

оснований благодаря уменьшению в них легких масел, а также уменьшится слеживаемость соли из-за снижения в ней содержания пиридиновых оснований.

Затруднения в связи с загрязнениями маточного раствора и сульфата аммония возникают и в сатураторном процессе. В этом случае также

не следует допускать смешения ферроцианидов с кислой смолкой.

Схема движения маточных растворов при сатураторном процессе изображена на рисунке. Необходимые изменения в трубопроводной коммуникации незначительны и не представляют затруднений при их осуществлении.

Межфазные превращения по данным ЭПР-спектроскопии

Процесс низкотемпературной карбонизации каменноугольных пеков представляет большой интерес, так как именно на этой стадии закладываются основные структурные особенности материалов, получаемых на их основе (пековый кокс, углеродные волокна и др.). Известно [1, 2], что формирование структуры этих материалов идет через стадию мезофазных превращений — при некоторой определенной температуре происходит зарождение жидкокристаллической фазы в изотропной пековой матрице, рост и слияние сферул мезофазы.

При изучении процесса мезофазных превращений наиболее часто используют методы, основанные на определении содержания мезофазы по количеству нерастворимой в толуоле или хинолине фракции. Однако часть мезофазы может растворяться таким растворителем, как хинолин [3]. В этом случае содержание мезофазы, оцениваемое как α_1 -фракция, будет занижено. К тому же реакции полимеризации продолжают и после того, как наступило нерастворимое состояние. Полученные таким образом данные характеризуют процесс в целом, но не дают информации о его динамике.

Детальное изучение процесса мезофазных превращений целесообразно проводить методами, чувствительными к строению продуктов карбонизации. Одним из них является метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Нами исследован динамика мезофазных превращений в каменноугольном пеке со следующими технологическими характеристиками: содержание α - и α_1 -фракций соответственно 5,5 и 0,24 %, плотность 1219 кг/м³; элементный состав, %: С 91,81; Н 5,12; S 1,12.

Термообработку пека проводили в инертной среде при температурах изотермической выдержки 350; 430; 480; 500 и 520 °С. Время выдержки τ изменяли от 30 до 360 мин. До конечной температуры образцы нагревали с различными скоростями, °С/мин: 2; 5; 10; 15; 20. Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1306 (длина волны 3 см, модуляция 100 кГц, СВЧ-мощность 0,08 Вт). Измерения проводили при $P=8 \cdot 10^{-4}$ Вт, чтобы избежать насыщения.

Для каждого образца ЭПР-сигнал представлял собой первую производную линии поглощения в виде синглета. Измеряли концентрацию парамагнитных центров N , ширину спектра ЭПР от пика

УДК 662.749.39
© Е. В. ТАРАХНО,
канд. техн. наук И. Н. ПИТЮЛИН,
докт. техн. наук В. И. ШУСТИКОВ,
канд. техн. наук В. М. ШМАЛЬКО,
В. В. ШУРУЕВА, С. Б. КАСЬЯНОВА
[НПО «Коксохимия»]

до пика ΔH_{pp} , изменение формы линии поглощения.

Для выяснения вида формы линии исследуемых образцов рассчитали и построили математические модели гауссовых и лоренцевых кривых. Установили, что исследованные образцы характеризуются смешанной формой линии, что указывает на наличие в системе обменного взаимодействия между областями делокализации свободного электрона. При обменных взаимодействиях между одинаковыми спинами линия спектра становится бо-

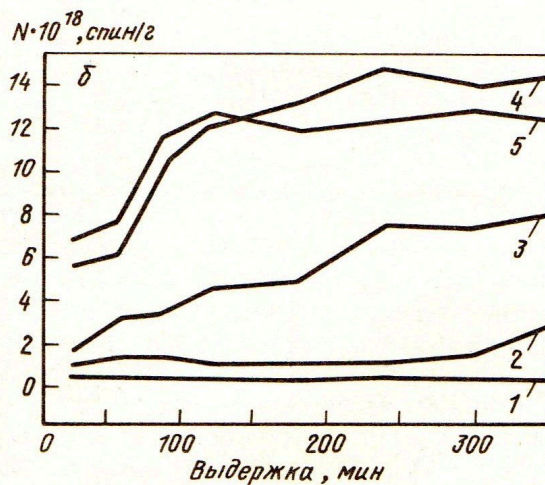
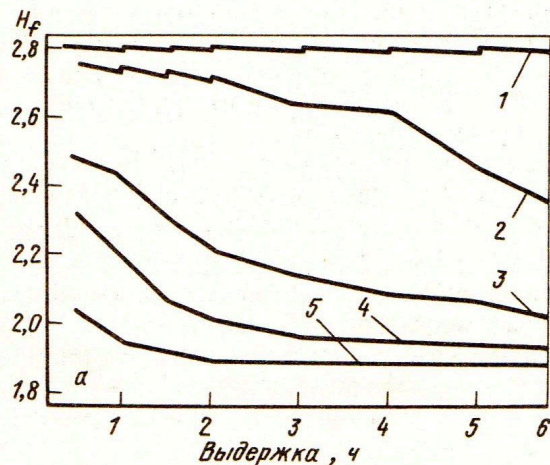


Рис. 1. Изменение значений параметра H_f (а) и концентрации парамагнитных центров N (б) в зависимости от времени выдержки τ для всех температур термической обработки (скорость нагревания 20 °С/мин): 1 — 350; 2 — 430; 3 — 480; 4 — 500; 5 — 520 °С