

# Лекція 1 СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ ВУГЛЕГРАФІТОВИХ ВИРОБІВ

## 1.1 Властивості коксу

Кокс - твердий залишок високотемпературної переробки кам'яного вугілля - в усіх областях використання являється, передусім, горючим матеріалом; проте залежно від технології того або іншого процесу міняється характер його використання. Органічна речовина коксу містить 96,5-97,5% вуглецю, 0,5-0,8% водню, 0,3- 0,4% кисню і невеликі кількості сірки і азоту. Волога утримується великими порами коксу.

Оскільки кокс гігроскопічний, то велику вологість він має лише при зануренні у воду і при переливанні.

Вміст золи в коксі обумовлений змістом її в коксованому вугіллі. Сірка в коксі міститься у вигляді органічної (72% від загальної кількості), сульфідної (25%) і сульфатної (3%).

Пористість росте із збільшенням швидкості коксування. Таким чином залежно від технологічних умов виробництва, пористість коксу може складати 35% - 55%.

Міцність коксу характеризується його кусковатістю, тобто розподілом шматків по класах за розміром. Кількісне вираження такого розподілу називається ситовим складом.

Відповідно до вимог, що пред'являються до коксу, властивості його можуть бути розділені на чотири категорії: хімічні (хімічний склад), фізичні, фізико-хімічні і фізико-механічні властивості насипної маси.

Хімічний склад коксу визначається технічним аналізом (вологість, зольність, сірчистість, фосфористість, вихід летючих речовин), а також елементарним аналізом (зміст вуглецю, водню, кисню, азоту та ін.).

Волога в коксі знижує теплоту його згорання внаслідок зменшення змісту горючих компонентів, а також із-за збільшення витрати теплоти на її випар. Зазвичай вологість товарного великого коксу розміром більш 25мм складає 2 - 3% з коливаннями в окремих партіях не більше  $\pm 1\%$ . Вологість коксу підвищується із зменшенням розміру шматків, що пов'язано з розвиненішою питомою поверхнею дрібних класів.

Для визначення вологи навішування коксу висушують в сушильній шафі при температурі 230 - 235°C. Робочою вологістю вважають втрату маси при висушуванні, віднесена до початкового навішування і виражена у відсотках.

Зола коксу (зольність) є прожареною сумішшю мінеральних речовин, що містяться в коксі. Мінеральні речовини, що містяться в коксі, знижують теплоту його згорання внаслідок зменшення змісту горючих компонентів, а також за рахунок збільшення витрати теплоти на нагрівання і плавлення мінеральної маси.

Зольність коксу визначають поступово просуваючи в нагріту до  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  муфельну піч фарфорові човники з навішуваннями сухого коксу і прожарюючи при цій температурі зольний залишок до постійної маси. Зольністю називають масу залишку, віднесена до початкового навішування і виражена у відсотках.

Зольність можна визначати ще рентгенометричним методом. Суть методу полягає у вимірі інтенсивності розсіяного і вторинного випромінювання, що виникає при опроміненні проби  $\gamma$ -променями. Для цього використовують рентгенометричний золомір типу ЗАР конструкції інституту "УкрНІВуглезбагачення".

Поняття "Вміст золи" (точніше, зольність) і "вміст мінеральних речовин" не рівнозначні. Зольність коксу, визначена по залишку при повному згоранні його, завжди дещо більше вмісту в ньому мінеральних домішок за рахунок переходу заліза мінеральних домішок при згоранні коксу з металевого і закисного в окисне (тривалентне); вміст останнього в золі в середньому вище початкового на 30%. Вміст мінеральних домішок в коксі приблизно на 0,4% менше, ніж його зольність.

Хімічний склад золи коксу залежить від складу мінеральних домішок в початковій шихті коливається в широких межах. Основними компонентами золи є  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$  і  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Зольність великого металургійного коксу залежно від умов його виробництва і сировинної бази складає 9-12%.

Сірчистість має дуже велике значення для характеристики коксу як металургійної сировини. У кокс переходить від 45 до 75% сірки вугілля, тому, незважаючи на зменшення маси твердої речовини в процесі коксування, сірчистість коксу нижча, ніж вугілля.

Загальна сірчистість визначається спалюванням навішування коксу з сумішшю оксиду магнію і карбонату натрію (суміш Эшке).

Сульфати, що утворилися, розчиняють і облягають сульфат-іони у вигляді сульфату барію. Загальна сірчистість визначається також прискореним методом. Першим методом визначають загальну сірку при

арбітражному аналізу, а також в еталоні (нормалі) коксу, використовуваному при прискореному визначенні змісту сірки.

У коксі сірка присутня в двох формах: пов'язаній з органічною масою коксу (органічна сірка) і пов'язаній з мінеральною його частиною (сульфідна сірка). Органічна - це сірка, розчинена у вуглеці коксу, і сірка вуглець - сірчистих комплексів. У мінеральній частині коксу сірка присутня у вигляді сульфідів заліза, кальцію і інших металів. Органічна сірка складає 75 – 80 % усієї сірки коксу, а сульфідна 20 – 25 %. Зміст сірчистих з'єднань в коксі по-різному залежно від сірчистості коксованого вугілля.

Вихід летючих речовин характеризує міру "готовності" коксу, тобто міра завершеності реакцій, що протікають при коксуванні вугілля. Вихід летючих речовин визначають, нагріваючи навішування коксу, змоченого бензолом, в муфельній печі при  $850 \pm 10^\circ\text{C}$  протягом 7хв. Втрату маси навішування коксу визначають у відсотках і відносять до абсолютно сухого коксу або до беззольної горючої маси.

Нині у великому коксі вихід летючих речовин зазвичай складає від 0,7 до 1,2%. Межа розбіжності паралельних визначень, що допускається, з однієї і тієї ж аналітичної проби рівна 0,3%, тобто точність аналізу невелика. Тому по виходу летючих речовин у великих шматках не можна порівнювати міру готовності коксу. Краще для цієї мети використовувати вихід летючих речовин в дрібних класах коксу (менш 10мм), тому що абсолютна його величина більша (до 10%).

Використовуване іноді вираження "зміст летючих речовин" неправильний, оскільки в коксі летючих речовин немає, а втрата маси коксу при визначенні виходу летючих речовин пояснюється додатковим розкладанням його при прожаренні.

Фосфористі з'єднання вугілля при коксуванні повністю переходять в кокс у вигляді фосфатів. Фосфористість коксу визначається фосфористістю початкового вугілля і може бути змінена тільки при зміні сировинної бази коксування.

Розглянуті вище хімічні аналізи передбачені схемою контролю якості коксу і виконуються з середньозмінних проб коксу. Елементарний аналіз коксу внаслідок складності методики і тривалості визначення роблять порівняно рідко.

Елементарний склад промислового коксу, віднесений до горючої маси, коливається приблизно в наступних межах: вуглець 96 - 98%, азот 0,5 - 2,0%, водень 0,5 - 1,0% і кисень 0,2 - 1,5%.

Відмінності у складі початкової сировини для коксування позначаються на елементарному складі високотемпературного коксу лише у вмісті азоту, якого в коксі 75 - 80% від змісту в початковій сировині. Інші складові залежать в основному від режиму коксування. Зміст вуглецю в коксі збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування, оскільки летючі речовини коксу утворюються за рахунок виділення водню і кисню з частиною вуглецю. Оскільки азот і кисень є баластом органічної частини коксу як палива, то для характеристики коксу зазвичай визначають зміст в ньому вуглецю і водню. Для цього навішування коксу спалюють в струмі кисню з наступним визначенням кількості  $\text{CO}_2$ , що утворилися, і  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 1.1.1 Фізичні властивості коксу

До фізичних властивостей коксу відносяться такі властивості, які не залежать від величини, форми і текстури його шматків. Це – мікроструктура, істинна і уявна щільності, пористість, електропровідність (чи електроопір), структурна міцність, міцність на розчавлювання, а також теплові властивості коксу (теплоємність, теплота згорання, температура займання, теплопровідність, температуропровідність).

Молекулярна будова органічної маси коксу багато в чому визначається кінцевою температурою процесу. Основна термостійка частина речовини представлена на циклічним полімеризованим вуглецем, що утворює структурно впорядковані елементарні одиниці. Рентгенографічні дослідження показують, що такими одиницями є плоскі сітки, аналогічні моношару графіту, але віддалені один від одного на відстань більшу, ніж у графіту (3,5Å проти 3,36Å).

З підвищенням температури кінця коксування впорядкованість структури зростає, а відстань між плоскими сітками зменшується. При вторинному нагріві до 1700°C відстань між ними доходить до 3,45Å. Взаємна орієнтація плоских сіток, тобто тривимірне впорядкування структури, характерне для структури графіту, починається при ще вищих температурах.

Істинна щільність (маса одного кубічного сантиметра тонко - подрібненого коксу) визначається в пікнометрі. При подрібненні коксу під сито 0,02см практично усувається вплив пор, тому результат виміру можна вважати щільністю коксової

речовини. Щільність коксу завжди вище за щільність коксованого, вугілля. При істинній щільності сухої маси коксованого вугілля 1,3 - 1,4г/см<sup>3</sup> (зольність 7 - 8%) істинна щільність коксу складає приблизно 1,87г/см<sup>3</sup>. Істинна щільність коксу збільшується з підвищенням кінцевої температури коксування.

Уявна щільність є масою одиниці об'єму кускового коксу. Для звичайного виробничого коксу уявна щільність лежить в межах 0,8 - 0,9г/см<sup>3</sup>. Її визначають в шматках розміром 25 - 60мм. Більші шматки додроблюють. Маса проби (біля 3кг) визначається після висушування. Об'єм шматків встановлюють або гідростатичним зважуванням, або волюмометрическим методом після просочення шматків водою. Потім знайдена маса ділиться на об'єм.

Загальну пористість  $\Pi$  коксу розраховують на підставі даних про істинну і уявну щільність по формулі:

$$\Pi = \frac{d_u - d_k}{d_u} \cdot 100, \% \quad (1.1)$$

де  $d_u$ ,  $d_k$ , - відповідно, істинна і уявна щільність коксу, г/см<sup>3</sup>.

Загальна пористість доменного коксу, отриманого за звичайних умов коксування, коливається в межах 45 - 55%.

Уявна, або видима пористість  $\Pi_0$ , - поняття, використовуване разом із загальною пористістю, - це відношення об'єму пор коксу, що заповнюються водою, до об'єму досліджуваних шматків коксу. Визначається видима пористість разом з уявною щільністю, але додатково кокс зважують після просочення водою.

Розрахунок ведуть по формулі:

$$\dot{I}_i = \frac{G_2 - G_1}{G_2 - G_3} \cdot 100, \% \quad (1.2)$$

де  $G_1$  - маса сухого кокса, г;

$G_2$  - маса коксу, насиченого водою, г;

$G_3$  - маса коксу, насиченого водою та зануреного у воду, г.

Пористість складає зазвичай 85-95% загальної пористості. Діаметр пор коливається в межах від 90 до 1200мкм.

Кількість і розмір пор коксу залежать від багатьох чинників технологічного процесу. Так, при більшій щільності завантаження пористість

менша. Підвищується пористість при збільшенні швидкості коксування, мірі подрібнення і виходу летких речовин початкової сировини та ін.

При вторинному нагріві до  $1500^{\circ}\text{C}$  в нейтральному або відновному середовищі загальна пористість зростає на 5-7% при одночасному збільшенні істинної щільності коксу. Видима пористість для доменного коксу складає 40-50%, а для ливарного - 35-45%.

Питомий електроопір або зворотну величину - питому електропровідність часто використовують в практичній роботі при оцінці якості коксу і характеристиці температурного режиму коксування. Цей показник визначають як для монолітного шару коксу, так і для коксового порошку. Питомий електроопір коксу зменшується при зростанні і впорядкуванні вуглецевих сіток коксової речовини з підвищенням температури процесу коксування. Оскільки питомий електроопір коксу практично залежить тільки від температурного режиму, величина питомого електроопору може бути характеристикою температурних умов коксування. На практиці частіше користуються методикою, по якій визначають електроопір спресованого при тиску  $14,7\text{МПа}$  ( $150\text{кгс/см}^2$ ) циліндричного брикета з коксового порошку, який заздалегідь звільняється від металу за допомогою магніта. Результати визначення перераховують в одиниці виміри ( $\text{Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м}$ ). При цих визначеннях зазвичай користуються аналітичною пробєю коксу, яку готують для виробництва технічного аналізу. У 1971р. у Дніпропетровському металургійному інституті (ДМеті) був запропонований метод виміру електроопору на шматках коксу довільної форми (чотирьохзондовий метод).

Цим методом визначають електроопір власне речовини коксу, тоді як при вимірах на порошках цю величину точно визначити неможливо із-за впливу перехідних опорів між окремими зернами. Особлива методика вимірів практично повністю виключає вплив тріщин в шматках на результати вимірів. Виміряний таким методом електроопір у декілька разів нижчий за величини, що отримуються при вимірі електроопору порошоків з того ж коксу. Обидві величини добре узгоджуються між собою.

По класах крупності найбільший електроопір показує клас нижче  $10\text{мм}$  і  $10 - 25\text{мм}$ , а найменший - клас  $25 - 40\text{мм}$ , що пояснюється специфікою умов їх освіти.

Опір коксу роздавлюючим зусиллям (опір стискуванню) визначають при випробуванні шматків коксу без зовнішніх тріщин на відповідних апаратах.

Останнім часом почали випробовувати на стискування розжарені зразки коксу, бо, на загальну думку, розжарений кокс має значно менший опір стискуванню.

Твердість коксу визначається твердістю стінок пор. Твердість коксу оцінюють по його абразивній здатності, яку визначають по втраті ваги алюмінієвого диска, що обертається із швидкістю 30об/хв відносно навішування коксу розміром менш 0,5мм, що притискається під тиском 0,24 МПа (метод Я.Е. Гинсбурга). Твердість по Я.Е. Гинсбургу залежить від властивостей початкової сировини, щільність засипу і підвищується із збільшенням температури у кінці коксування. Швидкість нагріву і тривалість витримки при певній температурі істотно не впливають на показники.

За даними ДМетІ закономірної зміни твердості коксу різних класів крупності немає, але клас 25 - 40мм в усіх випадках найбільш твердий.

Відомий також метод визначення твердості по витраті роботи на утворення одиниці об'єму речовини коксу при шліфуванні зразка у формі призми наждачним полотном під тиском 0,068МПа.

Структурна міцність коксу обумовлена твердістю і товщиною стінок пор. Вона визначається випробуванням зерен розміром 3 - 6мм, отриманих при дробленні шматків коксу. Структурна міцність по методу Н.С. Грязнова зі Східного вуглехімічного інституту (ВУХИН) знаходиться по кількості (у %) коксу, що залишився, більше 1мм після спільного обертання коксу і металевих куль діаметром 15мм в сталевому циліндрі з внутрішнім діаметром 25мм і завдовжки 300мм при швидкості 25об/хв протягом 40хв. Циліндри обертаються навколо поперечної осі в спеціальному утримувачі. Міцність може характеризуватися і роботою, витраченою на утворення одиниці нової поверхні. Для цього визначають зовнішню поверхню класу менш 1мм в поверхньовиміррювач Гіпроцементу (апарат Товарова), обчислюють приріст поверхні і відносять його до кількості витраченої роботи. Оскільки робота і початкова поверхня постійні, основна відмінність полягає у величині поверхні дрібноти, відсіяної на ситі 1мм.

Структурна міцність коксу залежить від природи коксованого вугілля і режиму коксування (вона вище при великих кінцевих температурах процесу). Для різних класів крупноти одного і того ж металургійного коксу структурна міцність збільшується із зменшенням крупноти шматків і із збільшенням щільності завантаження. Структурна міцність доменного коксу змінюється в межах 65 - 85%.

Показник структурної міцності коксу застосовується при різних дослідженнях, пов'язаних з вдосконаленням шарового процесу коксування і вивченням нових технологічних прийомів підготовки шихти і отримання коксу.

Іноді при оцінці якості коксу використовують показники його теплових властивостей, наприклад теплоту згорання.

Теплота згорання коксу завжди нижче за теплоту згорання початкового вугілля із-за більшої зольності коксу. Оскільки органічна маса коксу складається в основному з вуглецю, теплота згорання коксу трохи розрізняється. Найнижча теплота згорання складає 28050 - 31400кДж/кг (6700 - 7500ккал/кг). Визначають її в калориметричній бомбі або обчислюють за даними елементарного складу.

Теплоємність коксу (на суху масу) залежить від змісту в ньому вуглецю, виходу летючих речовин і зольності. Обчислюють її зазвичай як середню зважену по значеннях теплоємності вуглецю коксу (приймається по теплоємності графіту), летких речовин (по теплоємності водню) і золи (по теплоємності кварцу). Теплоємність коксу залежить від його молекулярної структури і зростає для коксу, отриманого при вищих кінцевих температурах коксування.

Збільшення зольності дещо знижує загальну теплоємність коксу. Практично середня теплоємність коксу коливається від 1,4 до 1,5кДж/(кг·град).

Теплопровідність коксу залежить від теплопровідності його органічної речовини, мінеральних домішок, а також від його пористості. У холодному стані теплопровідність залежить ще і від вологості коксу. При підвищенні температури кінця коксування теплопровідність коксу збільшується.

Теплопровідність коксу, як і його теплоємність, мало залежить від природи початкового вугілля. Значення теплоємності і теплопровідності коксу важливі при різних дослідженнях, але мало характеризують кокс як металургійне паливо.

### **1.1.2 Фізико-хімічні властивості коксу**

До фізико-хімічних властивостей коксу відносять його горючість, реакційну здатність, змочуваність.

Горючістю називається хімічна активність коксу, визначувана пропусканням повітря або кисню через розжарений кокс. Вона характеризує швидкість згорання коксу.

Реакційна здатність коксу - це хімічна активність, визначувана пропусканням вуглекислого газу або пари через шар розжареного коксу при певній температурі. Деякі автори замінюють термін "реакційна здатність" терміном "відновна здатність". Чисельно реакційна здатність виражається константою швидкості реакції Будуара, яка показує кількість оксиду вуглецю, отриманого на одиницю маси коксу в одиницю часу. Ця константа збільшується з підвищенням температури проведення досвіду, тому порівнянними можна рахувати лише результати, отримані при одній і тій же температурі досліду.

Дослідження зразків коксу різних властивостей показали, що горючість і реакційна здатність змінюються паралельно. М.А. Мейерс вважає, що при досить точному визначенні показника хімічної активності коксу одним методом можна теоретично підрахувати показники реакційної здатності, які будуть отримані при випробуванні будь-яким іншим методом. Реакційна здатність визначається в пробі з розміром шматків 0,5 - 1,0мм або 3 - 4мм. Від розміру шматків залежить горючість коксу: дрібні шматки коксу мають більшу горючість, ніж великі, що пояснюється розвиненішою поверхнею дрібних шматків. Реакційна здатність коксу залежить від природи початкової сировини і умов коксування (період коксування і температурний режим).

Найбільшу реакційну здатність має кокс з малометаморфизованого вугілля (газових), а найменшу - кокс з вугілля середньої стадії метаморфізму (коксівних). Збільшення константи швидкості реакції з підвищенням температури досліду відрізняється для коксу, отриманого з різного вугілля.

Реакційна здатність промислового коксу зменшується з підвищенням температури кінця коксування. Деякі дослідники вважають, що визначальними чинниками реакційної здатності коксу є властивості початкової сировини, інші вирішальну роль відводять умовам коксування. Обидві думки експериментально обґрунтовані. На користь першої говорить підвищена реакційна здатність коксу з вугілля низької стадії метаморфізму, на користь другої - залежність між реакційною здатністю і змістом водню в коксі, істинною щільністю, електропровідністю, тобто властивостями, які багато в чому залежать від кінцевої температури коксування. Мабуть, залежно від конкретних умов, переважаючим чинником можуть виявитися або властивості початкової сировини, або умови коксування.

Реакційна здатність коксу різних класів крупноти по дослідженнях УХИНа зменшується зі зниженням великої класу. Прямого зв'язку між пористістю і реакційною здатністю коксу не встановлено. При різних добавках в шихту, особливо мінеральних, пористість і реакційна здатність можуть змінюватися в протилежних напрямках (пористість знижується, а реакційна здатність збільшується). Це пов'язано з каталітичною дією деяких металів і їх оксидів на процес окислення вуглецю коксу. Добавка антрациту в шихту знижує реакційну здатність коксу.

Змочуваність шматків коксу шлаком і металом, швидкість просочення шматків і сорбційна здатність впливають на хід дренавання рідких продуктів плавки, співвідношення зон прямого і непрямого відновлення, газопроникність стовпа матеріалів в нижніх зонах доменної печі і інші умови протікання доменного процесу. Загальноприйнятих поглядів на значення цих властивостей, як і достатніх даних для формулювання вимог до них, поки що немає.

Сорбційна здатність коксу визначається за допомогою фотоколориметричних методів по зміні концентрації різних барвників в розчині. Підвищену цікавість дослідники виявляють до вивчення сорбційної здатності коксу. Це пояснюється тим, що при визначенні реакційної здатності не враховується вплив поверхні на величину константи швидкості реакції (одиниці виміру константи швидкості реакції  $\text{мл}/(\text{г}\cdot\text{с})$ ). Поверхня може змінюватися за рахунок розміру і кількості пор, що заважає правильно порівняти реакційну здатність коксу. Величина сорбційної здатності може дати уявлення про розміри істинної внутрішньої поверхні коксу.

### **1.1.3 Фізико-механічні властивості коксу**

Під фізико-механічними властивостями коксу мають на увазі крупність шматків, рівномірність гранулометричного складу і міцність по відношенню до подрібнюючих і стираючих зусиль, тобто властивості, пов'язані з величиною і формою шматків коксу. Ці властивості було б правильніше назвати фізико-механічними властивостями насипної маси, розуміючи під насипною масою сукупність шматків і порожнеч між ними в стані насипу в цьому об'ємі. При цьому розмір, форма і рівномірність шматків (у загальному випадку - розподіл шматків по розмірах) визначає властивості насипної маси коксу в кожний момент, а міцність шматків коксу, тобто їх здатність чинити опір дроблячим і стираючим зусиллям, є чинник стабільності властивостей насипної маси коксу при накладенні (дії) на неї

руйнівних зусиль. Крупність і розподіл шматків по розмірах визначається заданими ситового аналізу.

Насипна маса як сукупність порожнеч і шматків коксу, що заповнюють якийсь певний об'єм, має свою кількісну характеристику - величину насипної маси коксу, тобто маси шматків коксу в одиниці об'єму.

До недавнього часу цей показник називали "насипною вагою" коксу. Такий показник у вітчизняній практиці рідко застосовується для характеристики фізико-механичних властивостей коксу. Іноді питому насипну масу вимірюють при розрахунках, пов'язаних із заповненням коксом різних місткостей.

Питома насипна маса змінюється під дією на кокс руйнівних зусиль і багато в чому визначається величиною шматків, їх формою і розподілом по розмірах.

Насипна вага залежить від ситового складу, щільності укладання шматків, уявної питомої ваги і вологості коксу. На одному і тому ж заводі, де коливання зольності і уявної питомої ваги коксу відносно невеликі, основним чинником добових коливань насипної ваги є міра рівномірності ситового складу.

Ситовий, або гранулометричний, склад визначається розсіванням проби коксу на декількох ситах з певними розмірами отворів.

У міжнародній практиці прийняті сита з круглими отворами 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 100; 120 і 140мм в діаметрі, а також з квадратними отворами  $\frac{1}{2}$ ;  $\frac{3}{4}$ ; 1;  $1\frac{1}{2}$ ; 2; 3; 4 і 5 дюймів збоку квадрата.

Для спрощення ситового аналізу раніше користувалися меншим набором сит з квадратними отворами із стороною квадрата 10; 25; 40; 60; 80мм або круглими діаметром 10; 20; 30; 40; 60; 80мм.

Маса проби для ситового аналізу складається з 12 - 15 порцій по 20 - 35кг кожна. Загальна маса усієї проби рівна 300 - 350кг.

Рівномірне і невелике навантаження на грохот забезпечується живильником. На грохоті встановлені в 2 яруси сита з квадратними отворами; верхній ярус - сита з отворами 25×25 (перше по ходу коксу) і 80×80мм (друге). На нижньому ярусі розташовані сита з отворами 40×40 і 60×60мм.

Таким чином, кокс ділиться на шматки розмірами більш 80мм, 60 - 80, 40 - 60, 25 - 40 і менш 25мм. Усі шматки, що пройшли через сито з великими отворами і що залишилися на наступному по розмірах ситі з меншими отворами, утворюють клас коксу. Замість того, щоб визначати число шматків в кожному

класі, знаходять загальну масу їх і обчислюють відсоток змісту в коксі класу кожного інтервалу. Таким чином, розподіл шматків по розмірах характеризується відсотковим вмістом в коксі шматків дискретних класів крупноти.

Збіжність результатів розсівання на механічному грохоті і при ручному розсіванні задовільна. Чіткість відділення окремих класів складає від 94 до 98%.

При використанні сит з круглими отворами збіжність результатів ситового аналізу вища.

Результати розсівання на ситах з квадратними отворами відрізняються від результатів розсівання на ситах з круглими отворами (при діаметрі отворів, рівному сторонам квадрата). Це пояснюється більшою площею квадратного отвору і специфікою форми шматків коксу. В той же час дані, отримані при розсіванні на ситах з однією формою отворів, можна розрахунком привести до результатів розсівання на ситах з іншою формою отворів. В середньому коефіцієнт перерахунку дорівнює 1,14.

Максимальний розмір шматків товарного коксу може дорівнювати половині ширини камери коксування, а мінімальний залежить від умов підготовки коксу до використання.

Ситовий склад коксу залежить як від технологічних чинників його виробництва, так і від властивостей початкової сировини. Умови коксування і властивості сировини впливають на зміст в коксі шматків розміром більш 80мм і менш 40мм. Зміст класу 60 - 80мм менше залежить від умов коксування. Подальша підготовка коксу до використання дозволяє в широких межах змінювати ситовий склад і характеристики міцності коксу, проте це зв'язано з деякими втратами ресурсів крупного коксу (у зв'язку з переведенням його в дрібні класи при руйнуванні).

Не дивлячись на те, що ситові розсівання коксу тривалий час застосовуються і в дослідницькій, і у виробничій практиці, вони не отримали ще належного використання, очевидно, із-за недостатньої наочності табличного оформлення, результатів ситового аналізу. В той же час є ряд способів обробки цих результатів з отриманням однозначних узагальнювальних показників.

Форму шматків коксу деякі дослідники відносять до найважливіших чинників, що визначають газодинаміку стовпа шихтових матеріалів в доменній печі. Існує думка, що форма шматків багато в чому визначає результати ситового аналізу, роблячи їх непоказовими.

В більшості випадків користуються середньозваженим діаметром, як простішим в обчисленні і таким, що дає певне уявлення про середню крупність коксу, або гармонійним.

Середньозважений діаметр шматків звичайного доменного коксу коливається в межах 55 - 65мм.

Великий вплив на стабільність властивостей насипної маси чинить тріщиноватість коксу. Тріщиноватість оцінюють по кількості і протяжності тріщин на поверхні шматка методом А.С. Брука і М. Р. Мойсика. Мірою поверхневої тріщиноватості кускового коксу називається відношення довжини проєкцій подовжніх і поперечних тріщин, видимих на поверхні усіх граней шматка, до площі проєкцій цих граней. Розрізняють подовжню, поперечну і загальну тріщиноватість.

Загальну тріщиноватість можна визначити рентгенографічним методом. В цьому випадку враховуються також внутрішні тріщини, тобто такі, які не виходять на поверхню шматків. На тріщиноватість впливають властивості початкової сировини і швидкість коксування.

Міра тріщиноватості шматків, розмір яких більш 60мм, знаходиться зазвичай в межах 0,15 - 0,30см/см<sup>2</sup>.

## **1.2 Основні властивості пека**

### **1.2.1 Фізико-хімічні властивості пеків**

Пек кам'яновугільний є продуктом коксового виробництва. При коксуванні спеціальних сортів вугілля (що коксуються) в коксових батареях отримують: кокс, смолу коксування, і газу коксування. Кокс з вугілля, що коксується, містить багато мінеральних домішок і не годиться для електродного виробництва. У смолі коксування вміст домішок невеликий, і вона служить сировиною для виробництва кам'яновугільного пека.

Смолу нагрівають до 300 - 350°C, обробляють повітрям, і з неї видаляють легкокиплячі фракції. Маса, що залишилася, називається пеком.

Пек - це однорідна на вигляд, термопластична речовина чорного кольору з блискучим раковистим зламом. Елементний склад (%): 92 - 93 С; 4,3 - 4,7 Н<sub>2</sub>; 0,3 - 0,85 S; 1,7 - 1,8 N<sub>2</sub>; 0,8 - 1,0 O<sub>2</sub>. Щільність 1,2 - 1,3г/см<sup>3</sup>, зольність 0,2 - 0,3%. Не має певних температур плавлення і твердіння; плавиться в інтервалі, що характеризується температурою розм'якшення. Розрізняють пек кам'яновугільний середньотемпературний (температура

розм'якшення 65 - 90°C; вихід летючих речовин, що утворюються при термічному розкладанні, 53 - 63%) і високотемпературний (температура розм'якшення 135 - 150°C; вихід летючих речовин, що утворюються при термічному розкладанні 43 - 54%).

Основні фізико-хімічні показники для обох сортів пека: щільність, в'язкість, поверхневе натягіння, теплоємність, теплопровідність. Вони визначаються характеристикою сировини і умовами отримання пеків.

Так, на фізико-хімічні показники середньотемпературного пека чинять вплив якість смоли і умови її фракціонування. Якісні показники високотемпературного пека визначаються методом і технологією його отримання, в першу чергу, мірою термічної дії.

Відмінності в умовах отримання і характеристиці сировини особливо проявляються на такому показнику, як вихід нерозчинних речовин. У практиці має місце таке явище, коли пеки з однаковими температурами розм'якшення мають різні значення за величиною нерозчинного залишку. Як розчинник в цьому випадку зазвичай застосовують толуол.

Для середньотемпературних пеків це пояснюється тим, що при фракціонуванні смоли шляхом термічної дії змінюються первинні властивості нестійких речовин. В результаті процесів конденсації, полімеризації і розкладання з наступним ущільненням частини продуктів розкладання утворюються нові речовини, нерозчинні в толуолі, піридині і інших розчинниках. Внаслідок своєї нелетючості ці речовини залишаються в печі і, в основному, характеризують якість його. На кількість нерозчинних речовин, окрім нагріву, впливають такі умови фракціонування смоли, як тиск, температура, тривалість термічної дії і витрата водяної пари. Таким чином, залежно від умов проведення процесу фракціонування смоли склад пеку змінюється, головним чином, за рахунок різного змісту нерозчинних речовин. Останні мають вирішальне значення для оцінки якості пека, що йде на переробку у високотемпературний пек і надалі, - в електродний кокс.

Вивченням пека залежно від умов отримання займалися багато дослідників. Пеки, отримані при фракціонуванні смоли, під вакуумом містять менше нерозчинних речовин, ніж пеки, отримані під нормальним тиском. Спостерігається пряма залежність змісту нерозчинних речовин в печі від величини вживаного вакууму.

При фракціонуванні смоли за участю водяної пари міра підвищення змісту в печі нерозчинних речовин менша, ніж при фракціонуванні без пари, і більше, ніж при фракціонуванні під вакуумом.

Швидкість фракціонування смоли дуже істотно впливає на зміст нерозчинних речовин. Чим швидше проводиться нагрів смоли, тим менша швидкість процесів утворення продуктів ущільнення. Вважають, що зміни якості пека при підвищенні швидкості аналогічні змінам при фракціонуванні смоли під зниженим тиском.

Апаратне оформлення вживаних в промисловій практиці способів фракціонування смоли спрямоване на максимальне запобігання розвитку процесів полімеризації, конденсації і розкладання нестійких з'єднань смоли, що досягається переходом до фракціонування смоли в безперервно діючих трубчастих агрегатах, оснащенням кубових агрегатів періодичної дії потужними вакуум-насосами.

Це в деякій мірі обмежує можливості отримання оптимальної сировини для виробництва електродного коксу, коли вимагається пек з максимальним змістом продуктів ущільнення. Не менш істотним чинником, що впливає на якість середньотемпературного пека, є також початкова характеристика смоли, яка у свою чергу залежить від природи вугілля і умов коксування. Характеристика пеків з близькою температурою розм'якшення, отриманих в однакових умовах, але з різних смол, приведена в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Характеристика пеків залежно від властивостей смоли

Пек			Смола		
Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летючих речовин, %	Питома вага при 20°С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	В'язкість при 90°С
74	19,6	67,9	1,1763	3,9	2,34
74	22,0	65,4	1,1848	5,5	2,40
75	24,5	64,3	1,1980	6,3	2,46

З таблиці видно, що підвищення змісту в печі речовин, нерозчинних в толуолі, повністю відповідає підвищенню утримування їх в смолі. Характеристика смоли і умови її отримання позначаються і на інтенсивності протікання термічних і

хімічних процесів, що впливають на фізико-хімічні показники пека. Вплив сировини проявляється також і при переробці середньотемпературного пека у високотемпературний.

Щільність пеків - вище за одиницю і коливається в межах 1,25 - 1,29 для пеків з температурою розм'якшення 65 - 80°C (середньотемпературних) і 1,30 - 1,34 для пеків з температурою розм'якшення 135 - 160°C (високотемпературний).

Щільність підвищується з температурою розм'якшення; характер її зміни підкоряється лінійній залежності.

Основний чинник, що впливає на щільність, вихід нерозчинних речовин. Це видно з таблиці 1.2, в якій приведені значення щільності для пеків з близькими температурами розм'якшення, але різним виходом речовин, нерозчинних в толуолі.

Таблиця 1.2 – Зміна щільності пека залежно від виходу нерозчинних речовин

Температура розм'якшення пека, °C	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см <sup>3</sup>	
		20°C	184°C
74	19,6	1,247	1,191
75	26,0	1,300	1,211

З підвищенням температури нагріву лінійна залежність щільності від температури розм'якшення пеків зберігається (таблиця.1.3).

Таблиця 1.3 - Залежність щільності від температури розм'якшення пеків

Температура розм'якшення пека, °C	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см <sup>3</sup>			
		20°C	60°C	100°C	140°C
66	21,0	1,2863	1,2611	1,2268	1,1922
75	25,2	1,2900	1,2650	1,2387	1,2142
142	54,3	1,3263	1,3107	1,3013	1,2792

В'язкість середньотемпературних пеків міняється залежно від температури нагріву і від властивостей пека, зокрема, від виходу нерозчинних речовин; у тому і іншому випадку для в'язкості характерна різка зміна значень в певних температурних інтервалах. Аналогічний характер кривих в'язкості зберігається також при визначенні цього показника для високоплавкого пека.

Пек відноситься до поганих провідників тепла. Середня теплоємність пеків з температурою розм'якшення 130 - 150°C коливається в межах 0,344 - 0,395 кал/г·°C в інтервалі температур 20 - 150°C, змінюючись при цьому лінійно з підвищенням температури визначення (таблиця. 1.4).

Таблиця 1.4 - Середня теплоємність пеків

Температура розм'якшення, °C	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Середня теплоємність, кДж/кг·К			
		20-150°C	20-200°C	20-250°C	30-300°C
128	38,0	1,60	1,68	1,76	1,85
145	41,9	1,59	1,69	1,80	1,86
150	48,2	1,62	1,71	1,81	1,87
130	38,4	1,44	1,53	1,63	1,89
150	48,1	1,41	1,44	1,62	1,87

Пек слабо еластичний. У міру підвищення температури розм'якшення еластичність його знижується. Мірою еластичності може служити дуктильність. Дуктильність пека з температурою розм'якшення 75°C складає: при температурі нагріву 25°C - 0,15см, 45°C - 0,20см, 55°C - 0,40см.

Плинність пека з температурою розм'якшення 75°C при температурі нагріву 55°C складає  $3,5 - 8,0 \cdot 10^{-4}$  см залежно від навантаження (6 - 15 кг/см<sup>2</sup>).

Для пеків відсутня строго певна температура плавлення. Вона замінюється інтервалом розм'якшення або переходом з твердого стану в рідкий. Цей інтервал розм'якшення знаходиться між, температурою, при якій пек втрачає свою крихкість, і температурою переходу в рідкий стан він складає 30 - 40°C для середньотемпературного пека і 60 - 70°C - для високоплавкого.

### 1.2.2 Технологічні властивості пеків

Для оцінки пека як сировини для коксування велике значення має вивчення його технологічних властивостей: газовиділення, спікливості і здатності до утворення коксового залишку. При вивченні характеру газовиділення пеків може бути використаний видозмінений метод, зазвичай вживаний при дослідженні вугілля і заснований на фіксації втрати у масі летючих речовин при нагріванні навіски речовини.

Початок максимального газовиділення середньотемпературних пеків відповідає температурі 323 - 342°C, кінець 500 - 515°C. Високоплавкі пеки характеризуються меншими значеннями температурного інтервалу, швидкості газовиділення і сумарної втрати у масі.

Відмінності в характері газовиділення середньотемпературного і високоплавкого пеків є наслідком різного групового складу їх і специфічного газовиділення окремих складових пека. Вирішальний вплив на хід газовиділення високоплавкого пека чинить зміст в ньому  $\alpha$ -складової, що відрізняється зниженим сумарним газовиділенням.

Газовиділення  $\alpha$ -фракції пеків відбувається спокійно. Швидкісні криві не мають максимуму. Газовиділення  $\beta$ -складової супроводжується сильним спученням і викидами. Тому при визначенні газовиділення зменшують навішування пеку до 0,5г і додають пісок.

Для оцінки пеків запропонований також коефіцієнт спікливості, який добре узгоджується з показниками групового складу і властивостями окремих складових.

Під спікливістю розуміється здатність пеків до схоплювання і закоксуванню інертного тіла, яким в даному випадку є пековий кокс, подрібнений до 0,2 - 0,3мм. Найбільш прийнятними співвідношеннями між пеком і коксом є 1:2,5 і 1:4,0. У цих випадках виходять найміцніші корольки, помірно спучені з ясно вираженою коксовою структурою.

Як індекс спікливості приймається величина розчавлювання коксових корольків, тобто той вантаж, під дією якого коксовий корольок руйнується.

У таблиці 1.5 приведені значення індексу спікливості середньотемпературного і високоплавкого пеків.

При визначенні спекаючої здатності окремих складових середньотемпературного пека встановлено, що найвищий показник дає  $\beta$ -складова. Проте при співвідношенні 1:4 (де одна частина -  $\beta$ -складова, а

чотири частини - пековий кокс) виходять міцні коксові корольки, але непридатні до випробування, з коронкою посередині і підведеними краями.

Таблиця 1.5 - Спекливість пеків

Найменування пека	Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летючих речовин, %	Коксовий залишок по методу двох тиглів, %	Опір королька розчавлювання, кг/см
Середньотемпературний	74	19,64	67,9	43,4	3,87
Високотемпературний	162	58,70	36,9	74,0	4,45

Така ж картина спостерігається і при співвідношенні 1:2,5. При співвідношенні ж 1:5 виходять корольки з рівною горизонтальною поверхнею, придатні до випробування на розчавлювання.

При визначенні спекаючої здатності  $\alpha$  - складова в співвідношенні з коксом 1:2,5 виходять сильно спучені, слабкі, порожні усередині корольки.

Збільшення змісту пекового коксу до співвідношення 1:4 не усуває спучення  $\alpha$  - складової, не дивлячись на те, що при цьому співвідношенні частина коксу залишається сипкою. Спекаючої здатності  $\gamma$ -складова не має. Вона не дає коксового залишку.

Істотним технологічним показником є коксовий залишок, що отримується в результаті нагріву пека до повного видалення летючих. Залежно від вживаної методики виходять різні результати по виходу коксового залишку. Якщо проводити визначення в платиновому тиглі при швидкому нагріві, вихід коксу для середньотемпературного пека складе 32 - 39%. Вихід коксу по методу двох тиглів з тривалішим часом нагріву складає 43 - 46%.

При ще повільнішому нагріві (3 години) вихід коксового залишку значно збільшується і складає 56 - 62%. Величини приблизно такого ж порядку по коксовому залишку виходять і при визначенні газовиділення середньотемпературних пеків.

Вихід коксу збільшується при зменшенні швидкості нагріву. Це відбувається в результаті додаткового коксування тих фракцій пека, які газифікуються при швидкому нагріві.

Метод 3-годинного коксування представляє значний інтерес, оскільки він дає вихід коксу, відповідний виробничому. Між величиною коксового залишку, виходом речовин, нерозчинних в толуолі, і виходом летючих існує залежність: коксовий залишок збільшується у міру зростання змісту нерозчинних в толуолі, вихід летючих при цьому зменшується.

Аналогічна залежність зберігається і за умови застосування для визначення нерозчинних речовин інших розчинників - піридину і антраценового масла. Оскільки високотемпературний пек відрізняється підвищеним вмістом нерозчинних речовин, то і по коксовому залишку він відрізняється від середньотемпературного підвищеним виходом.

### 1.2.3 Хімічний склад пеків

Зважаючи на складність хімічного складу пеки, як і інші аналогічні речовини, наприклад бітуми, характеризуються груповим складом, вивчати який можна методом розподілу на окремі фракції з однаковим відношенням до певних розчинників.

Пек розділяють на фракції при послідовному екстрагуванні декількома розчинниками, причому кожен з них додають після ретельного видалення попереднього.

Кращими розчинниками кам'яновугільного пека є піридин, анілін, хлороформ. Знижену розчинювальну здатність по відношенню до пеку мають сірковуглець, хлороформ, дихлоретан, толуол, бензол. У етиловому спирті і нафтових продуктах розчинність пека ще нижча.

Найбільш поширений метод визначення групового складу полягає в послідовній обробці пека спочатку бензолом для виділення нерозчинної в нім частини (так званою  $\alpha$ -фракції), потім після видалення розчинника - в розподілі частини, що залишилася, на фракцію, нерозчинну в бензині ( $\beta$ -фракція) і розчинну в бензині ( $\gamma$ -фракція).

При збільшенні числа розчинників кількість фракції може бути відповідно збільшена.

Вихід і характеристика окремих фракцій пека при визначенні групового складу в рівних умовах залежить від характеристики і властивостей пеків (їх

температури розм'якшення, зміст продуктів ущільнення) і методу їх отримання.

Фракція, нерозчинна в бензолі, є чорним порошком, який при нагріванні не переходить в рідкий стан і не має еластичних і пластичних властивостей. Фракція, розчинна в бензолі, але нерозчинна в бензині, є пекоподібною речовиною чорного кольору з блискучою поверхнею, здатна розм'якшуватися при нагріванні і витягуватися в нитку. Фракція, розчинна в бензолі і в бензині, є коричнево-червоною масою, сумішшю масла і кристалів.

З підвищенням температури розм'якшення пека вихід нерозчинних в бензолі фракцій підвищується за рахунок зменшення виходу двох інших. Нерозчинна в бензолі фракція обробкою піридином може бути розділена на дві: нерозчинну і розчинну в піридині, які відрізняються елементарним складом і питомою вагою. На підставі цього можна припустити, що фракція, нерозчинна в бензолі, у свою чергу, є сумішшю продуктів, з різною мірою конденсації, складу, структури, мають різну розчинність, плавкість, коксовий залишок і т. д.

Вихід з'єднань, нерозчинних в піридині, змінюється залежно від порядку обробки пека розчинниками.

Для середньотемпературного пека у разі обробки його безпосередньо піридином нерозчинний залишок складає 8,5%; вихід нерозчинного в піридині залишку після попередньої обробки пека бензолом - 17,9%. Це пояснюється, ефективнішим впливом піридину у присутності частин пека, розчинних в бензолі і бензині.

Завдяки плавному переходу між окремими складовими, пек є єдиним цілим і його властивості визначаються сумою властивостей окремих складових.

Молекулярна вага нерозчинних в бензині і розчинних в бензолі фракцій середньотемпературного пека складає 486 - 255, відповідних фракцій високоплавкого пека - дещо вищий (512 - 290).

Аналогічні значення молекулярних вагів для середньотемпературного пека багатьма іншими дослідниками встановлені для основної маси пека (у кількості 81,9% в межах 538 - 315).

Хімічний склад кам'яновугільних пеків до теперішнього часу мало вивчений. Відомо, що пек складається в основному з висококиплячих ароматичних і гетероциклічних з'єднань.

При вивченні хімічного складу використовується не сам пек, а продукти його переробки: фракції, що отримуються при перегонці, смола, що отримується при коксуванні, дистиляти, що виділяються в процесі підвищення температури розм'якшення пека.

Використання для з'ясування хімічного складу продуктів переробки пека пояснюється його специфічними властивостями. Із-за наявності з'єднань, що висококонденсують, пек нерозчиняється повністю ні в одному з відомих розчинників. Особливо великий залишок виходить при розчиненні пеків з високою температурою розм'якшення.

Вважається, що в печі можна чекати наявності великої кількості з'єднань - більше 180, а може бути і близько 5000. Кількість насправді виділених з'єднань складає близько ~50.

За допомогою адсорбційного аналізу доведена наявність в печі 2,3-бензантрацена, 1,2-бензкарбазола, бразана; шляхом обробки фракцій пека, киплячих вище 400°C, різними розчинниками в з'єднанні із ступінчастою кристалізацією і утворенням пикратів виділені: 3,4-бензпирен, 1,2-бензпирен, 1,2-бензантрацен, перилен. Методом калиплавлення з цієї ж фракції були отримані 1,2 - і 2,3-бензофлуорен. Фракція, що википає вище піреновою, виявилася багатою кисневмісними з'єднаннями, зокрема бразаном. З маточного розчину бразана був виділений 1,9-бензоксантен.

Фракціонуванням під вакуумом, кристалізацією, хроматографією і хімічними методами з середньотемпературного пека виділені наступні з'єднання: флюорантен, 1,2-бензантрацен, хризен, 4-метилпирен, 1-2-8-триметилфенантрен, нафтацен, алкилбразан, 2-3-бензокарбазол, трифенілен, 1-2-бензофлуорен.

У пекових дистилятах знаходиться 5 - 6% основаній. У чистому вигляді отриманий 3,4-бензакридин; виділений також  $\beta$ -нафтиламін.

До складу пека, окрім відомих поліциклічних ароматичних з'єднань (карбо- і гетероциклічних, як пирен, хризен, нафтацен, бразан і трифенілен), можливо, входять продукти полімеризації і конденсації, дуже активні і нестійкі до нагрівання і дії каталізаторів, навіть при температурі 300°C знову здатні полімеризуватися і конденсуватися.

Завдяки наявності великого числа полярних гетероциклічних з'єднань підвищена активність в печі повинна проявлятися за рахунок електростатичних зв'язків, існуючих як усередині молекули між різнойменно зарядженими атомами, так і між окремими молекулами.

На підставі викладеного хімічний склад пека може бути представлений таким чином.

Фракція, розчинна в бензолі ( $\beta$ -фракція), це сума карбо- і гетерогенних поліциклічних ароматичних з'єднань з 4-6 бензоловими ядрами. Фракція, розчинна в бензині ( $\gamma$ -фракція), характеризується наявністю багатокільчастих з'єднань (типу динафтокоронен, тетранафтопирен) з молекулярною вагою 450 - 550. До складу її входять з'єднання, що містять азот, сірку і кисень. Окрім багатоядерних індивідуальних з'єднань, в цій фракції знаходяться продукти конденсації і полімеризації, що утворилися на основі ароматичних з'єднань попередньої фракції.

Продукти подальшого ущільнення - з'єднання з підвищеним числом ароматичних кілець - представляють групу, що іменується  $\alpha$ -фракцією, нерозчинну в бензолі.

#### 1.2.4 Структура пека

Уявлення про структуру пека різні. Деякі автори характеризують пек як колоїдну систему, в якій  $\beta$ -фракція (нерозчинна в бензині) являється найважливішою складовою і функції її зводяться до того, щоб гомогенізувати усю систему; гомогенізуючий вплив  $\beta$ -фракції переважає над розчинювальною здатністю  $\gamma$ -фракції (розчинною в бензолі і в бензині). Гіпотези про колоїдну структуру пека дотримуються багато дослідників, які дійшли цього висновку в результаті дослідження в'язкості і інших властивостей пеків.

Деякі дослідники схильні думати, що пек є переохолодженою рідиною з інертним наповнювачем, що тонко диспергує. Як і будь-яка багатоконпонентна суміш, в якій жодна речовина не знаходиться в переважаючій кількості, пек не піддається кристалізації, а висока в'язкість його при звичайних температурах уповільнює утворення регулярних решіток для якого-небудь наенасиченого компонента. Завдяки діючим між молекулами силам Вандер-Ваальса переохолоджена рідина при низьких температурах проявляє себе як неорганізоване тверде тіло.

За даними Бернса і Вууда, нижче за критичну точку, якій відповідає в'язкість біля  $10^{13}$  пуаз, пек знаходиться в скловидному стані і проявляє механічні і фізичні властивості аморфної твердої речовини. При цьому

щільність, питома теплоємність, термічна провідність і діелектрична постійна втрачають свою залежність від температури.

При вивченні пеків під мікроскопом спостерігаються дисперсні частинки величиною 1 - 3 мкм, що істотно не відрізняються по конфігурації.

Розмиті нехарактерні рентгенограми пеків з різною температурою розм'якшення пояснюються, мабуть, тим, що ароматичні з'єднання (представляючі  $\alpha$  - і  $\beta$  - фракції) об'єднані у вуглецеві сітки і пакети з бічними групами і атомами у вигляді високодисперсних колоїдних часток, що знаходяться на великих відстанях один від одного. Цим обумовлюється також і рухливість системи. Деякі дослідники називають таку систему турбостатичною, тобто системою, в якій атоми вуглецю згруповані в подібних медовим стільникам плоскі шари, паралельні один одному, але в той же час безладно орієнтовані. На відміну від  $\alpha$  - і  $\beta$  - фракцій  $\gamma$  - фракцію складають переважно кристалічні речовини, подібні по структурі фенантрону, а також кристалічним речовинам, що знаходяться в пековій смолі.