

УДК (546.21 + 543.272.3 + 66.074.36 + 543.632.40) : (035.684 + 032.36)

ВМІСТ КИСНЮ, АЗОТУ, ВОДНЮ, ВУГЛЕЦЮ, СІРКИ В КОКСАХ ТА ГРАФІТОВИХ МАТЕРІАЛАХ*

М. Калинюк, кандидат технічних наук, завідувач лабораторії,
Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, м. Київ

Представлено огляд літератури з технології коксування вугілля та нафти, виготовлення графітових матеріалів, методів та приладів для аналізу коксів, графітів, нафтопродуктів на вміст С, Н, N, S, O. Показана недостатність інформації стосовно вмісту газових домішок (С, Н, N, S, O) у продуктах коксування й графітових тиглях, що використовують для аналізу газів у металах та інших неорганічних матеріалах. Розроблено методики аналізів коксів та графітових матеріалів на вміст С, Н, N, S, O на приладах CHN600, TC436, TN114, CHNS628 фірми LECO.

Literature review on technology of the coking of coal and petroleum, manufacture of graphite materials on methods and instruments for analyses of cokes, graphites, oil products on C, H, N, S, O contents are presented. Insufficiency of conformation about gaseous admixtures (C, H, N, S, O) in coking products and graphite crucibles, that are used for analyses gases in metals and others inorganic materials, are pointed. Methods of the analyses of cokes and graphite materials on C, H, N, S, O contents in CHN600, TC436, TN114, CHNS628 firm LECO are prepared.

Ключові слова: визначення, кисень, азот, водень, вуглець, сірка, кокс, графіт.
Keywords: determination, oxygen, nitrogen, hydrogen, carbon, sulphur, coke, graphite.

У роботах [1—4] наведено основні технології виробництва коксів. Сировиною для графітових матеріалів (ГМ) слугують продукти нафтової та кам'яно-вугільної промисловості [5—8]:

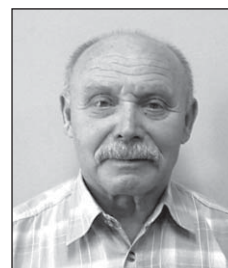
- піролізні та крекінгові нафтові кокси;
- антрацит та термоантрацит;
- пекові кокси;
- зв'язувальні матеріали (кам'яновугільні пеки та смолопеки).

ГМ використовують у металургії, машинобудуванні, хімічній та напівпровідниковій промисловості, авіа- та ракетобудуванні, електротехніці та електроніці, ядерній енергетиці. Такий широкий діапазон застосування ГМ пояснюється їхніми унікальними властивостями [5—8]:

- щільністю та пористістю, які можна регулювати в широкому інтервалі;
- високими міцністю, електро- та теплопровідністю, вогнетривкістю, зносо- та теплостійкістю в діапазоні температур від кімнатної до 3000 °С;
- низьким коефіцієнтом лінійного розширення (незмінністю розмірів зі зміною температури);
- можливістю точної механічної обробки.

У роботах [5—8] наведено технології вироблення різноманітних марок ГМ та виготовлення із них виробів. Основні фізико-механічні характеристики графітових матеріалів такі:

* Автор висловлює щире подяку Кріпаку В.Л. за консультації з технології коксування вугілля та нафтопродуктів і Кравченку В.О. за допомогу в проведенні аналізів коксів та графітових матеріалів на вміст сірки.



- ♦ щільність — (1,5...1,8) г / см³;
- ♦ зольність — ≤ 0,03 % мас.;
- ♦ механічна міцність на стискання — (100...1000) кгс/см²;
- ♦ пористість — (25...30) % мас.;
- ♦ питомий електроопір — (10...40) ом·мм²/м.

Для визначення вмісту газових домішок (O, N, H) у металах та інших неорганічних матеріалах використовують графітові тиглі (ГТ), які нагрівають у печах опору або в індукційних печах [9—11]. Ці тиглі виготовляють із графітових матеріалів (ГМ). Найбільш прийнятні для ГТ з точки зору аналізу газів у металах — марки МГ-1, МПГ-6-ОСЧ, МПГ-8-ОСЧ, основою яких є нафтові кокси [5—8].

Вуглець та сірку в неорганічних та органічних матеріалах визначають у тиглях, виготовлених із вогнетривів (ZrO₂ або SiO₂).

Хімічний склад коксів, вміст та кількість домішок мають великий вплив на якість ГМ та ГТ [5—11].

Під час аналізу ГТ повинні досліджуватися [9—11, 43]:

1. контейнер для розміщення зразка, що аналізується;
2. нагрівач, через який проходить змінний електричний струм або який нагрівають у в/ч індукторі;
3. джерело постачання вуглецю в металевий розплав, у якому він розчиняється й реагує з неметалевими включеннями, що містяться у розплавленому металі, з утворенням молекул CO, N₂, H₂. Останні потоком газу-носія (гелію, азоту, аргону) переміщують в детектори для визначення вмісту O, N, H.

Із часів СРСР до сьогодні аналізатори та ГТ для визначення вмісту газів у металах та неметалевих матеріалах — імпорتنі. У 70-80 роках минулого сторіччя в СРСР були намагання створити вітчизняні ГТ на заводах, що виробляли ГМ й виробили з них (у Новочеркаську, Електровугілля, Москві, Челябінську). В цих роботах брав активну участь і автор цієї статті [12, 13]. Погане розмежування функцій між підприємствами, що належали до різних міністерств, низький рівень обладнання та технологічної дисципліни, постійні та не завжди контрольовані коливання якості початкових компонентів стали на заваді повному виконанню цієї роботи. Але були й досягнення:

- * підібрано основні компоненти ГМ для вироблення ГТ;
- * визначено основні показники якості тиглів (табл. 1);
- * досліджено вплив конструктивних особливостей тиглів та способів оброблення їхніх контактних поверхней на величину електричного струму, що проходить крізь ці тиглі;

Таблиця 1. Технічні характеристики графітових тиглів [12,13]

Table 1. Technical descriptions of the graphite crucibles [12,13]

Характеристика	Величина	
Густина, г/см ³	> 1,50	
Пористість, % мас.	< 30	
Питомий електроопір, ом·мм ² /м	15...30	
Механічна міцність на стискання, кгс/см ²	≥ 150	
Вміст газових домішок, % мас.	Кисень	< 0,0005
	Азот	< 0,0005
	Водень	< 0,00005

* вивчено взаємодію тиглів із розплавленими металами (сплавами на основі Fe, Ni, Co, Ti, Zr, Nb, V, W та інших);

* визначено максимально допустимі рівні вмісту газів у графітових тиглях (аналіз тигля без металу);

* проаналізовано метали та сплави на їх основі з високими та низькими вмістами O, N, H, неметалеві з'єднання (оксиди, нітриди, гідриди);

* створено різні конструкції ГТ та визначено їх оптимальні розміри для аналізування металів з різними фізико-хімічними властивостями (температурами плавлення, випаровуваннями рідких металів, взаємодіями з графітом тощо);

* виготовлено перші партії ГТ для аналізування металів та неорганічних матеріалів на вміст газових домішок.

Аналізи металів та неорганічних матеріалів на вміст O, N, H, виконані в імпорتنих та експериментальних вітчизняних графітових тиглях, засвідчили добру узгодженість результатів [12, 13].

На ринку ГТ часто зустрічається контрафактна продукція: розміри тиглів, їхня механічна міцність, електропровідність (електроопір), рівень холостої поправки та інші характеристики не відповідають навіть мінімальним вимогам (табл. 1).

Вихід із цієї ситуації — розроблення вітчизняних стандартів на ГТ, створення їхнього виробництва, розроблення еталонів коксів, графітів, вугілля на вміст кисню, азоту, водню, вуглецю та сірки.

У таблиці 2 наведено основні характеристики аналізаторів фірм *Leco, Eltra, Carlo Erbo, Horiba, Heraeus, Bruker, Velp Scientifica, Ströhlein* для визначення вмісту C, S, H, N, O у коксах, вугілля, нафтопродуктах, ГМ. Цю інформацію взято із рекламних проспектів фірм та інструкцій з експлуатації приладів. Аналітичні зразки спалюють у потоці

Таблиця 2. Аналізатори з визначення вмісту C, H, N, S, O в органічних сполуках (вугіллі, коксі, графіті та інших)

Table 2. Analysers for determination of the C, H, N, S, O contents in organic compounds (coals, cokes, graphites and others)

№	Фірма	Назва приладу	Параметри методики
1	Leco	SC 832 SC 632 TruVac TruSpec	Гориз.під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, маса проби (0,1..0,5) г, C, S (0,0003...100) %, IR детектор, T 1550 °C, τ (4...10) хв
		CHN 600 CHN 2000 CHNS 628 CHNO 2000	Верт. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, проба (0,5...2) г, C (0,001 ...100) %, N, H, S, O (0,01...100) %, N-дет.теплопровід., O — піроліз, C, S — IR детектор, T 1000 °C, τ (4...10) хв
2	Eltra	CS 500 CS 2000	Гориз. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, проба — до 0,5 г, C (0,0025...100) %, S (0,001.. 100) %, C, S — IR детект., T 1550 °C, τ (5..10) хв
3	Carlo Erbo	NA 1500 (H, N, C, S, O)	Верт. під опору, нагрів. проби в He 99,995 %, уведен. дози O ₂ у момент спалюв., маса проби до 0,5 г, C,H,N,S,O (0,01...100) %, C,H,N,S — хроматограф, колонка, O — піроліз, T 1000 °C, τ (6...10) хв
		Thermoflash CHNSO EA1112	
4	Horiba	EMIA 8100 Series	Верт. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, маса проби ~ 1,0 г, C (0...6) %, S (0...1) %, IR — детектор, T 1450 °C, τ (4...10) хв
5	Heraeus	CHN Rapid CN Rapid N Rapid	Верт. під опору, спалюв. проби в суміші O ₂ 99,995 % + He 99,995 %, проба (0,5...25) мг, C,H (0,001...100) %, IR — детект., N (0,001... 50) %, детектор з теплопровідн., поглинання на сілікогелі, T 950 °C, τ (10...14) хв
6	Bruker	G4 Icarus TF	Гориз. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, проба (0,1...0,5) г, C, S (0,0005...100) %, IR — детектор, T 1550 °C, τ (4...6) хв
7	Velp Scientifica	NDA 701	Верт. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, маса проби до 0,2 г, N (0,003...50) %, детектор з теплопровідності, T 1000 °C, τ (4...6) хв
8	Str hlein	C - mat 500 S - mat 500	Гориз. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, маса проби (0,1...0,5) г, C,S (0...4) %, IR — детектор, T 1350 °C, τ 4 хв
		Coulomat 702	Гориз. під опору, спалюв. проби в O ₂ ≥ 99,5 %, маса проби 0.2 г, C (0...10) %, S (0...5) %, IR — детектор, T 1350 °C, τ 4 хв

кисню з використанням горизонтальних чи вертикальних печей опору. Фірма Carlo Erbo пропонує нагрівання проби, що аналізується, в потоці He ≥ 99,995 % мас. із уведенням дози кисню в момент спалювання цієї проби. На приладах фірми Heraeus пробу спалюють у суміші He з O₂ (чистота газів ≥ 99,995 % мас.). Використання кисню чистотою < 99,5 % мас. не дозволяє визначати вміст азоту в органічних матеріалах [43]. Для всіх приладів температури аналізів коливаються в інтервалі (950...1550) °C, а маси наважок — 0,5 мг...2,0 г. Прилади, зазначені в табл. 2, створено для аналізів органічних матеріалів. Із неорганічних сполук лише гідриди деяких перехідних металів (Ti, Zr, Nb тощо) можна аналізувати на вміст водню шляхом спалювання аналітичної наважки в потоці кисню [43].

Існує багато стандартів різних країн (США, Китаю, Польщі, України, РФ, інших) із методів визначення вмісту O, N, H, C, S у вугіллі, коксах, нафтових та графітових матеріалах:

Наприклад, щодо вуглецю [14, 15, 19, 24, 32—37, 39, 40];

водню [14, 15, 19, 24, 32—34, 39, 41];

азоту [14, 15, 23, 24, 26, 30—34, 37—39];

кисню [25, 38, 41, 42];

сірки [17, 22, 29, 35, 36];

вологи [18, 21, 27];

підготування проби [16, 20, 28].

На жаль, є дуже мало публікацій із практичного застосування цих стандартів. У роботах [30, 31] використано модифікований метод Кьельдаля для визначення вмісту азоту в коксах, вугіллі, нафтопродуктах. У роботах [41, 42] представлено методики визначення вмісту кисню й водню у вуглецевих матеріалах та нафтових залишках. У роботах [32—39] наведено методичні рекомендації з визначення C, H, N, O, S у коксах, вугіллі, нафтопродуктах на приладах фірми LECO.

За використання температур спалювання (нагрівання) проб до 1550 °C можна визначити вміст кисню

та азоту, які містяться лише в органічній частині вугілля, коксу, ГМ, ГТ, нафтопродуктів. Кисень й азот, що містяться в мінеральній частині цих матеріалів у виді оксидів і нітридів, не можуть бути визначені за таких температур у процесах аналізів [9—11, 43]. За термічного розкладання аналітичної наважки в потоці інертного газу (аргону, азоту) кисень із палива виділяється у виді CO_2 , CO , H_2O [25]. Ці оксидні сполуки відновлюються над розжареною гранульованою чистою чи платинованою (із нанесенням платини) сажею до CO і H_2 . Температура відновлення на чистій сажі (1100...1200) °С, а на платинованій — (900...1000) °С. Такі температури низькі для відновлення оксидів і нітридів, що містяться як домішки у мінеральній частині вугілля, коксу, нафтопродуктів [9—11].

Автори роботи [39] визначали вміст кисню й азоту в коксі, графіті та вуглеці шляхом нагрівання аналітичних зразків, розміщених у графітових тиглях, у потоці гелію. Але замість температур дегазації тиглів й аналізу зразків вони наводять потужність електричного струму, який проходить крізь ці тиглі. Такої інформації недостатньо для судження щодо температури нагрівання тиглів під час дегазації й аналізу [43].

У роботах [23, 26, 30, 31] вміст азоту в коксах, вугіллі, нафтопродуктах визначали методом Кьельдаля. Час аналізу за цим методом ≥ 2 години. У цьому методі використовують кислоти, луги, інші шкідливі хімічні речовини, що вимагає суворої техніки безпеки

Із літературного огляду можна зробити такі висновки:

1. За спалення (термічного розкладання в інертному газі) аналітичних наважок із коксу, вугілля, нафтопродуктів в атмосфері кисню можна визначити вміст кисню й азоту лише в органічній частині матеріалу. Із оксидів та нітридів, що містяться в мінеральній частині, кисень й азот не можуть бути екстраговані в газову фазу, а їхні концентрації не можуть бути визначені.

2. Вміст вуглецю, водню й сірки в коксах та ГМ можна визначити шляхом спалення аналітичних наважок у кисні.

3. У хімічних методах аналізів, для визначення вмісту кисню й азоту в коксах, вугіллі, нафтопродуктах, використовують шкідливі реактиви (кислоти, луги та інші).

4. Дуже мало інформації стосовно практичного застосування методів визначення вмісту O, N, H, C, S у реальних графітових матеріалах і тиглях.

У нашій роботі використано кокси вітчизняного та зарубіжного виробництва, що пройшли різну технологічну обробку (табл. 3). Зразки коксу масою (0,03...0,5) г сушили в муфельній печі за 110 °С протягом (1,5...2) годин [18, 21, 27]. Ці зразки перед аналізом зберігали в ексікаторі, який заповнювали аргоном. Останній, перед подаванням в ексікатор, осушували фосфорним ангідридом та (або) хлористим кальцієм. Ці хімічні реагенти також закладали в ексікатор. У пробопідготовці враховано рекомендації робіт [16, 20, 28].

Експерименти проведено з використанням приладів фірми LECO: TC436 (кисень, азот), RO316 (кисень), TN114 (азот), CHN600 (вуглець, водень), CHNS628 (сірка). Визначено оптимальні параметри аналізів коксу на вміст O, N, H, C, S:

1. Вміст кисню й азоту в коксах, ГМ та ГТ визначався на приладах TC436, RO316, TN114 із використанням графітових тиглів фірми LECO з урахуванням інформації [38]. На цих приладах можна визначити вміст кисню й азоту, які містяться

Таблиця 3. Матеріали, які використано в роботі

Table 3. Materials, which were used in work

№	Матеріал	Назва
1	Кокс	Красноводський, сирий
2		фракція - 2 + 1
3		відпал у вакуумі 1300 °С
4		фракція - 2 + 1
5		Піролізний, сирий
6		фракція - 4 + 2
7		відпал у вакуумі 1300 °С
8		фракція - 4 + 2
9		Крекінговий, сирий
10		фракція - 2 + 1
11	Графіт	Фірма «Сопосо», марка «Superpremium», КТР $1,7 \times 10^{-7}$ 1/град
12		фракція - 2 + 1
13		фракція - 4 + 2
14		фракція - 2 + 1
15		фракція - 1 мм
16	Пековий, фірма «Nichimen»	фракція - 2 + 1
17	Нафтовий, фірма «PEL», КТР $1,4 \times 10^{-7}$ 1/град	фракція - 2 + 1
18	Графітовий тигель LECO	
19	Графітовий тигель LECO після дегазації 2500 °С	
20	Графітовий тигель HE3	
21	Графітовий тигель HE3 після дегазації 2500 °С	
22	Графітовий тигель EE3	
23	Графітовий тигель EE3 після дегазації 2500 °С	

в коксах, ГМ та ГТ у виді оксидів, нітридів, вологи, молекулярних кисню й азоту, адсорбованих їхніми розвиненими поверхнями. Нами визначено, що результати аналізів не залежать від конструкцій тиглів різних фірм-виробників та від температури нагрівання тиглів (2000...2500) °С. Визначено, що аналітичний зразок може складатися із декількох шматочків. Результати аналізів не залежать від маси аналітичної наважки в діапазоні (0,03...0,5) г. Аналізи можна проводити в автоматичному або ручному режимах. Достатньо важко вважати зразки, які аналізувалися, такими, що представляють увесь масив коксу. Тому виконувалися 5—10 паралельних визначень. Великий розкид отриманих результатів можна пояснити нерівномірністю розподілення кисню й азоту в коксах. Це зумовлюється великою пористістю коксів (розвиненими поверхнями коксів).

Кисень у коксах міститься у виді H_2O та O_2 , адсорбованих із повітря пористою поверхнею коксу, оксидів Si, Ca та інших елементів. Азот у коксах міститься в хімічних сполуках (нітридах) й адсорбованому стані на розвинених поверхнях шматочків коксів [1—8]. Методом Кьельдаля можна визначати вміст азоту, зв'язаного в хімічні сполуки. Аналізи коксів цим методом засвідчили, що в коксах азот не зв'язаний з вуглецем або іншими елементами у хімічні сполуки. У пробах коксів № 1, 3, 5, 7, 8, 9 (табл. 3) вміст азоту не перевищував 0,005 % мас. На мас-спектрометрі МСХ4 з високотемпературною чарункою Кнудсена визначено спектри з'єднань вуглецю з різними елементами (C, CO, CO_2 та іншими). Спектрів типу C_nN_m не визначено. На растровому електронному мікроскопі JEM840 з аналізатором ORTEC (з хвильовою дисперсією) не виявлено з'єднань вуглецю з азотом. На спектрофотометрі UP20 визначали спектри поглинання інфрачервоного випромінювання. Цианід іону $[CN^-]$, який легко ідентифікується на цьому приладі, не визначено. На цих приладах неможливо визначити вміст азоту, зв'язаного в нітриди перехідних металів. Ось чому для визначення вмісту кисню й азоту в коксах, ГМ та ГТ необхідно застосовувати методи екстракції шляхом нагрівання зразка, що аналізується, у графітовому тиглі в потоці газу-носія (прилади TC436, TN114). Нами не визначався вміст азоту в коксах на приладах CHN600, CHNS628 методом спалювання коксу в потоці кисню [43].

Оптимальні параметри аналізів:

► температура дегазації порожнього тиглю 2500 °С;

- температура аналізу 2200 °С;
- маса наважки (0,2...0,3) г;
- час аналізу 40 с.

2. **Вміст вуглецю в коксах, ГМ та ГТ** визначався на приладі CHN600 [43]. Зразок, що аналізується, поміщали в олов'яну чи мідну капсулу. Останню спалювали в кварцовому тиглі в потоці кисню. Газова суміш надходила в детектор, що працює за принципом поглинання інфрачервоного випромінювання вуглекислим газом, який утворюється під час спалювання зразка коксу.

Експериментально визначено оптимальні параметри аналізів:

- ▲ температура спалювання 900 °С;
- ▲ маса наважки (0,05...0,10) г;
- ▲ час аналізу 5 хв.

3. **Вміст водню в коксах, ГМ та ГТ** визначався на приладі CHN600. У роботі [43] показано, що використання аналізаторів RH2, RH402 для визначення вмісту водню в коксах, ГМ та ГТ обмежено. На приладі CHN600 разом із вуглецем визначався вміст водню. Суміш газів, що утворюється під час спалювання зразка, надходить в детектор, у якому пари води поглинають інфрачервоне випромінювання [43]. Оптимальні параметри аналізу наведено вище.

4. **Вміст сірки в коксах, ГМ та ГТ** визначався на приладі CHNS628. Нами враховано рекомендації робіт [17, 22, 29, 35, 36]. Оптимальні параметри аналізів:

- ▼ температура спалювання (1100...1200) °С;
- ▼ маса наважки (0,05...0,10) г;
- ▼ час аналізу (2...3) хв.

У таблиці 4 наведено результати аналізів коксів та ГТ (із табл. 3) на вміст C, H, N, O, S:

1. **Відпалювання** коксу (№ 1, 3, 5) та графітових тиглів (№ 10, 12, 14) у вакуумі дозволяє знизити концентрації O, H, N у коксах (№ 2, 4, 6) та ГТ (№ 11, 13, 15) до рівня імпортованих невідпалених тиглів (№ 7, 8, 9).

2. **В імпортованих** невідпалених коксах (№ 7, 8, 9) концентрації O, H, N значно нижчі, ніж у вітчизняних невідпалених коксах (№ 1, 3, 5).

3. **У невідпалених** коксах (№ 1, 3, 5) великий вміст O, H, N і низький — вуглецю. Вакуумне оброблення коксів за порівняно низької температури (1300 °С) дозволяє знизити вміст газів (O, H, N) та підвищити вміст вуглецю.

4. **У невідпалених** коксах (№ 1, 3, 5) вміст водню в 30 разів вищий, ніж у коксах, які вакуумовано за 1300 °С (№ 2, 4, 6). В останніх вміст водню приблизно такий же, як і в імпортованих коксах (№ 7, 8, 9).

Таблиця 4. Аналіз коксів та графітових тиглів на вміст С, О, Н, N, S. % мас. *
 Table 4. Analysis of the cokes and graphite crucibles on C, O, H, N, S content, % mass. *

№	Вуглець CHN 600	Кисень TC 436 RO 316	Азот TN 114 TC 436	Водень CHN 600	Сірка CHNS 628
1	92,71 ± 0,03	1,70 ± 0,41	1,80 ± 0,41	3,12 ± 0,25	0,67 ± 0,02
2	99,02 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,21 ± 0,08	0,10 ± 0,04	0,64 ± 0,02
3	93,70 ± 0,02	1,75 ± 0,42	1,02 ± 0,35	3,21 ± 0,10	0,32 ± 0,02
4	99,53 ± 0,02	0,04 ± 0,04	0,03 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,30 ± 0,02
5	93,69 ± 0,05	1,23 ± 0,06	1,80 ± 0,35	2,61 ± 0,31	0,67 ± 0,02
6	99,09 ± 0,05	0,02 ± 0,01	0,17 ± 0,05	0,08 ± 0,03	0,64 ± 0,02
7	99,33 ± 0,03	0,03 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,09 ± 0,03	0,40 ± 0,02
8	99,31 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,22 ± 0,05	0,10 ± 0,05	0,34 ± 0,02
9	99,35 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,21 ± 0,05	0,11 ± 0,03	0,30 ± 0,02
10	99,99 ± 0,02	0,0015 ± 0,0002	0,0015 ± 0,0002	0,0015 ± 0,00002	0,0022 ± 0,0005
11	99,99 ± 0,02	0,0005 ± 0,0001	0,0005 ± 0,0001	0,00005 ± 0,00001	0,0006 ± 0,0003
12	99,99 ± 0,02	0,0015 ± 0,0003	0,0015 ± 0,0003	0,0015 ± 0,00005	0,0038 ± 0,0005
13	99,99 ± 0,02	0,0002 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,00005 ± 0,00003	0,0020 ± 0,0004
14	99,99 ± 0,02	0,0005 ± 0,0003	0,0005 ± 0,0003	0,0001 ± 0,00003	0,0019 ± 0,0005
15	99,99 ± 0,02	0,0002 ± 0,0001	0,0002 ± 0,0001	0,00005 ± 0,00003	0,0008 ± 0,0003

* — середнє із (5...10) паралельних визначень

5. **Вміст сірки** у невідпалених (№ 1, 3, 5) та відпалених (№ 2, 4, 6) коксах практично однаковий, оскільки температура відпалювання (~1300 °C) низька.

6. **Деякі елементи** (кисень, азот й, особливо, сірка) дуже погано видаляються під час коксування вугілля та нафти й вироблення ГМ та ГТ, навіть за температур ~2000 °C [1—8]. Дегазація графітових тиглів (№ 10, 12, 14) за температур ~2500 °C дозволяє значно знизити в них (№ 11, 13, 15) вміст кисню, водню, азоту та сірки.

У таблиці 5 наведено результати аналізів коксів № 1, 2 (із табл. 3), які послідовно виконано через різний час їхньої витримки в ексікаторі в атмосфері осушеного аргону. Перед першим аналізом зразки сушили за температури ~110 °C протягом (1,5...2) годин. Вміст С, Н, N, O, S у коксах не підвищується під час зберігання протягом 48 годин. Це дозволяє ретельно готувати експерименти з визначення концентрацій С, Н, N, O, S у коксах, ГМ та ГТ.

Вміст O, N, H, S, С практично не залежить від розміру фракції коксу (табл. 6).

Таблиця 5. Залежність вмісту O, N, H, S у коксах (№ 1, 2) від терміну їхнього зберігання після аналізу, % мас. *

Table 5. O, N, H, S contents in cokes (№ 1, 2) on dependence from term of their keeping after analyze, % mass. *

№ коксу	Термін зберігання, година					Аналізатор
	0	0,2	1,0	4,0	48,0	
1	1,70 ± 0,41	0,0023 ± 0,0013	0,0019 ± 0,0011	0,0020 ± 0,0013	0,0018 ± 0,0010	Кисень TC 436 RO 316
2	0,032 ± 0,014	0,0017 ± 0,0010	0,0019 ± 0,0010	0,0015 ± 0,0009	0,0016 ± 0,0011	
1	1,80 ± 0,41	0,0003 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0001	0,0003 ± 0,0002	Азот TN 114
2	0,21 ± 0,08	0,0004 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0002	0,0003 ± 0,0001	
1	3,12 ± 0,25	0,0010 ± 0,0005	0,0009 ± 0,0004	0,0010 ± 0,0005	0,0011 ± 0,0004	Водень CHN 600
2	0,10 ± 0,04	0,0004 ± 0,0002	0,0005 ± 0,0002	0,0004 ± 0,0002	0,0004 ± 0,0002	
1	0,67 ± 0,02	0,051 ± 0,010	0,051 ± 0,010	0,050 ± 0,011	0,051 ± 0,010	Сірка CHNS 628
2	0,64 ± 0,02	0,049 ± 0,012	0,050 ± 0,010	0,049 ± 0,011	0,051 ± 0,010	

* — середнє із (5...10) паралельних визначень

Таблиця 6. Залежність вмісту С, О, N, H, S у коксах від розміру фракції, % мас.*

Table 6. C, O, N, H, S contents in cokes on dependence from fraction, % мас.*

№ коксу	Аналізатор	Фракція, мм			
		- 6 + 1	- 4 + 2	- 2 + 1	- 1
7	Кисень TC 436, RO 316	0,033 ± 0,007	0,028 ± 0,008	0,033 ± 0,007	0,034 ± 0,006
	Азот TN 114	0,15 ± 0,04	0,17 ± 0,04	0,15 ± 0,03	0,16 ± 0,03
	Водень CHN 600	0,112 ± 0,009	0,069 ± 0,005	0,105 ± 0,027	0,085 ± 0,006
	Сірка CHNS 628	0,422 ± 0,022	0,410 ± 0,017	0,407 ± 0,011	0,411 ± 0,018
	Вуглець CHN 600	99,28 ± 0,03	99,36 ± 0,03	99,28 ± 0,03	99,32 ± 0,03

* — середнє із (5...10) паралельних визначень

ВИСНОВКИ

Розроблено методики аналізів коксів, графітових матеріалів та тиглів на вміст С, Н, N, O, S на приладах TC436, RO316, TN114, CHN600, CHNS628.

Вміст С, Н, N, O, S у коксах, графітових матеріалах та тиглях може коливатися у межах:

O — (0,0002...2) % мас.;

H — (0,00005...3) % мас.;

N — (0,0002...2) % мас.;


S — (0,0005...0,7) % мас.;

C — (99,00...99,99) % мас.

i залежить від технології їхнього вироблення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Speight J.G., The Chemistry and Technology of Coal, CRS Press, Taylor and Francis Group, 2013, 835 s.
2. Speight J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum, CRS Press, Taylor and Francis Group, 2006, 955 s.
3. Кауфман А.А., Харлампович Г.Д., Технология коксохимического производства, Екатеринбург, ВУХИННКА (Kaufman A.A., Kharlampovich G.D., Technology of the cokechemical industry, Ekaterinburg VChInNKA), 2005, 288 с/р.
4. Иванов Е.Б., Мучник Д.А., Технология производства кокса, К., Вища школа (Ivanov E.B., Muchnik D.A., Technology of the cokereproduction, K., Vysha shkola), 1976, 232 с/р.
5. Свойства конструкционных материалов на основе углерода, Справочник, Нагорный В.Г., Котосаров А.С., Островский В.С. и др., М., Металлургия (Propertes of the designing materials, basing on carbon, Reference book, Nagorni V.G., Kotosarov A.S., Ostrovski V.S. and others, M., Metallurgy), 1975, 336 с/р.
6. Шулепов С.В., Физика углеграфитовых материалов, М., Металлургия (Shulepov S.V., Physics of the carbographite materials, M., Metallurgy), 1972, 256 с/р.
7. Соседов В.П., Чалых Е.Ф., Графитизация углеродистых материалов, М., Металлургия (Sosedov V.P., Chalykh E.F., Graphitization of the carbonic materials, M., Metallurgy), 1987, 176 с/р.
8. Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф., Справочник по углеграфитовым материалам, М., Металлургия (Rogaylin M.I., Chalykh E.F., Reference book in carbongraphite materials, M., Metallurgy), 1974, 206 с/р.
9. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суевой Ю.Н., Определение газов в металах, М., Наука (Vasserman A.M., Kunin L.L., Surovoj Y.N., Determination gases in metals, M., Nauka), 1976, 344 с/р.
10. Melnik L.M., Lewis L.L., Holt B.D., Determination of Gaseous Elements in Metals, N.Y., L., S., T., Willey Int Publ., 1975, 751 s.
11. Калинюк М.М., Організація процесу аналізу титанових сплавів на вміст домішок кисню, азоту, водню та вуглецю, Метрологія та прилади (Kalyniuk M.M., Arrangement of the process of the analysis of titanium alloys on contents of the impurities of oxygen, nitrogen, hydrogen and carbon, Metrology and instruments), 2014, № 2, С/Р. 50—57.
12. Глодин Ю.Н., Калинюк Н.Н., Кузнецов Л.В., Малько Б.И., Разработка отечественных графитовых тиглей для определения газообразующих примесей в неорганических материалах методом восстановительного плавления в вакууме, Электроугли, Известия ВНИЭИ (Glodin Y.N., Kalyniuk N.N., Kuznetsov L.B., Malko B.I., Creation of the home production of graphite crucibles for detervation gaseous impurities in inorganic materials by method of restoration melting in vacuum, Electrocoal, Transactions VNIIE), 1982, № 3, С/Р. 21—25.
13. Калинюк Н.Н., Глодин Ю.Н., Мищенко З.М., Елисеенко А.Г., Исакова С.М., Лачугина Н.И., Отечественные графитовые тигли для анализаторов RO 16, RH 2, Сб. докладов семинара «Опыт ЦЗЛ по совершенствованию и автоматизации методов аналитического контроля качества материалов в черной металлургии «ЧДНТП, Челябинск (Kalyniuk M.M., Glodin N.N., Mishchenko Z.M., Eliseenko A.G., Isakova S.M., Lachugina N.I., Domestic graphite crucibles for analysers RO 16, RH 2, Collecnon of the reports Seminar «Experience Centr.plant laboratories on improvement and avtomation by methods of the analytical control of materials quality in black metallurgy», ChDNTTP, Chelybinsk), 1981, С/Р.
14. ASTM D 5373-14. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analyses Samples of Coal and Coke.

15. ASTM D 5291-02. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants.
16. ASTM D 2013-07. Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis.
17. ASTM D 4239-08. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Samples of Coal and Coke, Using High Temperature Tube Furnace Combustion Method.
18. ASTM D 3173-03. Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke.
19. GB/T 476-2008. Determination of Carbon and Hydrogen in Coal.
20. ДСТУ 4389-2005. Кокс пековий електродний. Технічні умови (DSTU 4389-2005. Coke pek electrodic. Technical conditions).
21. ДСТУ/ISO 579-2002 зм.1. Кокс. Метод визначення загальної вологи (DSTU/ISO 579-2002 ch.1. Coke. Method of the determination of total moisture).
22. ДСТУ 3528-97. Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка (DSTU 3528-97. Fuel solid mineral. Determination of the total sulphur. Method Eshka).
23. Polska norma PN-79 G-04523. Oznaczenie zawarości azotu metoda Kjeldahla.
24. ГОСТ Р 54244-2010 (ИСО 29541-2010). Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота (GOST R 54244-2010 (ISO 29541-2010). Fuel solid mineral Instrumental method of the determination of carbon, hydrogen and nitrogen).
25. ГОСТ 2408.3-95 (ИСО 1994-76). Топливо твердое. Методы определения кислорода (GOST 2408.3-95 (ISO 1994-76). Fuel solid. Methods of the oxygen determination).
26. ГОСТ 28743-93 (ИСО 333-96). Топливо твердое минеральное. Методы определения азота (GOST 28743-93 (ISO 333-96). Fuel solid mineral. Methods of the determination of nitrogen).
27. ГОСТ 27589-91 (ИСО 687-74). Кокс. Метод определения влаги в аналитической пробе (GOST 27589-91 (ISO 687-74). Coke. Method of the determination of moisture in analytical sample).
28. ГОСТ 23083-78 изм. 1, 2, 3. Кокс каменноугольный и термоантрацит. Методы отбора и подготовки проб для испытаний (GOST 23083-78 ch.1, 2, 3. Coalcoke and thermoanthracite. Methods of the selection and preparation of the samples for testing).
29. ГОСТ 2059-95 изм. 1. Топливо твердое минеральное. Метод определения общей серы сжиганием при высокой температуре (GOST 2059-95 ch.1. Fuel solid mineral. Method of the determination of total sulphur by burning with high temperature).
30. Krejzenewska T., Kubica K., Oznaczenie azotu w weglu I produktach jego uplanicoia, koks, smola, gaz. 1978, № 11—12.
31. Jaha A., Lrebek L., Analiza elementarna paliv stalyh, Zmodifikovana metoda Kjeldahla, Koks, smola, gaz. 1978, № 11—12.
32. Form № 203-601-028. Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Cokes. Application bulletin. LECO Corp., July, 1984.
33. Form № 203-821-272. Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Coal. Application bulletin. LECO Corp., October, 2010.
34. Form № 203-821-402. Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Coke. Application bulletin. LECO Corp., November, 2013.
35. Form № 203-821-497. Sulfur and Carbon in Coal and Coke. Application bulletin. LECO Corp., October, 2015.
36. Form № 203-821-304. Sulfur and Carbon in Coal, Coke and Graphite. Application bulletin. LECO Corp., October, 2010.
37. Form № 203-821-430. Carbon and Nitrogen in Coal, Coke, Carbon Black and Graphite Application bulletin. LECO Corp., November, 2014.
38. Form № 203-821-037. Oxygen and Nitrogen in Carbon Black, Graphite and Calcined Coke. Application bulletin. LECO Corp., November, 1996.
39. Form № 203-821-356. Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Coke and Graphite. Application. LECO Corp., October, 2009.
40. Айзенберг А.Н., Гончаров Е.И., Ефремов В.А., Применение экспресс-анализатора АН-29 в фазовом анализе графитсодержащих огнеупорных материалов. Производство огнеупоров, Л. (Aizenberg A.N., Goncharov E.I., Efremov V.A., Application of the express-analyzer AN-29 in phase analysis of the refractory materials with graphite. Refractory production, L), 1978, С/Р. 73—80.
41. Егорова В.А., Ефремов Г.М., Петров А.А., Спектрально-изотопное определение водорода и кислорода в углеродных материалах, Ж. аналит. химии (Egorova V.A., Efremov G.M., Petrov A.A. Spectro-izotopical determination of hydrogen and oxygen in carbon materials, J. analyt. chemistry), 1984, 39, № 2, С/Р. 256—261.
42. Кудашева Ф.Х., Гандалипов Ф.А., Журенко И.Ф. Тимербаева А.А., Газохроматографическое определение кислорода в нефтяных остатках, Заводская лаборатория (Kudashova F.Kh., Gandalyrov F.A., Jurenko I.F., Timerbaeva A.A., Gaschromatographical determination of oxygen in petroleum rests, Zavodskaja laboratoria), 1986, 52, № 4, С/Р. 10—12.
43. Калинюк М.М.. Визначення вмісту водню в гідрідах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів, Метрологія та прилади (Kalyniuk M.M., Determination of hydrogen content in hydride of the transitional metals 4A and 5A groups of periodic system of elements, Metrology and instruments), 2016, № 3, С/Р. 62—70. 

Отримано / received: 19.06.2017.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н. О.Д. Сміяном (Україна).
D. Sc. (Techn.) O.D. Smiyan, Ukraine, recommended this article to be published.