели:  $T_{\max}$  – температура максимальной скорости разложения,  $V_{\max}$  – скорость разложения в точке перегиба. Потерю массы  $\Delta t$  рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

Карбонизацию угольных образцов (размер частиц менее 3 мм) проводили в муфельной печи в фарфоровых тиглях с притертыми крышками. Режим пиролиза: нагрев со скоростью 10 °С/мин до температуры 950 °С, далее изотермическая выдержка в течение 1 ч и последующее быстрое охлаждение тиглей с коксовыми остатками в эксикаторе. После охлаждения образовавшиеся коксовые остатки вынимали из тиглей, измельчали до размера

частиц менее 2 мм и подвергали аналитическим исследованиям.

Морфологические свойства образцов коксов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем микроскопе JSM 6390 LA (Jeol, Япония).

Величину удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ , м<sup>2</sup>/г) и характеристики пористой структуры (общий объем пор  $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г; объем мезо- и микропор,  $V_{\text{мезо}}$  и  $V_{\text{микро}}$  соответственно, см<sup>3</sup>/г) изученных образцов углеродных материалов определяли по изотермам адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при –195.97 °С (77.4 К), измеренным на объемной вакуумной статической установке ASAP-2400. Перед проведением адсорбционных измерений исследуемые образцы вакуумировали непосредственно в специальном порту прибора при 200 °С в течение 12 ч до остаточного давления не менее 10<sup>-5</sup> Па. Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота вели в области равновесных относительных давлений паров  $P/P_0 = 10^{-3}$ –0.996. Средний диаметр пор оценивали по формуле:  $D_{\text{ср}} = 4V_{\text{ср}}/S_{\text{ВЕТ}}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исследованных образцов углей и их петрографический состав приведены в табл. 1, 2. Видно, что исследованные угли относятся к различным стадиям метаморфизма, показатель отражения витринита  $R_{\text{о,г}}$  изменяется от 0.60 до 1.43 % (см. табл. 2). Образцы углей № 1 и 2 содержат наибольшее количество витринита (90 %), а для образца № 4 его содержание минимально – 31 %.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики исследованных образцов угля

Номер образца	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	$W^a$	$A^d$	$V^{\text{daf}}$	$S_t^d$	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С
1	1.3	2.1	46.2	0.1	78.8	6.0	15.2	0.91	0.14
2	1.5	29.0	34.5	0.6	85.3	5.9	9.0	0.83	0.08
3	1.9	30.3	32.2	0.5	86.6	5.7	7.7	0.79	0.07
4	0.7	15.1	22.3	0.4	89.5	5.1	5.4	0.68	0.05
5	1.0	4.7	19.5	0.4	89.3	5.0	5.7	0.67	0.05
6	0.8	4.9	20.1	0.6	89.2	4.9	5.9	0.66	0.05

Примечание.  $W^a$  – влага аналитическая,  $A^d$  – зольность,  $V^{\text{daf}}$  – выход летучих веществ,  $S_t^d$  – общая сера, daf – сухое беззольное состояние образца.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики петрографического состава исследованных образцов углей

Номер образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля (ГОСТ 25543-88)
	Vt	Sv	I	ΣОК	R <sub>о,г</sub> , %	σ <sub>R</sub>	
1	91	2	7	8	0.60	0.03	Д
2	90	2	8	10	0.81	0.05	ГЖ
3	78	3	19	21	0.96	0.04	Ж
4	31	14	55	64	1.15	0.08	КС
5	65	11	24	32	1.37	0.05	ОС
6	66	12	22	30	1.43	0.07	СС

*Примечание.* Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣОК – сумма отошающих компонентов, R<sub>о,г</sub> – показатель отражения витринита, σ<sub>R</sub> – стандартное отклонение, Д – длиннопламенный, ГЖ – газовый жирный, Ж – жирный, КС – коксовый слабоспекающейся, ОС – отощенный спекающийся, СС – слабоспекающийся.

Зольность углей различна и изменяется в широком диапазоне – от 2.1 (образец № 1) до 30.3 % (образец № 3). Аналитические данные показывают (см. табл. 1), что сера содержится во всех исследованных образцах, однако ее содержание менее 1.5 %. Следовательно, все угольные образцы низкосернистые. Атомное отношение Н/С изменяется от 0.91 до 0.66. Выход летучих веществ из органической массы углей изменяется согласно их стадии метаморфизма и марочной принадлежности. Максимальный выход характерен для низкометаморфизованного образца угля технологической марки Д (образец № 1).

Для выявления особенностей термического разложения углей и выбора температуры термической выдержки при коксовании проведен термогравиметрический анализ (табл. 3). Видно, что основное разложение органической

массы углей происходит в интервале температур 300–650 °С. Наибольшая потеря массы в данном температурном интервале отмечена для образца № 1 марки Д (31.2 %), минимальная – для образца угля № 5, однако в высокотемпературной области (650–800 °С) он демонстрирует максимальную потерю массы (4.5 %).

Полученные данные также показывают, что с ростом стадии метаморфизма углей повышается температура максимальной скорости разложения их органической массы – от 444 до 500 °С, при этом скорость процесса пиролиза снижается.

В соответствии с результатами ТГА, процесс карбонизации исходных углей в виде частиц размером менее 3 мм проводили в муфельной печи при температуре полного удаления летучих веществ (950 °С).

Кокс из угля марки Д (образец № 1) слабоспекшийся, представляет собой кусочки,

ТАБЛИЦА 3

Результаты термогравиметрического анализа исследованных образцов углей

Номер образца	T <sub>max</sub> , °С	V <sub>max</sub> , %/мин	Δt, мас. %, при температурах, °С			
			20–300	300–650	650–800	20–1000
1	444	2.74	3.9	31.2	4.0	41.5
2	473	1.76	1.1	18.1	2.5	23.3
3	475	1.75	1.6	17.6	3.2	24.4
4	481	0.92	1.1	12.8	3.5	19.6
5	503	0.85	0.7	12.2	4.5	20.0
6	500	1.05	0.5	13.4	3.2	19.1

*Примечание.* T<sub>max</sub> – температура максимального разложения; V<sub>max</sub> – максимальная скорость потери массы в интервале основного разложения; Δt – потеря массы в соответствующем температурном интервале.

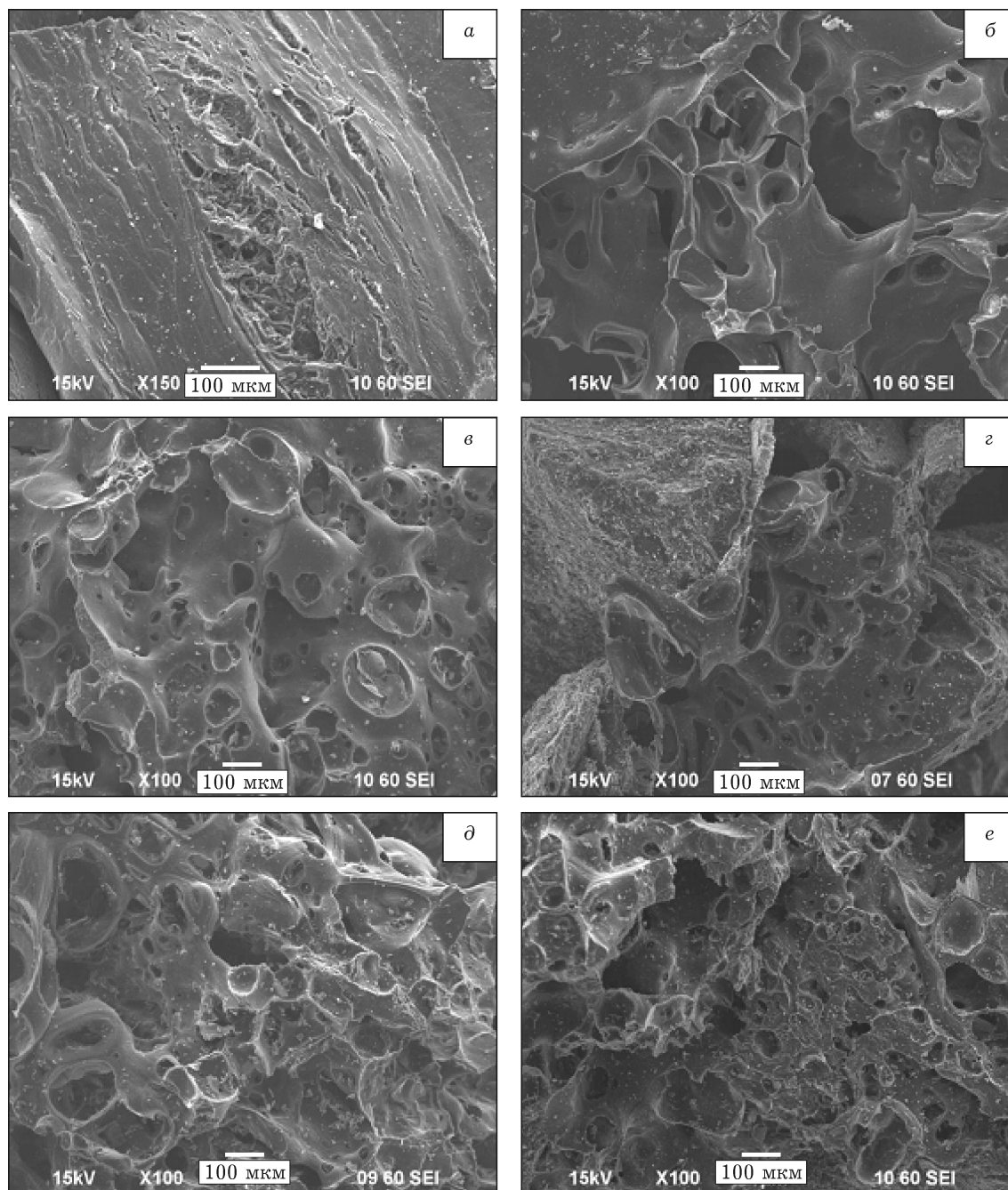


Рис. 1. Морфология поверхности высокотемпературных коксов, полученных на основе углей технологических марок: а – длиннопламенный (Д), б – газовый жирный (ГЖ), в – жирный (Ж), г – коксовый слабоспекающийся (КС), д – отощенный спекающийся (ОС), е – слабоспекающийся (СС).

которые ломаются при небольшом надавливании. Из угля марок ГЖ и Ж образуется кокс, вспученный со значительным блеском, который растрескивается при надавливании. Кокс из углей марок КС, ОС и СС спекшийся, тускло-серого цвета, мелкопористый.

Исследование образцов коксов методом сканирующей электронной спектроскопии про-

водилось при различных увеличениях с изучением морфологии их поверхности. Установлено, что наблюдаемая структура изломов каменноугольных коксов включает поры разных размеров и сложных форм – от достаточно крупных до микропор, разделенных разнообразными по геометрии межпоровыми стенками, которые состоят из углеродистого

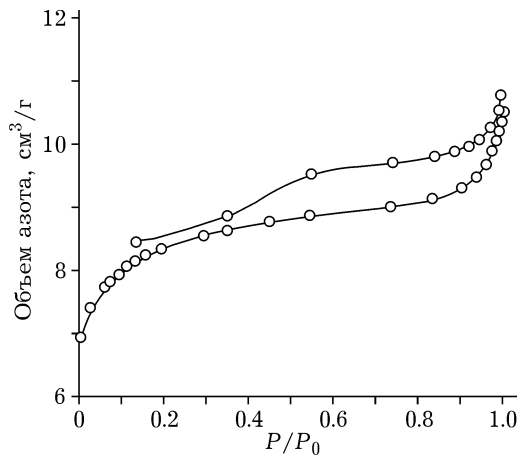


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции образцом кокса № 3, полученным на основе угля марки Ж.

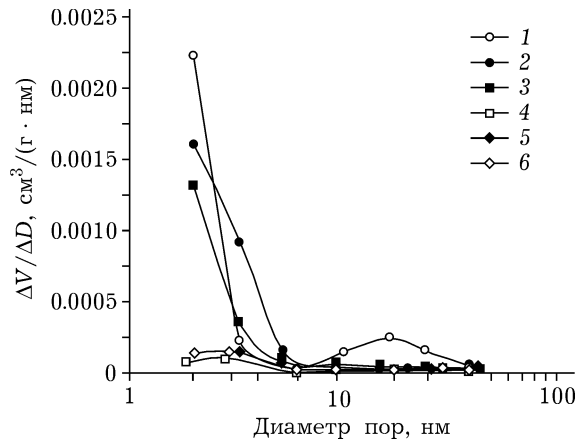


Рис. 3. Кривые распределения мезопор по размерам для исследованных образцов коксов: 1-6 – образцы № 1-6 соответственно.

вещества кокса (рис. 1). По строению поры различаются между собой не только размерами, но и внешним видом. Во всех структурах наблюдаются как сообщающиеся поры, так и тупиковые, и замкнутые. Под сообщающимися порами подразумевается совокупность пор, переходящих одна в другую и выходящих в одну общую макропору. Пространство сообщающихся пор считается активным, так как оно играет решающую роль в проницаемости материалов и в процессах массо- и теплообмена. Определенную роль в сорбционных процессах играют и тупиковые поры, имеющие лишь одно устье (вход) [6-8].

Изучение пористой структуры карбонизатов, полученных из образцов исследуемых углей, проводили методом низкотемпературной адсорбции азота.

Типичная для всех образцов коксов изотерма адсорбции азота приведена на рис. 2. По

классификации IUPAC данный вид изотерм можно отнести к IV типу, что указывает на наличие в их поровой структуре мезопор с характерными размерами в диапазоне 2-50 нм. Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области низких относительных давлений обладают коксы на основе образцов углей № 1 (марка Д) и № 2 (марка ГЖ). По-видимому, это указывает на более высокую удельную поверхность этих образцов по сравнению с другими образцами.

Изотермы адсорбции-десорбции азота для всех образцов имеют петли гистерезиса, наличие которых указывает на капиллярную конденсацию в мезопорах. Гистерезис исследованных коксов можно отнести к типу H3, т. е. в их пробах преобладают щелевидные поры и также присутствуют поры цилиндрической формы.

В табл. 4 приведены параметры пористой структуры высокотемпературных коксов, рас-

ТАБЛИЦА 4

Характеристика пористой структуры высокотемпературных коксов

Номер образца	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{макро}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}/V_{\Sigma}$ , %	$V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$ , %	$D_{\text{ср}}$ , нм
1	95	0.047	0.034	0.008	0.005	72	17	2.0
2	58	0.030	0.016	0.007	0.007	53	23	2.0
3	39	0.020	0.009	0.005	0.006	45	25	2.1
4	19	0.018	0.006	0.001	0.011	33	5	3.7
5	11	0.008	0.002	0.002	0.004	25	25	2.7
6	33	0.015	0.011	0.002	0.004	73	13	1.8

Примечание.  $S_{\text{ВЕТ}}$  – удельная поверхность;  $V_{\Sigma}$  – общий объем пор;  $V_{\text{микро}}$  – объем микропор;  $V_{\text{мезо}}$  – объем мезопор;  $V_{\text{макро}}$  – объем макропор;  $V_{\text{микро}}/V_{\Sigma}$  – относительное содержание микропор;  $V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$  – относительное содержание мезопор;  $D_{\text{ср}}$  – средний диаметр пор.

считанные по изотермам адсорбции-десорбции азота. Видно, что удельная поверхность коксов низкая и варьирует в пределах 11–95 м<sup>2</sup>/г. Следует отметить, что кокс на основе угля марки Д имеет наиболее развитую по сравнению с другими образцами текстуру и объемы пор за счет наибольшего вклада микропор (72 %).

Анализ изотерм, полученных с применением метода ВЖ к адсорбционной ветви (рис. 3), показывает, что формирование мезопористого пространства для коксов № 1–3 происходит в основном за счет мелких мезопор диаметром 2–5 нм с максимумом на кривых распределения пор по размерам при 2 нм. Отличительной особенностью кривой для образца кокса № 1 является более широкое распределение пор по размерам в диапазоне 10–50 нм, что, по-видимому, определяет максимальный удельный объем мезопористого пространства для этого образца по сравнению с другими коксами. Образцы № 4–6 имеют небольшой объем мезопор с широким распределением по размерам и без преобладания какой-либо доли мелких или крупных пор (см. рис. 3).

Графический анализ полученных данных (рис. 4) показал, что с ростом стадии метаморфизма углей снижается удельная поверхность высокотемпературных коксов, полученных на их основе. Максимальная величина  $S_{\text{ВЕТ}} = 95 \text{ м}^2/\text{г}$  определена для образца высокотемпературного кокса № 1, полученного из угля технологической марки Д. При этом установлено, что наибольшую удельную поверх-

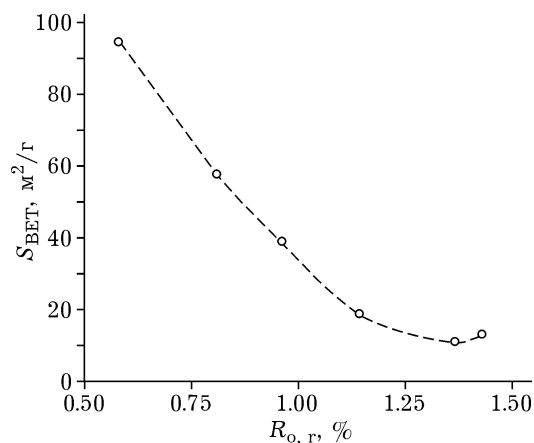


Рис. 4. Характер изменения удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  высокотемпературных коксов, полученных из углей различных стадий метаморфизма ( $R_{o,r}$ ).

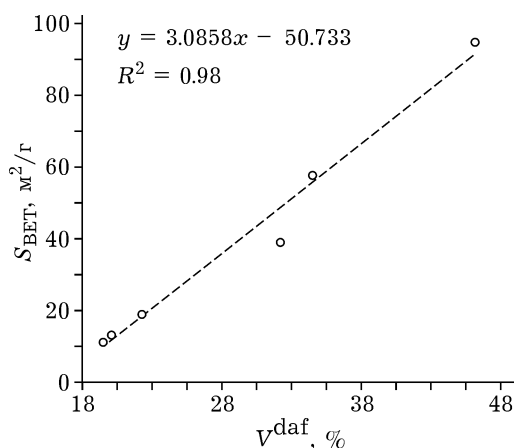


Рис. 5. Зависимость удельной поверхности  $S_{\text{ВЕТ}}$  высокотемпературных коксов, полученных из углей с различным выходом летучих веществ  $V^{\text{daf}}$ .

ность и пористость (см. табл. 4) демонстрируют образцы коксов из углей, которые при карбонизации теряют наибольшее количество летучих веществ (рис. 5). Другими словами, чем больше выход летучих веществ из органической массы углей, тем больше удельная поверхность коксов, полученных на их основе.

Известно, что формирование пористой структуры при карбонизации каменных углей происходит вследствие ряда одновременно протекающих процессов: образования пор за счет газовыделения, роста их объема при вспучивании и уменьшения при усадке [1, 2, 9]. Характер изменения пористой структуры коксов в зависимости от стадии метаморфизма исходных углей приведен на рис. 6. Видно,

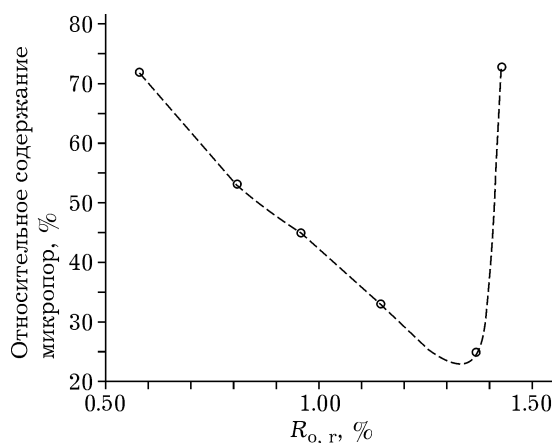


Рис. 6. Характер изменения относительного содержания микропор в высокотемпературных коксах, полученных из углей различных стадий метаморфизма ( $R_{o,r}$ ).

что тонкопористый высокотемпературный кокс получен из слабо спекающихся образцов углей № 1 и 6 (угли технологических марок Д и ОС соответственно). Объемы микропор в коксах превышают 70 %. В углях средних стадий метаморфизма ( $R_{o,r} = 0.96-1.34$  %) при карбонизации преобладают транспортные поры (см. табл. 4). Наибольший объем макропор зафиксирован для кокса, полученного из образца угля № 4. Данный уголь характеризуется максимальным содержанием отошающих компонентов ( $\Sigma OK = 64$  %) (см. табл. 2), что, по-видимому, препятствовало тесному контакту между угольными зёрнами и способствовало образованию больших пустот при пиролизе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование пористой структуры высокотемпературных коксов, полученных на основе углей различного марочного состава Кузнецкого бассейна. Показано, что развитие пористой структуры при карбонизации зависит от природы исходного сырья. Установлено, что с ростом стадии метаморфизма углей снижается удельная поверхность высокотемпературных коксов, полученных на их основе. Графический анализ показал ли-

нейную зависимость удельной поверхности высокотемпературных коксов от выхода летучих веществ из органической массы исходных углей. Определено, что из низкометаморфизованных и слабоспекающихся углей образуются коксы с наибольшим относительным объемом микропор. В углях средних стадий метаморфизма при карбонизации преобладающее развитие получают транспортные поры. При этом следует отметить, что повышенное содержание неспекающихся компонентов в углях изменяет характер системы пор в коксе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грязнов Н. С. Основы теории коксования. М.: Металлургия, 1976. 312 с.
- 2 Глуценко И. М. Прогноз качества кокса. М.: Металлургия, 1976. 200 с.
- 3 Дрожалина Н. Д., Раковский В. Е., Булгакова Н. А. // Химия тв. топлива. 1980. № 5. С. 7.
- 4 Ульева Г. А., Ким В. А. // Кокс и химия. 2012. № 5. С. 12.
- 5 Жуй Го, Чжан Сунь, Вэнь-цзя Ху, Ин-хуа Лян // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 11.
- 6 Бутырин Г. М. Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия, 1976. 189 с.
- 7 Шапиро Ф. Л., Калинушкин Е. Н. // Химия тв. топлива. 1987. № 5. С. 139.
- 8 Карнаузов А. П. // Кинетика и катализ. 1971. Т. XII, Вып. 4. С. 1025.
- 9 Лимонов Н. В., Олонцев В. Ф., Глушанков С. Л., Пепеляев Ю. Г. // Рос. хим. журн. 1995. Т. XXXIX, № 6. С. 104.

