

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт нефти и газа
Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В. П. Твердохлебов

подпись

« 21 » 06 2016 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

18.03.01 «Химическая технология»

Исследование влияния дисперсных углеводородных добавок на качество
электродного пека

Руководитель

Л.И. Лесик 21.06.2016

подпись, дата

доцент, кан. хим. наук

Е.И. Лесик

инициалы, фамилия

Выпускник

И.В. Эфтор 21.06.2016

подпись, дата

И.В. Эфтор

инициалы, фамилия

Консультант

Экспериментальной части

С.С. Косицина 21.06.2016

наименование раздела

подпись, дата

С.С. Косицина

инициалы, фамилия

Нормоконтролер

Л.И. Лесик 21.06.2016

подпись, дата

Е.И. Лесик

инициалы, фамилия

Красноярск 2016

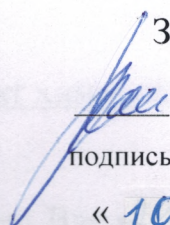
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа

Базовая кафедра химии и технологии природных энергоносителей и
углеродных материалов

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

 В. П. Твердохлебов

подпись

« 10 » 05 2016 г.

ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студенту Эфтору Илье Владимировичу

Группа НБ 12-09 Направление (специальность) 18.03.01 Химическая технология

Тема выпускной квалификационной работы: Исследование влияния дисперсных углеводородных добавок на качество электродного пека

Утверждена приказом по университету № 6141/с от 10.05.2016

Руководитель ВКР: Е.И. Лесик, доцент, кандидат химических наук

Перечень разделов ВКР: Реферат. Содержание. Введение. 1 Обзор и анализ научно-технической литературы. 2 Экспериментальная часть. 3 Анализ полученных результатов. Заключение. Список использованных источников.

Руководитель ВКР



подпись

Е.И. Лесик

Задание принял к исполнению



подпись

И.В. Эфтор

« 10 » мая 2016 г.

РЕФЕРАТ

Бакалаврская научно-исследовательская работа на тему «Исследование влияния дисперсных углеводородных добавок на качество электродного пека» содержит следующие разделы: введение; обзор и анализ научно-технической литературы; экспериментальная часть; анализ полученных результатов; заключение; список использованных источников.

В разделе «Обзор и анализ научно-технической литературы» рассмотрены методы получения пеков, виды альтернативных связующих и технологии их получения, требования, предъявляемые к пекам и методы модифицирования пеков, процесс термоокисления.

Раздел «Экспериментальная часть» содержит описание условий экспериментов по методике термоокисления.

В разделе «Анализ полученных результатов» представлено обсуждение свойств, полученных образцов.

Бакалаврская работа изложена на 57-х страницах. Количество таблиц 13. Количество рисунков 21. При выполнении работы использовано 33 литературных источника.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	6
1 Обзор и анализ научно-технической литературы.....	8
1.1 Применение пека, факторы, определяющие его качество.....	8
1.1.2 Недостатки использования традиционного процесса получения связующего для алюминиевой промышленности. Проблемы цены и качества пека.....	12
1.1.3 Требования, предъявляемые к пекам.....	14
1.2 Традиционный процесс получения каменноугольного пека. Фракционирование смолы. Термическая обработка пека.....	17
1.3 Способы повышения эксплуатационных показателей качества пека..	21
1.3.1 Получение гибридных связующих.....	21
1.3.2Использование «зеленых» технологий. Био-пек.....	24
1.3.3 Модифицирование каменноугольного пека.....	25
1.3.4 Пластификация каменноугольного пека.....	26
1.3.5 Термоокислительная обработка.....	29
2 Экспериментальная часть.....	33
2.1 План и методика эксперимента	33
2.2 Выбор модифицирующих добавок	35
2.3.Результаты исследований полученных образцов.....	37
2.3.1Используемые методы анализа.....	38
2.3.2Определение температуры размягчения.....	37
2.3.3Определение зольности и выхода летучих веществ.....	38
2.3.4Определение коксуюемости расчетным путем.....	39
2.2.5 Массовая доля веществ нерастворимых в толуоле и хинолине.....	40
3 Анализ полученных результатов.....	41
3.1 Анализ данных по температуре размягчения, выходу летучих веществ и зольности.....	42
3.2 Анализ по массовые доли веществ нерастворимых в толуоле и хинолине.....	46
Заключение.....	52
Список сокращений.....	53
Список использованных источников.....	54

ВВЕДЕНИЕ

Современные мировые тенденции в модернизации черной металлургии направлены на снижение выработки металлургического кокса. Так как масштаб выработки пека связан с производством каменноугольной смолы, являющийся побочным продуктом при производстве металлургического кокса, то выпуск пеков также сокращается. Вследствие этого, имеется сильный дефицит этого продукта на отечественном рынке и, как следствие, рост цен на него.

Другим важным аспектом является наличие бенз(а)пирена в пеках каменноугольного происхождения, который проявляет высокую канцерогенную активность, что, впоследствии, отрицательно сказывается на здоровье людей.

Всё это создает предпосылки для поиска альтернативных путей при производстве пеков. Как например использование нефтяных остатков, что поможет заменить каменноугольное сырье, так и использование различных добавок и физико-химических процессов, которые помогут улучшить качество этого дефицитного продукта без вовлечения особо крупных затрат.

В данной работе для наработки полученных образцов применялась методика низкотемпературного термоокисления с вовлечением смол каменноугольного происхождения в условиях возврата дистилатов в зону окисления. Главное преимущество данной методики, является простота реализации и высокий выход конечного продукта. Благодаря чему, решался главный вопрос – привлечение дополнительных ресурсов при производстве пека, тем самым увеличивая выход связующего, а значит, в перспективе это позволит снизить напряженность на рынке, вызванную дефицитом электродного пека.

Целью работы является исследование влияния дисперсных углеводородных добавок на качество электродного пека

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить традиционные и существующие альтернативные способы получения пеков;

- изучить теоретические основы процесса термоокисления;

- собрать установку для наработки проб связующего материала;

- выбрать сырьё, используемое в качестве добавки;

- определить основные показатели свойств полученных проб пека.

- Установить соответствие полученного связующего требованиям ГОСТ.

В соответствии с поставленной целью в дипломной работе раскрываются теоретические основы методики термоокисления, собрана установка для получения образцов пека, выбраны добавки, определены основные показатели свойств полученных проб.

Теоретическими основами написания работы являются государственные стандарты, труды отечественных и зарубежных авторов.

1 ОБЗОР И АНАЛИЗ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Применение пека, факторы, определяющие его качество

В настоящее время сохраняется потребность в технических продуктах, получаемых из смолы, являющихся важнейшим сырьем для крупномасштабных продуктов. Это, в первую очередь, каменноугольный пек, используемый в качестве связующего для подавляющего большинства углеграфитовых материалов и пековый кокс, широко используемый для изготовления анодных масс и электроугольных изделий.

Анод алюминиевого электролизёра представляет собой композиционный материал. Он формируется из смеси нефтяного кокса и жидкого каменноугольного пека, который играет роль связующего. В зависимости от способа обжига этой анодной массы различают технологии обожжённого и самообжигающегося анода Содерберга. При коксовании пека-связующего образуется монолитный угольный анод.

Каменноугольный пек составляет 57 - 60% (масс) от общего количества перерабатываемой каменноугольной смолы. Он также широко используется в производстве пекового кокса, дорожных дегтей, лаков, препарированных смол, пропиточных материалов для металлургической промышленности и производства строительных и других материалов.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях — обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязко-текучее состояние. Пеки в зависимости от применения классифицируются на следующие группы:

- пеки-связующие, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита;
- пропитывающие;

- брикетные пеки-связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии);

- волокнообразующие;
- специальные пеки;
- сырье коксования.

Каменноугольный пек является сложной смесью полициклических ароматических углеводородов и гетероциклических полициклических соединений (их доля в пеке - 25 - 30% масс). Среднее число колец в молекулах пека превышает 3 (четыре, пять и более). Пек представляет собой сложную полидисперсную систему, включающую переохлажденные истинные и коллоидные растворы. Этим объясняется отсутствие у пека четко выраженной температуры перехода в твердое состояние, а также очень резкое изменение вязкости пека при колебаниях температуры

Пек - анизотропная жидкость, обладающая определенной внутренней структурой. Отличаясь высокой реакционной способностью, компоненты пека при нагревании способны к реакциям поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. Групповой состав пеков определяется по количеству веществ, нерастворимых в тех или иных растворителях, взятых в значительном избытке [1-6].

Ввиду сложности химического состава каменноугольный пек, характеризуется групповым составом, для изучения которого пек разделяют на условные фракции. Для этого используют или последовательное экстрагирование несколькими растворителями, каждый из которых добавляют после тщательного удаления предыдущего, или последовательное осаждение. Всего фракций три: α , β , γ , используя в качестве растворителей толуол (бензол) и петролейный эфир (бензин). Помимо этого, α -фракцию разделяют на:

- α_1 – фракция, нерастворимая в хинолине и толуоле;
- α_2 – растворимую в хинолине, но нерастворимую в толуоле [3].

Компоненты α_1 и α_2 -фракций находятся в смоле и пеке в виде коллоидных частиц, α_1 - составляющую в последнее время подразделяют на две или даже три составных части: α'_1 - составляющая представляет собой взвешенные частицы и продукты конденсации, принесенные со смолой, α^2_1 - составляющая образуется при перегонке смолы и образовании каменноугольного пека в результате процессов термической конденсации. В свою очередь α'_1 -составляющая может быть разделена на вещества, вынесенные из коксовой печи (пыль - твердые частицы) и на высокомолекулярные соединения, образовавшиеся при конденсации в газовой фазе. Их соотношение определяют косвенными способами.

Важнейшей характеристикой каменноугольного пека является его температура размягчения, определяемая в специальном приборе по ГОСТ. Этот показатель является основным для отнесения пека к тому или иному виду или марке. Так, например, электродный пек, применяемый для изготовления различных электроугольных изделий, должен иметь температуру размягчения 65 - 70°C; пек, используемый в алюминиевой промышленности для производства анодов, 72 - 76°C; так называемый, среднетемпературный пек имеет температуру размягчения 65 - 72°C, а высокотемпературный пек, который подвергается коксованию для получения пекового кокса, имеет температуру размягчения 135 - 150°C.

Электродный пек, используемый в качестве связующего, должен характеризоваться достаточно высоким коксовым числом и спекаемостью, чтобы образующийся при обжиге заготовок кокс связывал изделие в единый монолит. В то же время пек должен быть достаточно подвижным, чтобы подвергаемая формованию масса обладала необходимой пластичностью. Для изготовления ряда изделий после их обжига требуется последующая пропитка специальным пропиточным пеком, который должен обладать высокой текучестью. Благодаря этому он проникает в поры изделия и после окончательного обжига и графитации дает изделия высокой плотности и необходимых механических и электротехнических характеристик

Спекаемость и коксуемость определяются, в основном, α_2 -фракцией, а также α_1^2 -фракцией; подвижность и вяжущие свойства - γ и β фракциями, α_1' - фракция неблагоприятно влияет на качество электродного пека. При высоком ее содержании углеграфитовые изделия получаются непрочные с высоким электрическим сопротивлением.

Для приготовления высококачественного электродного пека необходимо использовать каменноугольные смолы, отвечающие требованиям ТУ с выходом веществ, нерастворимых в хинолине, соответственно не более 3 и 4% масс. Если перерабатывается смола - с повышенным содержанием α_1 -фракции, то применяют специальные приемы, включая возвращение в смолу II-ой антраценовой фракции, что уменьшает содержание соответствующей фракции в пеке до допустимых норм. В то же время на ряде коксовых батарей с печами получают низкопиролизованные смолы, переработка которых не обеспечивает приготовление электродного пека с необходимым содержанием α -составляющей. В этом случае, напротив, приходится дозировать нужное количество высокопиролизованных смол, получаемых с других предприятий, или, что предпочтительнее, направлять на однократное испарение смолу, предварительно подвергшуюся термической обработке под давлением. При этом в смоле образуется дополнительное количество α -фракции, что и позволяет получить кондиционный электродный пек.

Для получения электродных коксов, как и пеков, требуется тщательно удалять из смолы соли, образующие с компонентами пека термически устойчивые комплексные соединения. Желательно избежать применения содовой защиты, чтобы уменьшить содержание в пеке и электродном коксе ионов Na^+ , являющихся причиной повышенного расхода электродов в электропечах.

Самые последние, новейшие исследования в области переработки каменноугольной смолы и пека касаются производства из пека порошкообразного полукокса. Этот специфический материал может служить основой для производства полупроводников и многочисленных видов

мелкозернистого графита. Одной из наиболее привлекательных технологий является производство графитовых поршней для автомобильных двигателей, что позволит снизить расход топлива и масла и уменьшить количество загрязняющих выбросов до 30% [1].

Также имеются исследования, связанные с получением носителей катализаторов и адсорбентов из нефтяного пека и сажи. Данный пористый материал характеризуется развитой удельной поверхностью (50-200 м²/г) и большим удельным объемом пор (0,4-1 см³/г) [7].

1.1.2 Недостатки использования традиционного процесса получения связующего для алюминиевой промышленности. Проблемы цены и качества пека

Широко используемые для приготовления углеродных материалов каменноугольные пеки отличаются довольно высоким содержанием бенз(а)пиренат (1–4%), чем обусловлена их канцерогенная активность. Бенз(а)пирен относится к первому классу опасности и влияет на человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции [19]. Поэтому в мировой практике известны попытки перевода предприятий отрасли на использование нефтяных пеков так как их канцерогенная активность намного ниже.

Помимо этого, современные мировые тенденции в модернизации черной металлургии направлены на снижение выработки металлургического кокса, вследствие развития конкурирующего процесса получения стали в электродуговых печах и увеличения количества доменных печей с инъекцией пылевидного угля. Так как масштаб выработки пека связан с производством металлургического кокса, то его выпуск также сокращается [22]. Вследствие этого, российские производители пека не могут обеспечить потребности алюминиевой промышленности в этом сырье. Планируемый ввод мощностей ещё двух алюминиевых заводов приведёт к увеличению отрицательного

баланса по пеку. Некоторое увеличение поставок можно обеспечить, отказавшись от использования пекового кокса [4]. Чтобы оценить потребность пеке, далее приведем таблицу 1, показывающую объем производства пеков и потребность в анодах.

Таблица 1 – Объем производства пека и потребность для производства анодов

Страна	Производство чугуна, млн т/год	Производство пека, тыс. т		Производство алюминия, млн т/год	Потребность в пеке для анодов, тыс т/год
		Общее	Для анодов		
Китай	650	~4875	3250	18	1296
Россия	40	300	200	4	499
Украина	30	225	150	-	-
Казахстан	4	30	20	0,15	11

Благодаря интенсивным поставкам электродного пека из Украины, Казахстана и Китая в предыдущие годы удавалось компенсировать дефицит. Но в последнее время украинские коксохимические предприятия, приспособившая качество электродного пека к зарубежным спецификациям, стремятся проникнуть на европейский и американский рынки, где цены на каменноугольную смолу и электродное связующее выше российских. Самый крупный производитель каменноугольной смолы (более 4 млн т/год) — Китай, был и остается крупнейшим потенциальным экспортером каменноугольного пека. Однако в настоящее время имеется немало причин, сдерживающих массовые поставки китайского пека на внешний рынок. Кроме технических проблем, связанных с транспортировкой пека и высокой стоимостью фрахта, значительные трудности для международной коммерческой деятельности представляют мелкомасштабность единичных производителей пека, что к тому же негативно влияет на стабильность качества электродного связующего. К причинам, способным препятствовать экспорту пека из Китая, в перспективе следует отнести интенсивное развитие местной алюминиевой промышленности

и все возрастающие масштабы использования каменноугольной смолы в качестве топлива вместо мазута. Интегрированное влияние этих факторов привело к существенному росту цен на китайский пек [22].

Необходимость импорта каменноугольного пека приводит к увеличению себестоимости алюминия, поэтому становится понятным стремление производителей алюминия найти альтернативные материалы, которые заменили бы каменноугольный пек при производстве анодов [4].

Вследствие неравномерного распределение производства пека по странам приводит к тому, что один производитель не в состоянии полностью обеспечить даже один алюминиевый завод средних размеров достаточным количеством необходимого связующего. Поэтому заводы вынуждены закупать каменноугольный пек у шести или семи поставщиков, чтобы покрыть свои потребности в данном материале. Проблема состоит в том, что разные производители используют разные угли для производства пека, следовательно, это означает немного отличающиеся эксплуатационные характеристики. На практике это приводит к несоответствию физико-химических и эксплуатационных характеристик пеков от разных производителей и, как следствие, к трате времени и ресурсов на подбор нужных пропорций и смешивание самих пеков [23].

1.1.3 Требования, предъявляемые к пекам

В зависимости от назначения каменноугольный электродный пек выпускают следующих марок [18]:

А - пек для конструкционных углеродных материалов, допускается использовать для производства электродной продукции и изделий электротехнического назначения;

Б - пек для электродной продукции широкого назначения;

Б₁ и В - пек для алюминиевой промышленности.

По физико-химическим показателям каменноугольный электродный пек должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице 2.

Все приведенные показатели отражают технологические свойства пека, определяющие его поведение при использовании в качестве электродного связующего. Так, температура размягчения характеризует пластические свойства пека, ею определяется температурный режим процесса производства электродных изделий на разных его стадиях.

Таблица 2 –Требования, предъявляемые к каменноугольным пекам

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б ₁	В	
	ОКП 24 5351 0130	ОКП 24 5351 0140	ОКП 24 5351 0142	ОКП 24 5351 0150	
1 Внешний вид	Расплавленный пек или твердый в виде гранул				Визуально
2 Температура размягчения, °С	65 - 70	67 - 73	72 - 76	85 - 90	По ГОСТ 9950
3 Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (а-фракция), %	24 - 28	25 - 31	26 - 31	Не менее 31	По ГОСТ 7847 или по ГОСТ 28357
4 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (а ₁ -фракция), %, не более	7	8	10	12	По ГОСТ 28572
5 Выход летучих веществ, %	59 - 63	58 - 62	Не более 59	53 - 57	По ГОСТ 9951
6 Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	По ГОСТ 7846
7 Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	По ГОСТ 2477

Выход коксового остатка обуславливает качество изделий — их пористость, механическую прочность, влияет на расходный коэффициент сырья на единицу готовой продукции. Растворимость в различных растворителях характеризует пек с точки зрения содержания в нем высоко- конденсированных ароматических соединений и косвенно отражает способность пека к коксообразованию и его вязкотекучие свойства, характер газовыделения. Плотность пека также характеризует его способность к коксообразованию.

Разгонка пеков указывает на наличие в них легких фракций, влияющих на выход коксового остатка, и, кроме того, на возможность загрязнения окружающей среды в процессе использования пека. Зольность пека в определенной степени сказывается на зольности готовой продукции и т.д. Многие из этих показателей взаимосвязаны.

Отличительной особенностью зарубежных стандартов на пек является наличие в номенклатуре сортов с пониженной температурой размягчения (40-65°C) - мягких пеков; их используют для пропитки мягких кровельных покрытий и при строительных работах [3].

Однако, за последние 50 лет взгляды зарубежных потребителей на пек «хорошего» качества изменились радикально. Если в 1950-70-х годах в Северной Америке для приготовления анодных масс широко использовали нефтяные пеки, в Европе – термополимеризованные каменноугольные пеки, то в настоящее время ведущие зарубежные алюминий производящие компании для этой цели применяют преимущественно вакуум-дистиллированные каменноугольные пеки, в результате пеки, отвергаемые в качестве электродного связующего в 70-х годах, оказались предпочтительными в настоящее время. На сегодняшний день, общая для всех развитых стран тенденция изменения свойств каменноугольного пека – возрастание его температуры размягчения с одновременным снижением вязкости и содержания веществ нерастворимых в толуоле [28].

1.2 Традиционный процесс получения каменноугольного пека. Фракционирование смолы. Термическая обработка пека

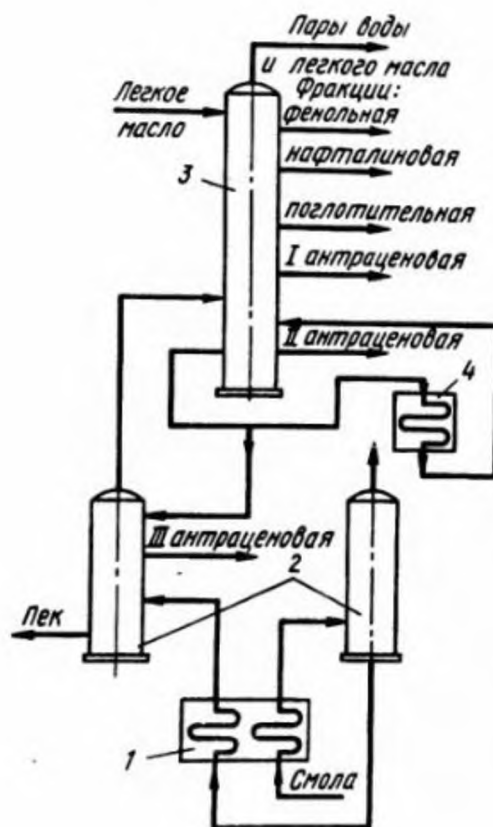
Относительно невысокое содержание большинства компонентов и присутствие веществ, различающихся по температурам кипения, делают смолу своеобразной "непрерывнокипящей" системой. Кроме того, возможны разнообразные взаимодействия между ароматическими углеводородами, основаниями и фенолами, между различными типами ароматических углеводородов, между ароматическими углеводородами и непредельными соединениями, типа индена и его гомологов. Поэтому в системах, составляющих смолу, возможны существенные отклонения от закона Рауля, включая образование азеотропных смесей.

Все это усложняет четкое разделение смолы путем фракционирования, а также получение индивидуальных веществ непосредственно при ректификации смолы. Значительные трудности ректификации смолы связаны с высокими температурами кипения главных ее компонентов и в особенности высококипящего остатка - каменноугольного пека. Поэтому основным решением при переработке смолы оказались однократное испарение ее в трубчатой печи, отделение смеси паров фракций в испарителе (эвапораторе) и фракционная конденсация полученных паров на многоступенчатой ректификационной колонне [1].

Смолоперерабатывающие цехи работают фактически по одной схеме, предусматривающей фракционирование смолы при ее однократном испарении в трубчатом агрегате непрерывного действия, снабженном одной или двумя ректификационными колоннами

В более поздних конструкциях предусмотрен ввод дополнительного тепла путем подачи горячего орошения и рециркуляции теплоносителя. Это позволяет сосредоточить в нафталиновой фракции до 90% нафталина, улучшить качество поглотительной и антраценовой фракции. Однако выход пека при осуществлении процесса по приведенной схеме останется на прежнем

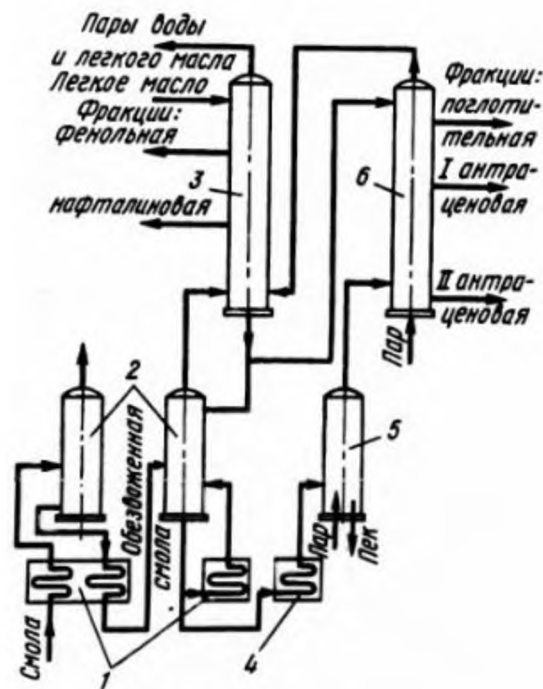
уровне, поскольку при однократном испарении не вовлекается в процесс пекообразования вещества, входящие в состав высококипящих фракций. Последнее может быть достигнуто при двукратном испарении смолы [3]. Схемы одноколонного и двухколонных агрегатов представлены на рисунках 1 и 2.



1 – трубчатая печь; 2 – испаритель; 3 – ректификационная колонна; 4 – подогреватель фракции.

Рисунок 1 – Схема одноколонного трубчатого агрегата с вводом дополнительного тепла

За рубежом применяют различные схемы переработки смолы. Многообразие схем объясняется особенностями экономики стран, конъюнктурой рынка и интересам отдельных фирм, специализирующихся на выпуске того или иного продукта. С целью максимального обеспечения выхода масел применяют вакуум; увеличение выхода пека достигается рециркуляцией горячей смолы и пека, а также двукратным испарением смолы [3].



1 – трубчатая печь; 2 – испаритель; 3 – ректификационная колонна; 4 – подогреватель фракции; 5 – испаритель донного продукта; 6 – антраценовая колонна.

Рисунок 2 – Схема двухколонного агрегата с двукратным испарением смолы и вводом дополнительного тепла

Однако не все среднетемпературные пеки, получаемые в смоперерабатывающих цехах непрерывного действия, могут быть использованы в качестве электродного связующего без дополнительной подготовки. Причиной этого является недостаточное содержание в них фракций, обеспечивающих хорошую спекаемость и адгезию с нефтяным или пековым коксом и сравнительно небольшой коксовый остаток.

Дополнительная термическая обработка исходного пека необходима в основном для производства пека с повышенной температурой размягчения (85-90°C, марка В).

Термический метод позволяет получать электродные пеки широкого ассортимента изменением основных технологических параметров процесса –

температуры и времени. Достоинством его является отсутствие вредных выбросов в атмосферу и водоемы.

Метод термической обработки сходного пека с подачей воздуха прост в аппаратном оформлении: наиболее распространенными видами основного оборудования являются куб или колонна-реактор непрерывного действия с возвратом в процесс тяжелой части дистиллятов. Этот метод применяется, когда из мягкого или среднетемпературного пека либо смеси последнего с антраценовой фракцией нужно получить связующее с повышенным содержанием ценной α_2 -фракции, которая обладает высокими пластическими и спекающими свойствами.

Далее представлена схема, разработанная в УХИНе, дополнительной термической обработки пека, получаемого в смолперегонном агрегате непрерывного действия.

В процессе термической обработки в результате реакции конденсации и полимеризации, а также частичного пиролиза с последующей конденсацией в пеке накапливаются продукты поликонденсации, что сказывается на его групповом составе и физико-химических свойствах. Одновременно в процессе длительного нагрева происходит удаление легколетучих компонентов смолы. На рисунке 3 показана принципиальная технологическая схема получения электродного пека по данному методу.

Другой метод термической обработки - это вакуумная дистилляция. В основе процесса вакуумной дистилляции лежит концентрирование высокомолекулярных фракций за счет испарения легколетучих веществ, с минимальным участием термолитических реакции уплотнения углеводородов. Вакуум-дистиллированные пеки получают путем непрерывной дистилляции либо смолы, либо среднетемпературного пека в условиях разряжения при температуре, не превышающей 350-380°C, вследствие чего такие пеки практически не содержат вторичной α_1 -фракции. По этим причинам дисперсная фаза в таких пеках состоит преимущественно из первичной α_1 -

фракции, количество которой зависит от свойств исходной смолы. Выход целевого пека по данной технологии самый низкий [28].

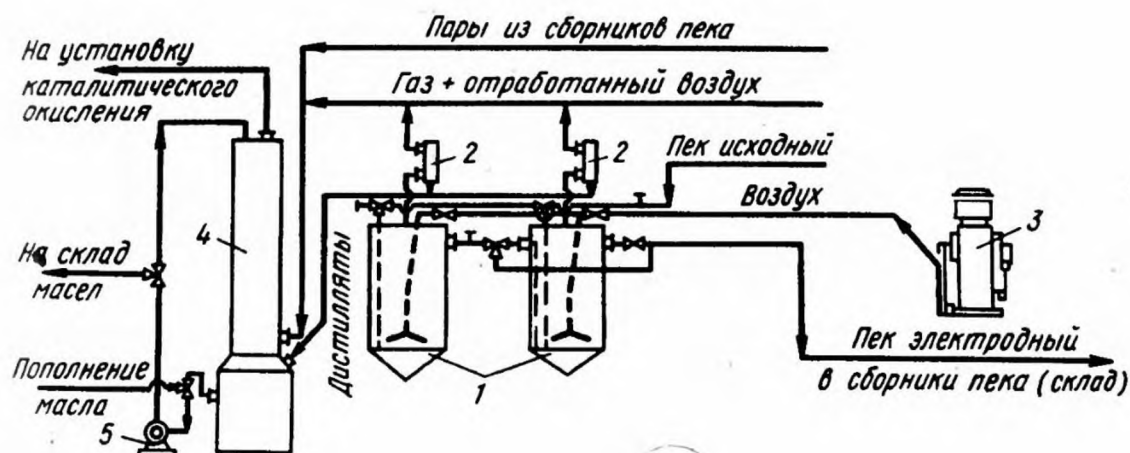


Рисунок 3 – Технологическая схема установки для получения электродного пека.

1.3 Способы повышения эксплуатационных показателей качества пека

1.3.1 Получение гибридных связующих

Одно из направлений получения нового типа связующего – смешение каменноугольного и нефтяного пеков [14]. Впервые работу в этом направлении начала компания Koppers Industries в начале 1990-х гг. [6]. Одной из основных проблем разработки нового продукта являлась совместимость свойств каменноугольного и нефтяного пека для получения, пригодного комбинированного связующего.

При разработке нового продукта были определены пригодные нефтяные составляющие для получения комбинированного пека необходимого качества. Рассмотрено около 100 продуктов перегонки нефти. Высокая степень ароматичности нефтяного пека стала обязательным свойством, поскольку

парафиновые структуры не растворяются в каменноугольном пеке. Для получения ароматических структур применяется жёсткий каталитический или термический крекинг. Наиболее подходящим оказался пек, производимый компанией Marathon Ashland Petroleum.

Следующей задачей было определение подходящих комбинаций и методов смешения каменноугольного и нефтяного пеков. Определено, что оптимальными свойствами обладает смесь, содержащая до 40 % нефтяного пека. Технологии смешения являются собственностью разработчиков и защищены патентами [15, 16].

В соответствии с существующими технологиями производства алюминия разработчики комбинированного пека пошли двумя путями. Первый путь – создание связующего для производства обожжённых анодов и графитовых электродов. Примерный состав этого продукта – 15 % нефтяного и 85 % каменноугольного пека. Типичные свойства его приведены в таблице 3 и обозначены (А). Второй продукт разработан для уменьшения выбросов ПАУ на заводах, использующих технологию Содерберга. Этот тип пека обозначен как (В) в таблице 3. Он приготовлен по запатентованной технологии и состоит из 40 % нефтяного пека компании Marathon Ashland Petroleum и 60 % каменноугольного пека. В таблице приведены также свойства комбинированного пека (40 на 60 %), приготовленного с использованием нефтяного пека компании Koppers (Дания), он обозначен (С).

В России в промышленных масштабах гибридные пеки не производятся, но существует ряд разработок по данной тематике, в которых предлагается также использование смешения каменноугольных и нефтяных пеков, используя ультразвуковое, механическое, гидроударение (кавитационное поле) [17]. В подтверждение этому, согласно Дошлову И.О. [19]. Имеется опытно-промышленная установка ПС-100, где в 1996 г. была получена опытно-промышленная партия компаундированного нефтяного пека в количестве 960 т, которая прошла успешные промышленные испытания на ОАО «Братский алюминиевый завод».

Таблица 3 – Свойства пеков

Свойство	Каменноугольный пек	Пек (А)	Пек (В)	Пек (С)
Температура размягчения, °С	109,4	108,5	112,9	116
Нерастворимые в толуоле, %	27,5	25,8	29,6	23
Нерастворимые в хинолине, %	13,1	12,6	13,9	4,7
Коксовый остаток, %	57,8	56,3	58,4	54
Плотность, г/см ³	1,336	1,320	1,310	-
Содержание серы, %	0,64	0,68	0,78	0,4

По данным Горохова А.П. [17]. Была создана экспериментальная установка для получения гибридного пека – альтернативного связующего. Основная задача данной установки – производство гибридного пека методом компаундирования по разработанной технологии. Установка состоит из четырех блоков: блок загрузки и хранения сырья, блок смешения, блок смешения каменноугольного и нефтяного пеков и отгрузки готового продукта.

Согласно материалам Дошлова И.О. [19]. Была изучена возможность получения связующего путем модификации нефтяных вяжущих активированной нефтекоксовой мелочью. Благодаря этому решаются 2 важные проблемы:

- получение нефтяного пека с заданным содержанием α -фракции, которой в недостаточном количестве содержится в пиролизных и вакуумотогнанных крекинговых пеках;

- утилизация нефтекоксовой мелочи, которая в достаточном количестве образуется при производстве нефтяного кокса.

Длительные испытания комбинированных пеков на крупном алюминиевом заводе дали положительные коммерческие результаты как для технологии обожжённых анодов, так и для анода Содерберга. При использовании комбинированных нефтекаменноугольных пеков получены

положительные результаты по выбросам бенз(а)пирена [4]. Сравнение выбросов бенз(а)пирена для комбинированных и каменноугольных пеков показано на рисунке 4.

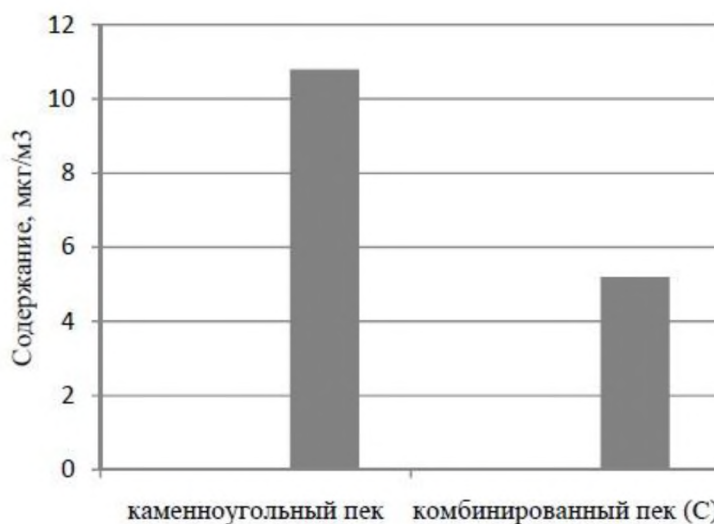


Рисунок 4 – Сравнение выбросов бенз(а)пирена

1.3.2 Использование «зеленых» технологий. Био-пек

Однако возможен и иной подход к проблеме дефицита пека. В статье [25] упоминается о возможности использования в качестве наполнителя био-кокса, а в качестве связующего био-пека. Данные материалы изготовлены из биомассы. Так, например, в [26] сообщается, что с помощью пиролиза эвкалиптовых деревьев были получены небольшие экспериментальные электроды, которые по ряду характеристик были сходны с обычными углеродными материалами.

К достоинствам данных материалов изготовленных из био-массы можно отнести низкое содержание серы, снижение выбросов CO_2 , а также существенный их плюс – это возобновляемость, что в свою очередь может серьезно расширить ресурсную базу.

В работе [25] изучается вопрос совместимости угольных пеков и «зеленого» кокса. Установлено, что обожженный «зеленый» кокс (нагретый до 1200 °С смачиваются таким пеком лучше, чем нефтяной кокс.

1.3.3 Модифицирование каменноугольного пека

Целью модифицирования каменноугольного пека, получаемого на установках переработки каменноугольной смолы коксохимических предприятий, является повышение потребительских свойств электродных пеков, используемых в производстве анодной массы и графитированных электродов, и получение специальных видов пека для производства различных углеродных материалов. Способы модифицирования можно условно разделить на физические и химические.

К первому способу относятся: “пластификация” пеков низкомолекулярными соединениями, оказывающая влияние на реологические свойства пека и адсорбционное взаимодействие с наполнителями; компаундирование пеков, модифицирование свойств пека добавками мелкодисперсных углеродистых материалов, в том числе, наноразмерных, и очистка от α_1 -фракции [20].

При химическом модифицировании термообработкой в присутствии реакционноспособных соединений компоненты пека вовлекаются в реакции окисления, переноса водорода, полимеризации и поликонденсации, преимущественно с участием свободных радикалов, что приводит к изменению химического состава и молекулярного распределения пековых составляющих. Эти изменения определяют реакционную способность пека при его термической переработке, оказывая влияние на скорость образования и свойства мезофазы, выход и свойства конечного углеродного материала. Широко применяются термическая и термоокислительная обработка КП. Перспективным направлением химического модифицирования является проведение в жидких пеках, как растворителях, термической деструкции

веществ макромолекулярной природы, в том числе, отходов синтетических полимеров [20].

Следует отметить, что в настоящее время известны способы производства электродных пеков, включающие в себя целенаправленное снижение температуры размягчения. Известен, например, способ двухстадийной термической обработки пека с температурой размягчения не более 60 °С при подаче воздуха, причем на первой стадии термической обработки подают 2/3 количества воздуха от заданного, на второй стадии - 1/3, а полученный высокотемпературный пек смешивают с ранее отогнанной затурбулизированной высококипящей дистиллятной фракцией. Однако данный способ направлен на изменение всего комплекса качественных показателей обрабатываемого пека. Кроме того, он предъявляет жесткие требования к значению температуры размягчения исходного пека, и к стадийности и технологическому режиму последней.

1.3.4 Пластификация каменноугольного пека

По данным источника [21] было выдвинуто предположение, что модификация пека ароматическими поликонденсированными растворителями с молекулярной массой больше 170 единиц, молекулы которых лишены боковых заместителей, может оказать влияние на термопластические свойства пека.

Для оценки справедливости данного предположения был оценен ряд индивидуальных химических веществ различной молекулярной массы и молекулярной структуры.

Также в качестве модификаторов, способных с той или иной степенью избирательно влиять на температуру размягчения пека, были опробованы антраценовая фракция (АФ) и легкие пековые дистилляты (ЛПД). Их характеристика представлена в таблице 6.

В ходе определения каждый из модификаторов вносился в пек в количестве 5%. Результаты модификации пека ароматическими

поликонденсированными растворителями представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты модификации пека ароматическими поликонденсированными растворителями

Модификатор	Выход летучих веществ, %	Массовая доля α_1 -фракции, %	Температура размягчения, °С
Исходный пек	60,4	5,4	88,0
Нафталин	61,3	5,2	83,5
Флуорен	62,4	4,7	83,0
Антрацен	62,9	4,9	86,0
Фенантрен	59,7	5,4	89,0
Флуорантен	62,1	5,0	86,5
Пирен	62,0	5,1	87,5
АФ	66,1	5,2	75,0
ЛПД	61,2	5,5	68,0

Как видно из приведенных данных, особенности индивидуальных веществ (молекулярная масса, структура молекулы, температура кипения) не оказывают существенного влияния на температуру размягчения пека. Исключение составляет нафталин и флуорен, снижающие этот показатель соответственно на 4,5 и 5,0°С.

По выходу летучих веществ выделяются пеки, модифицированные антраценом и антраценовой фракцией – прирост соответственно 2,5 и 5,7% абс. По мнению исследователей [21]. Компаундирование различных каменноугольных смол и продуктов на их основе не сводится к чисто механическому разбавлению, а сопряжено с процессами межмолекулярного взаимодействия, оказывающие влияние на свойства компаунда.

С этой точки зрения наиболее примечательно различие в модифицирующем эффекте, проявленное АФ и ЛПД. Оба эти модификатора снижают температуру размягчения пека на самые значительные величины в ряду опробованных добавок (соответственно 13 и 20 °С). Однако если АФ при

этом значительно повышает выход летучих веществ, то ЛПД оставляют этот показатель практически на уровне исходного пека (прирост меньше процента) [21].

В работе [24]. Изучалось влияние различных добавок парафина, нафталина, флуорена на пластические свойства пеков из смолы пиролиза ($T_{\text{разм}}$ 120°C и 137°C). Установлено, что добавки снижают вязкость пеков. Наибольший пластифицирующий эффект на пеки оказывают флуорен и нафталин.

В присутствии добавок парафина, нафталина, флуорена также происходит снижение температуры размягчения пеков. Так при добавлении к пеку с температурой размягчения 120°C флуорена (10% масс.) температура размягчения снижается на 33°C, а при такой же добавки парафина – лишь на 7°C. Выявлено, что эффект пластификации снижается с увеличением температуры размягчения пека.

Есть основания полагать, что оптимальным пластификатором пека для достижения поставленной задачи являются дистилляты, образующиеся в процессе термической обработки пека. Они состоят из легкокипящих продуктов поликонденсации и термодеструкции. По своему происхождению этот материал имеет максимальную степень сродства к веществу пека.

Каменноугольный пек широко используется в качестве исходного сырья для получения кокса и других углеродных материалов (УМ). Для управления процессом термопревращения пека и модификации свойств получаемых УМ в пек могут вводиться различные добавки, в том числе углеродные. Введение в состав пека добавки тонкодисперсного углерода или активного угля изменяет динамику газовыделения, уменьшает концентрацию канцерогенных веществ в выделяющихся газах, увеличивает выход твердого остатка.

1.3.5 Термоокислительная обработка

Согласно О.Ф. Сидорову и А.Н. Силезневу [21, 28]. Наиболее эффективным способом управления качеством и технологией получения каменноугольных пеков различного назначения является термоокисление в контролируемых условиях. Наиболее подходящей технологией получения электродного пека является низкотемпературное термоокисление, способное повышать коксовый остаток без существенного увеличения вязкости.

Процесс получения термоокисленного пека (высокотемпературного пека) состоит из отгона наиболее легких компонентов сырья, поликонденсации и полимеризации продуктов уплотнения, входящих в состав среднетемпературного пека, образования новых продуктов уплотнения на основе индивидуальных соединений или структур [3].

При этом основным процессом является окислительная дегидрополиконденсация. При термическом воздействии на пек в присутствии воздуха происходит отщепление водорода и метильных групп с образованием радикалов, которые рекомбинируют в молекулы большего размера. Роль кислорода сводится к интенсификации процесса дегидрирования и удалению водорода в виде реакционной воды. Часть водорода расходуется на образование метана на основе отщепившихся метильных групп.

Параллельно с сополиконденсацией и сополимеризацией более активных продуктов уплотнения происходит поликонденсация и полимеризация индивидуальных соединений и образование таких газов, как ацетилен, двуокись углерода.

Образовавшиеся структуры с сопряженной и другими видами связи служат в дальнейшем основой для структурирования макромолекулярных элементов с различной степенью конденсации ароматических колец и разной их ориентацией. Количество последних возрастает по мере увеличения степени термического воздействия, а молекулярная структура определяется условиями их образования, в частности интенсивностью термического воздействия.

При низкотемпературном термоокислении (до 300°C) в синтезе участвуют самые низкомолекулярные углеводороды, образуя « β -смолы».

По мере повышения температуры размягчения пека в результате реакций дегидрополиконденсации резко возрастает содержание в нем веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракции).

К числу основных факторов, обуславливающих выход и качество термоокисленного пека, относятся: температура нагрева, расход воздуха и продолжительность контактирования с кислородом воздуха.

Наиболее простым, дешевым и доступным источником кислорода является воздух, однако можно применять воздух, обогащенный кислородом, и чистый кислород. Интенсивность повышения температуры размягчения пека увеличивается по мере роста содержания кислорода в подаваемой газовой смеси.

В качестве сырья для получения термоокисленного пека на отечественных установках применяется смесь, состоящая из среднетемпературного пека, пековой смолы и тяжелых пековых дистиллятов [3].

Основной довод в пользу технологии термоокисления – ресурсосбережение, посредством вовлечения альтернативного сырья на примере технологии низкотемпературного термоокисления [28]. Данный вопрос весьма актуален, вследствие дефицита пека в России.

Во-вторых, варьируя параметрами режима термоокисления, при получении электродного пека можно регулировать уровень реакционной способности его карбонизата в составе пекококсовых композиций. Этот показатель весьма важен, особенно для эксплуатационной стойкости анодов Содерберга. В-третьих, пониженная канцерогенная активность термоокисленных пеков, составляющая наиболее значимую экологическую опасность в производстве алюминия. Установлено, что при низкотемпературном термоокислении концентрация бенз(а)пирена в пеке может быть снижена в 10-15 раз [22].

Согласно данным источника [34] сообщается, что в настоящее же время для ряда коксохимических производств Украины и других стран, характерно преобладание низкопиролизированных смол (с массовой долей α -фракции $< 3 \%$). К числу таких производств относится и ПАО «АКХЗ», на котором стабильно вырабатывается как высокопиролизованная каменноугольная смола, так и низкопиролизованная смола.

Наряду с этим, достаточно велик спрос на электродные пеки с температурами размягчения на уровне $80-90 \text{ }^\circ\text{C}$ («кольцо и стержень») и с повышенным содержанием высокомолекулярных фракций группового состава: веществ, нерастворимых в хинолине, и веществ, нерастворимых в толуоле (соответственно, α_1 и α -фракции).

Ряд потребителей задает не только верхний предел массовой доли нерастворимых в хинолине веществ ($12-15 \%$), но и нижнюю границу значения этого показателя, причем на достаточно высоком уровне (> 8). Особенно это касается наиболее ликвидных в настоящее время высокотемпературных марок пека для электродной продукции - сходных с маркой «В» по ГОСТ 10200 и с более высокими температурами размягчения. Как показывает опыт действующих термоокислительных установок, для получения этим методом пеков с такими свойствами, необходима смола средней степени пиролизованности.

Требуемый на современном этапе уровень содержания в продукте высокомолекулярных фракций, ответственных за выход коксового остатка и его прочность (α_1 и α -фракции фракции), при получении электродного связующего из малопиролизованной смолы термоокислительным методом может быть достигнут только при значительном повышении температуры размягчения.

Согласно источнику [29] предлагается проводить термоокисление пека с добавками каменноугольных фракций в условиях возврата дистиллятов в зону окисления. Данный способ позволяет повысить выход и коксообразующие свойства пека, а также содержание веществ, нерастворимых в толуоле, при

уменьшенной скорости нарастания температуры размягчения. Этот эффект достигается за счет непрерывной подачи в зону окисления фракций в количестве до 10%, которые увеличивают скорость окисления пека, а также оказывают пластифицирующее воздействие.

Окончание таблицы 13

Номер образца	Тип смолы или добавки и %	Не растворимы в толуоле, %	Не растворимы в хинолине, %
4	смола полукоксования, 5%	59,99	5,73
5	смола полукоксования, 10%	54,21	6,58
6	резиновая крошка, 5%	67,99	13,4

3 Анализ полученных результатов

3.1 Анализ данных по температуре размягчения, выходу летучих веществ и зольности

Из полученных результатов следует, что при использовании смолы полукоксования в сравнении со смолой газификации температура размягчения оказывается ниже при тех же условиях проведения термоокисления. На рисунках 6 и 7 представлены зависимости температуры размягчения от концентрации смолы газификации и смолы полукоксования соответственно.

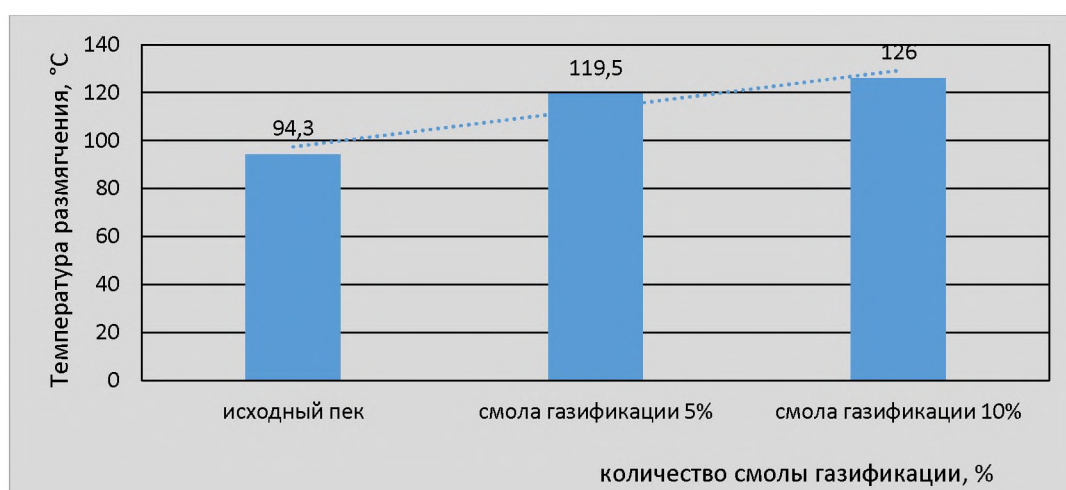


Рисунок 6 – Зависимость температуры размягчения от концентрации смолы газификации

Так для 5% добавки смолы полукоксования, температура размягчения оказалась ниже на 7°C, а для 10% на 12,5°C по сравнению со смолой газификации. Возможно такое расхождение связано с происхождением добавляемых смол, а именно более тяжелым групповым составом смолы газификации, по сравнению со смолой полукоксования, а также качеством сырья из которого они были получены.

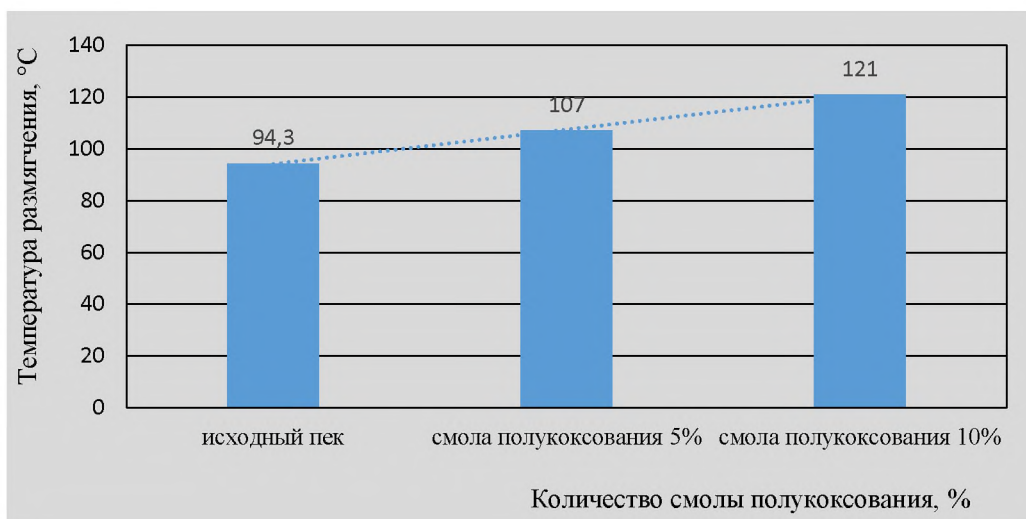


Рисунок 7 – Зависимость температуры размягчения от концентрации смолы полукоксования

При барботировании воздуха через расплавленный пек можно выделить три процесса, которые приводят к повышению температуры размягчения пека и соответствующему изменению других свойств:

- отгон с потоком воздуха низкомолекулярной части пека;
- термические реакции полимеризации и поликонденсации реакционноспособных компонентов пека;
- реакции, инициируемые кислородом воздуха.

Помимо этого, на температуру размягчения и выход летучих веществ оказывает влияние длительность проведения процесса термоокисления. Влияние длительности процесса термоокисления на температуру размягчения показаны на рисунках 8 и 9. При увеличении времени проведения термоокисления на 20 минут температура размягчения образца с 5%

содержанием смолы газификации оказалась выше на 6,5°C. А выход летучих веществ уменьшился на 5%

Данные зависимости можно объяснить тем, что при более длительном времени проведения процесса термоокисления увеличивается и время контакта воздуха с сырьем, к которому непрерывно подводится тепло. Что в свою очередь увеличивает конверсию сырья, уменьшая тем самым долю непрореагировавшего вещества.

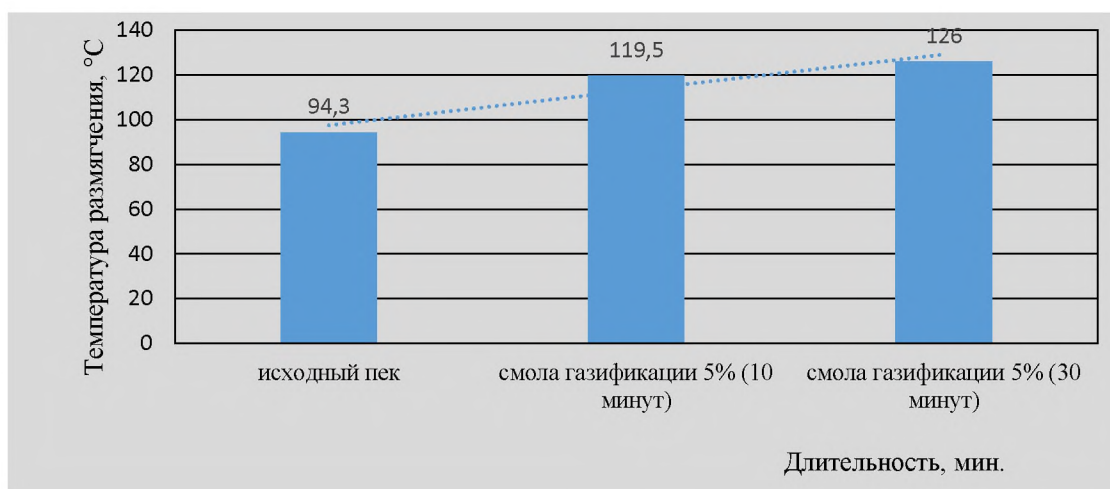


Рисунок 8 – Влияние длительности процесса термоокисления на температуру размягчения

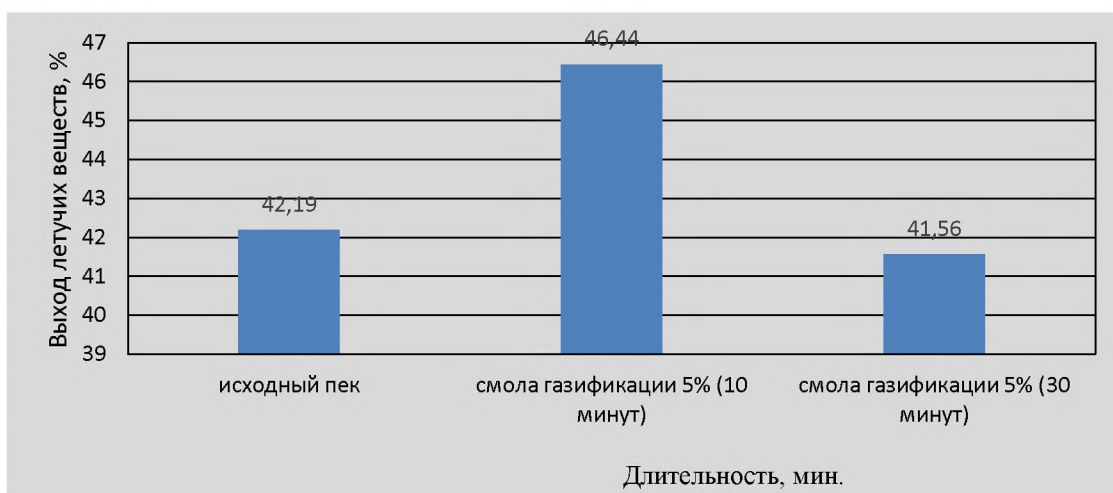


Рисунок 9 – Влияние длительности процесса термоокисления на выход летучих веществ

Было замечено, что образцы пека, с добавлением смол, имеют более высокий выход летучих веществ по сравнению с исходным образцом и образцом с добавлением резиновой крошки. Также наблюдается увеличение выхода летучих веществ при более высокой концентрации смолы в пеке. Зависимости значений выхода летучих веществ от концентрации смолы газификации, а также смолы полукоксования показаны на рисунках 10 и 11.

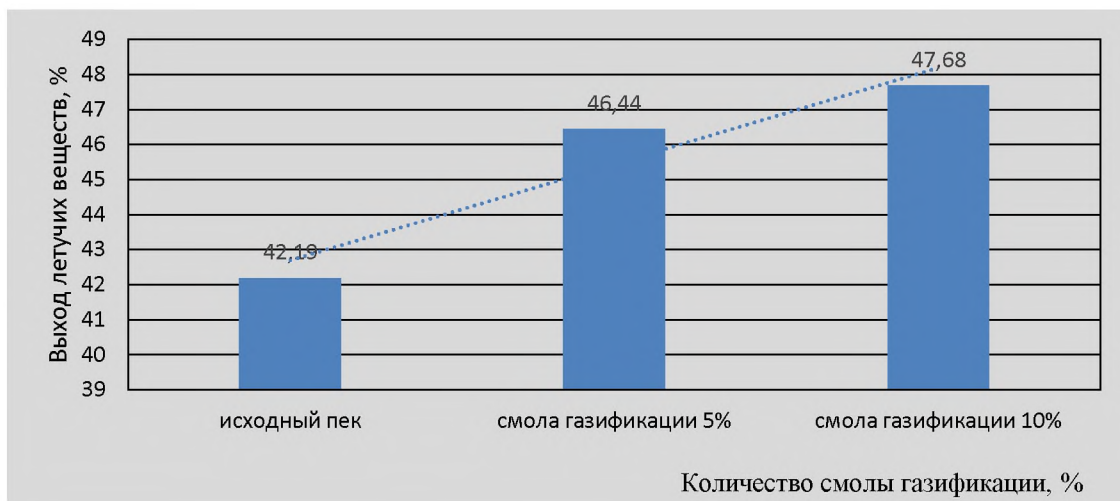


Рисунок 10 – Зависимость значений выхода летучих веществ от концентрации смолы газификации

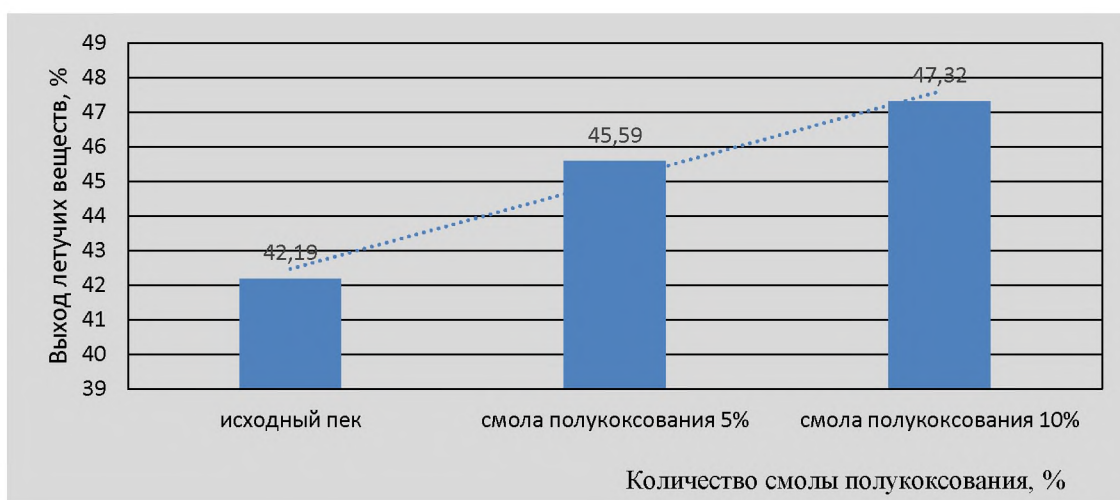


Рисунок 11 – Зависимость значений выхода летучих веществ от концентрации смолы полукоксования

Возрастание данного показателя может являться следствием того, что в пек, совместно с добавлением смол были также внесены более легкие компоненты (относительно исходного пека), поэтому рост концентрации смол привёл к увеличению данного показателя. В пользу данного предположения говорит то, что с увеличением времени проведения процесса, выход летучих веществ снижается, поскольку, происходит унос вещества из реакционной зоны вместе с воздухом.

Однако выход летучих веществ получился ниже регламентных значений, указанных в ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный». В том числе это же касается и исходного образца. Однако это может привести к положительному результату уже в процессе эксплуатации данного связующего материала, поскольку низкий выход летучих веществ может косвенно говорить о качестве анода (прочностные характеристики, низкая дымность электрода).

В целом зольность соответствует регламентному значению и не превышает 0,3%. Однако, она оказалась несколько выше, чем у исходного пека, что может быть следствием наличия высокого значения зольности у самих смол. Другими словами, добавление смол привносит дополнительную зольность полученному связующему материалу. Зависимость значения зольности от концентрации смолы полукоксования показана на рисунке 12.

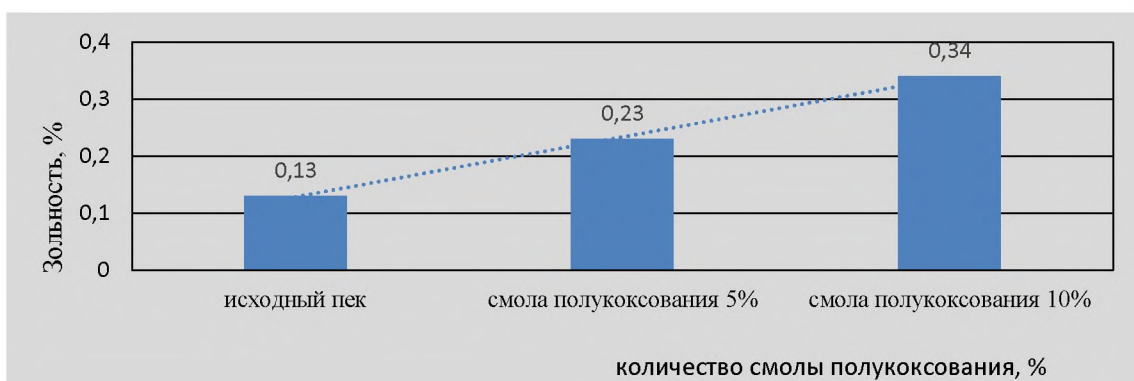


Рисунок 12 – Зависимость значений зольности от концентрации смолы полукоксования

Также следует отметить, что зольность образца с резиновой крошкой (№6 в таблице) вышла за пределы регламентного значения, указанного выше. Изменение значения зольности при добавлении резиновой крошки показаны на рисунке 13. Причины этого явления будут описаны в следующем подразделе.

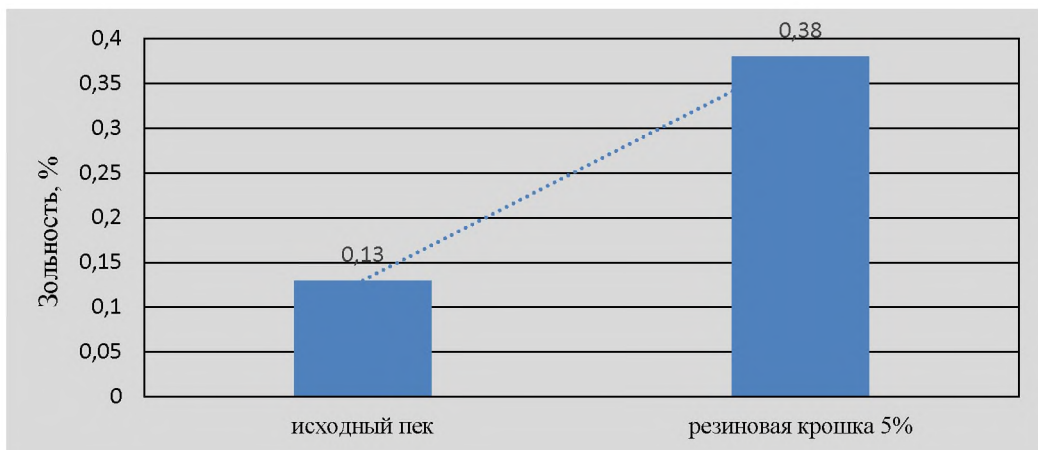


Рисунок 13 – Изменение значения зольности при добавлении резиновой крошки

3.2 Анализ на массовую долю веществ нерастворимых в толуоле и хинолине

Как уже было отмечено ранее, благодаря термоокислению сильно возросло содержание α – фракции. Однако следует отметить и тот факт, что при увеличении концентрации смолы, в полученных образцах наблюдается снижение этого показателя, как при добавлении смолы газификации, так и смолы полукоксования, хотя и не столь значительно. Зависимости массовой доли веществ нерастворимых в толуоле (α - фракция) от концентрации смолы газификации и полукоксования показаны на рисунка 14 и 15.

Причиной данному явлению, возможно, служит меньшая реакционная способность добавляемой смолы, по сравнению с исходным пеком. В данном же случае рост концентрации смолы приводит лишь к тому, что доля пека реагирующего с воздухом уменьшается, а следовательно вместе с ним и уменьшается количество α – фракции. И все же для гарантии данного вывода

необходимо провести дополнительные исследования, а именно провести термоокисление с исходным пеком без использования добавок (смола), тем самым будет видна «чистая» разница с исходным образцом.

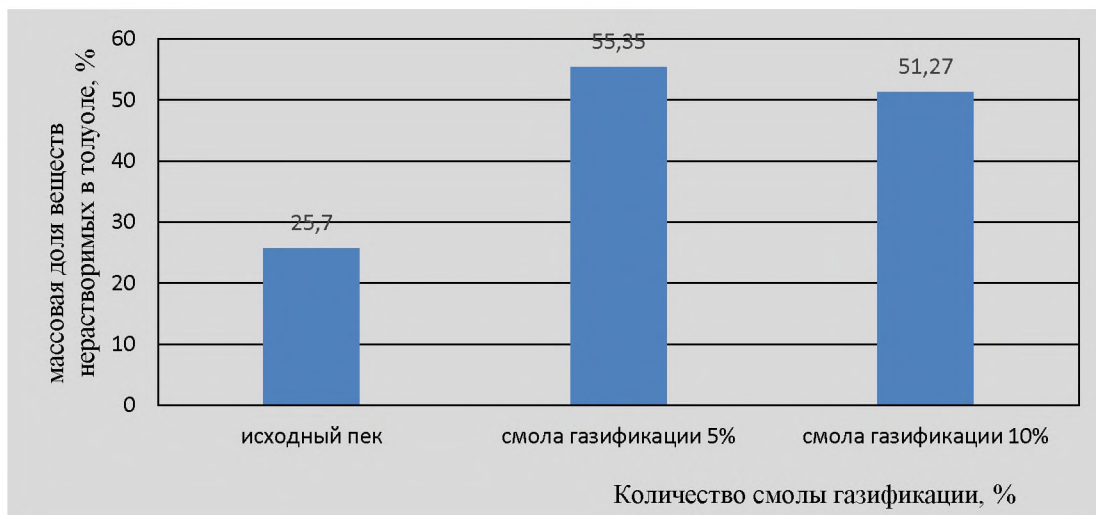


Рисунок 14 – Зависимость массовой доли веществ нерастворимых в толуоле (α - фракция) от концентрации смолы газификации

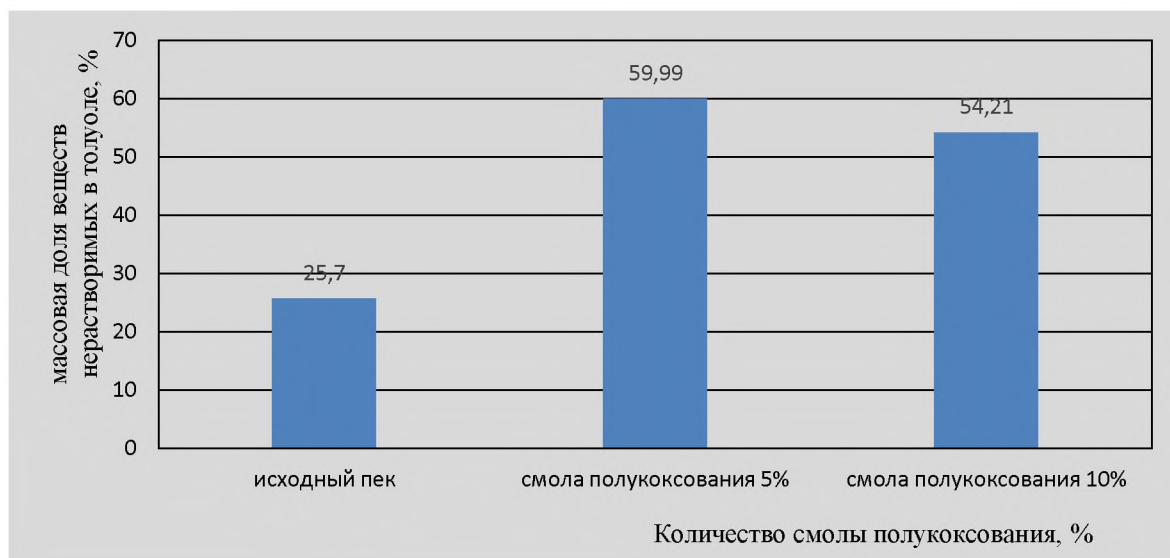


Рисунок 15 – Зависимость массовой доли веществ нерастворимых в толуоле (α - фракция) от концентрации смолы полукоксования

Наибольший результат по доле веществ нерастворимых в толуоле был достигнут в образце с резиновой крошкой (образец №6 в таблице), поскольку при приготовлении данного образца перед термоокислением не было достигнуто полной гомогенизации резиновой крошки с пеком, а также наличие в самой крошке посторонних веществ, например сажи, которая добавляется при производстве резиновой продукции и изделий и, как следствие, данный результат получился завышенным и не соответствует регламентным значениям по ГОСТ 10200-83 «Пека каменноугольный электродный». Изменения значения массовой доли веществ нерастворимых в толуоле и хинолине при добавлении резиновой крошки показаны на рисунках 16 и 17.

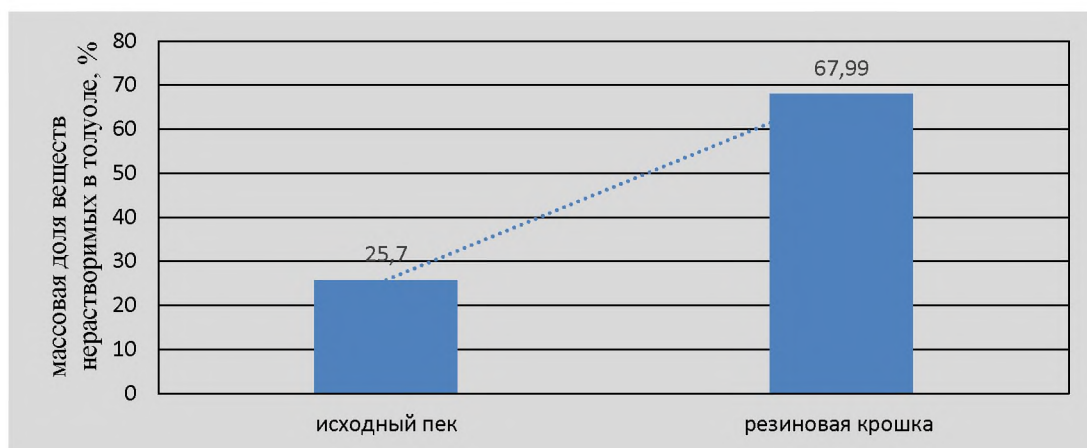


Рисунок 16 – Изменение значения массовой доли веществ нерастворимых в толуоле при добавлении резиновой крошки

Тоже самое относится и к исследованию зольности полученных образцов с использованием резиновой крошки, поскольку данные добавки к пеку могут оставлять много золы сами по себе, принося её с собой к связующему, Следовательно – это в свою очередь скажется на прочностных характеристиках, получаемых связующих.

Из полученных результатов по определению количества веществ нерастворимых в хинолине видно, что данный % веществ увеличивается после проведенного процесса термоокисления, особенно в случае добавления смолы

газификации, где содержание α_1 – фракции оказалось выше, чем при добавлении смолы полукоксования. Однако, при увеличении концентрации смолы содержание α_1 – фракции в полученных образцах снижается. Зависимости массовой доли веществ нерастворимых в хинолине от концентрации смолы полукоксования и газификации показаны на рисунках 18 и 19.

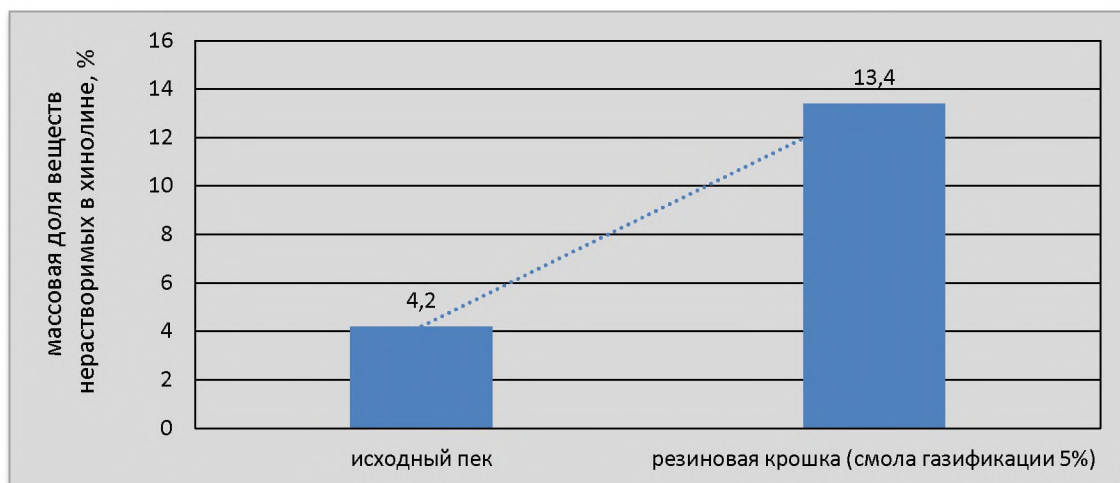


Рисунок 17 - Зависимость массовой доли веществ нерастворимых в хинолине от добавления резиновой крошки

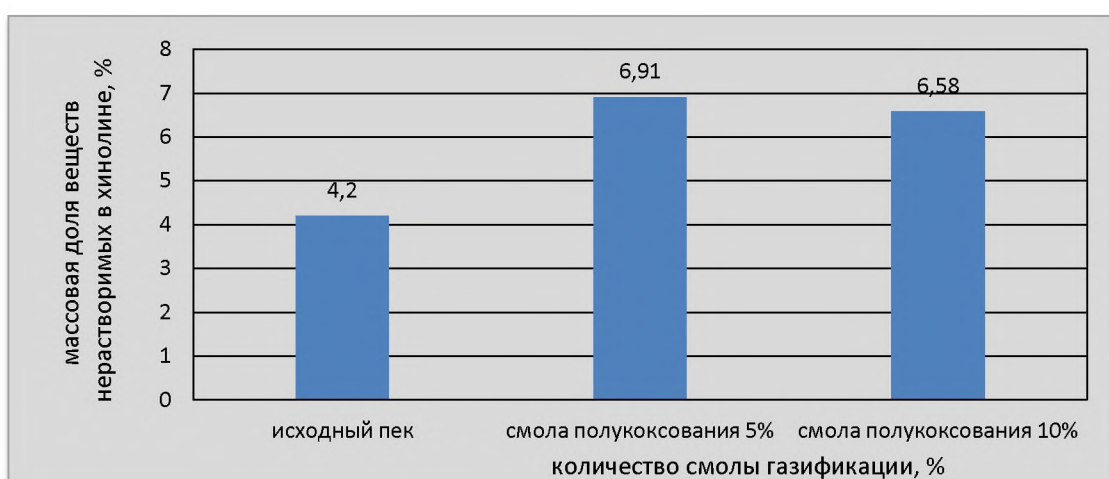


Рисунок 18 - Зависимость массовой доли веществ нерастворимых в хинолине от концентрации смолы полукоксования

В целом, полученные результаты коррелируются с результатами толуолнерастворимых веществ. Дальнейшее увеличение концентрации смол, дает снижение выхода хинолин и толуол нерастворимых веществ, поскольку основное их количество образуется в результате термоокисления с пеком. Поэтому снижение концентрации пека приводит к данному результату. Однако, более высокое содержание хинолин нерастворимых веществ при добавлении смолы газификации объясняется тем, что содержание данных веществ в самой смоле выше, чем в смоле полукоксования, а, следовательно, они были привнесены вместе со смолой.

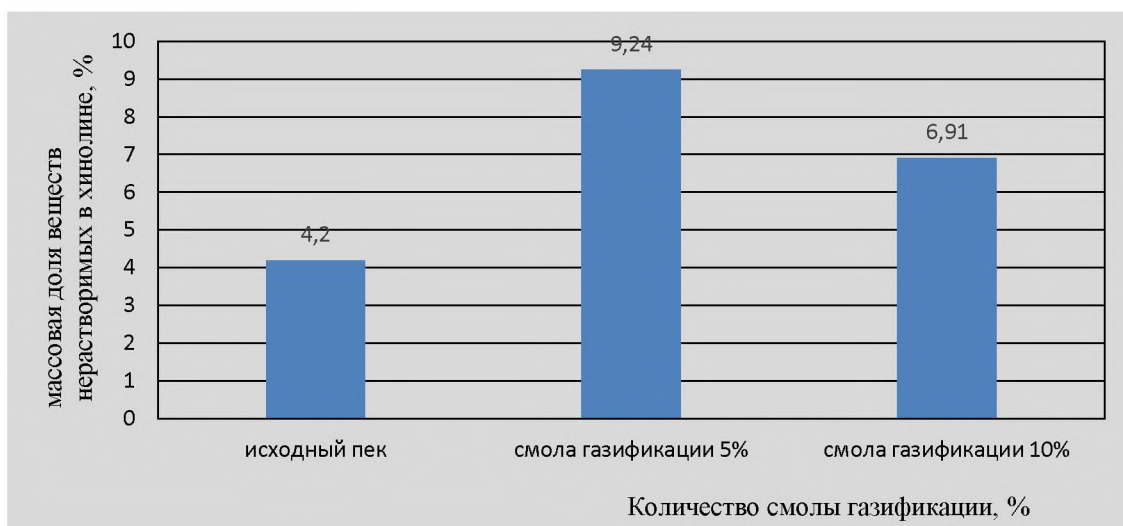


Рисунок 19 - Зависимость массовой доли веществ нерастворимых в хинолине от концентрации смолы газификации

Стоит отметить, что на содержание α_1 – фракции влияет и время проведения процесса. Влияние длительности термоокисления на массовую долю веществ нерастворимых в хинолине, а также в толуоле показано на рисунках 20 и 21. Причины такого явления схожи с причинами изменения температуры размягчения и выхода летучих веществ от длительности термоокисления:

- отгон с потоком воздуха низкомолекулярной части пека;

- термические реакции полимеризации и поликонденсации реакционноспособных компонентов пека;
- реакции, инициируемые кислородом воздуха.

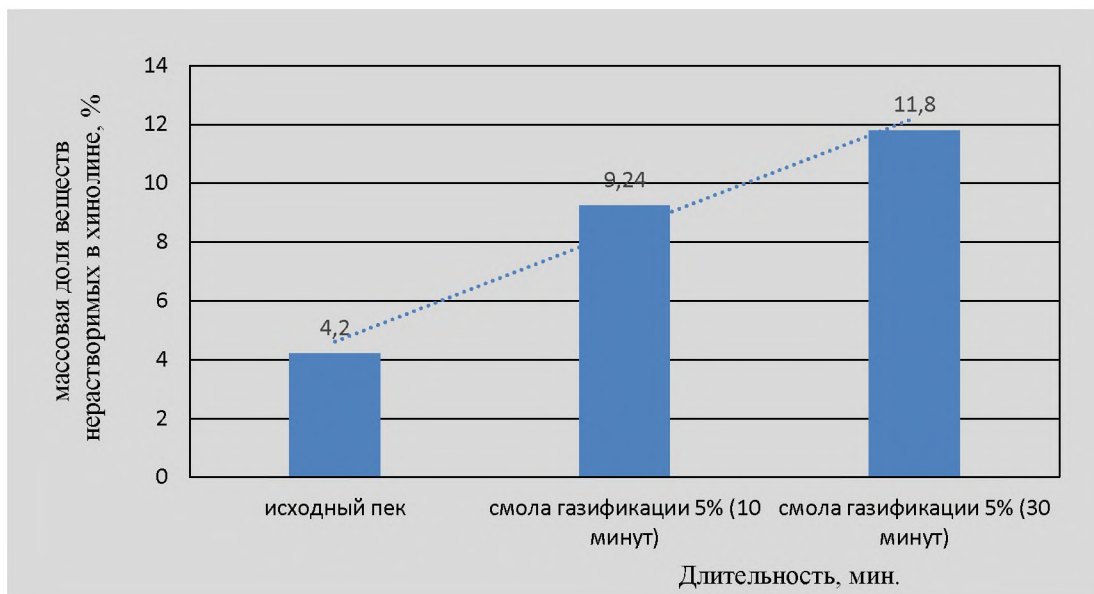


Рисунок 20 - Влияние длительности термоокисления на массовую долю веществ нерастворимых в хинолине

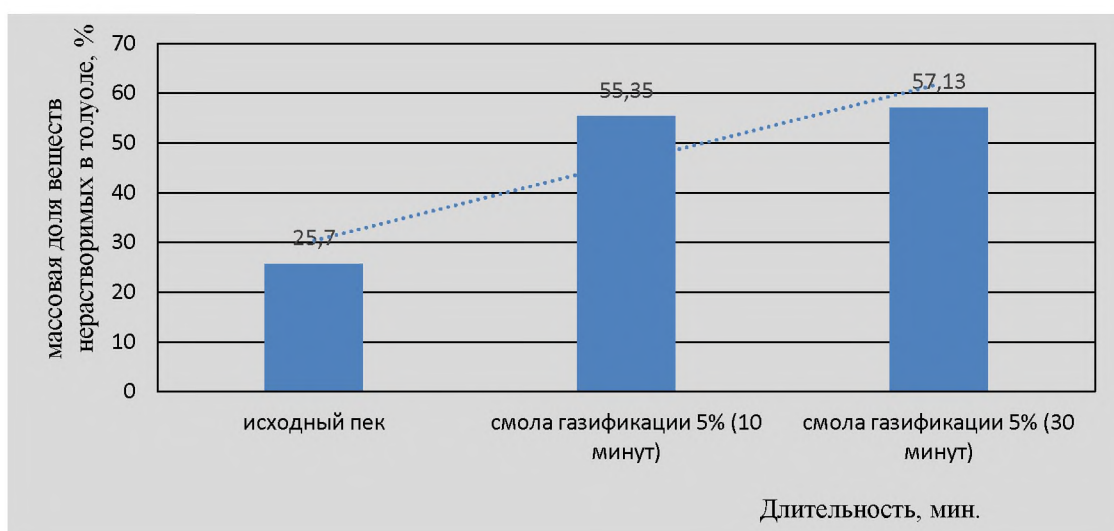


Рисунок 21 - Влияние длительности термоокисления на массовую долю веществ нерастворимых в толуоле

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенной работы по термоокислению пека с добавлением смол газификации или полукоксования был получен связующий материал, который по ряду свойств (зольность и содержание α и α_1 – фракции) удовлетворял требованиям ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». Благодаря этому можно сделать вывод о применимости использования смол газификации и полукоксования в производстве пеков с помощью термоокисления, позволяя увеличить их выпуск и добиться решения проблемы его дефицита на рынке.

Проведены экспериментальные исследования по низкотемпературному термоокислению пека. Получены образцы при различном выборе добавки (смолы газификации и полукоксования, резиновой крошки), выборе концентрации смолы и времени проведения термоокисления. Для получения проб пека была собрана установка.

Благодаря термоокислению заметен рост показателей по содержанию α и α_1 – фракции и снижению выхода летучих веществ. Также доказано, что на эти показатели влияет и длительность проведения данного процесса. Однако, результат определения температуры размягчения получился высоким, относительно требований ГОСТ 10200-83, хотя для смолы полукоксования он оказался ниже, чем для смолы газификации, что, в свою очередь, позволяет сделать вывод о предпочтительности выбора смолы полукоксования в качестве добавки. Помимо этого, в ходе экспериментов был получен образец связующего с использованием резиновой крошки, но результаты определения его свойств оказались неудовлетворительными по большинству показателей.

Полученные образцы угольного пека характеризуются температурой размягчения от 107 до 133 °С, содержанием веществ нерастворимых в толуоле от 50 до 60 % и хинолине от 5,7 до 11,8, зольностью от 0,20 до 0,38 % и выходом летучих веществ от 41,5 до 47,6 %. Данные показатели отличаются от требований по ГОСТ 10200-83 пек каменноугольный электродный.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

В настоящей работе применены следующие сокращения:

α -фракция – фракция, нерастворимая в толуоле

α_1 -фракция – фракция, нерастворимая в хинолине;

α_2 -фракция – фракция растворимая в хинолине, но не растворимая в толуоле;

УХИН - Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт;

ПАУ - полициклические ароматические углеводороды;

КП – каменноугольный пек;

АФ – антраценовая фракция;

ЛПД – легкие пековые дистилляты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Кауфман, А.А. Технология коксохимического производства : учебное пособие / А.А. Кауфман. – Екатеринбург : ВУХИН-НКА, 2005. - 288 с.
- 2 Ахметов, С.А. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учебное пособие / С. А. Ахметов. — Санкт-Петербург : Недра, 2006. — 868 с.
- 3 Привалов, В. Б. Каменноугольный пек / В. Б. Привалов, М. А. Степаненко. – Москва : Металлургия, 1981. – 208 с.
- 4 Вершинина, Е.П. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электродов / Е.П. Вершинина / Журнал СФУ // Техника и технологии. – 2012. - №7. – С. 752-758.
- 5 Syrdal, A.K. The Söderberg Cell Technology-Future Challenges and Possibilities // Light Metals, 2002. - P. 319-325.
- 6 Wombles, R. H. Developing Coal Tar/Petroleum Pitches / R. H. Wombles, M. D. Kiser // Light Metals, 2000. – P.537–541.
- 7 Кугатов, П.В. Глубокая переработка нефтяных дисперсных систем / П.В. Кугатов, Б.С. Жирнов // Материалы VI международной научно-технической конференции / Использование нефтяного пека для получения новых пористых углеродных материалов. – Москва : РГУ им. Губкина, 2011. - С. 148.
- 8 Shi Zhong-ning, Ren Bi-jun, Wang De-xi, Investigation of the failure of a 300 kA prebaked anode reduction cel // Light Metals, 2006. - P. 458-462.
- 9 Mann, V. The Soderberg Technology: Problems or Advantages in the Future // Light Metals, 2006. - P. 181-183.
- 10 Андрейков, Е. И. Термоокисление смесей пиролизного и каменноугольного пеков / Е. И. Андрейков, О. В. Красникова // Химия твердого топлива. – 2006. – №5. – С. 30–39.

11 Mannweller, U.K, Perruchoud R.C. Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons by using petroleum pitch as binder material // Light Metals, 1997. - P. 555-558.

12 Хайрутдинов, И. Р. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья / И. Р. Хайрутдинов, М. М. Ахметов, Э. Г. Теляшев // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L № 1. – С. 25–28.

13 Хайрутдинов, И. Р. Опыт производства и применения нефтяных пеков : Тематический обзор / И. Р. Хайрутдинов. – Москва : ЦНИИТЭНефтехим, 1994. – 48 с.

14 McHenry, E.R. Coal-tar/petro industrial pitches // Light Metals. 1997. P. 543-548.

15 Bell, J.F. et. al.(assigned to Socomy Mobil Oil Company). United State Patent 3.140.248.

16 Blabeburn, D. et. al. (assigned to Conoco). United State Patent 4.959.139.

17 Горохов, А.П. Технология получения нового связующего материала – гибридного пека – для анодной массы в алюминиевой промышленности / А.П. Горохов // Химия и металлургия // Вестник ИрГТУ. – 2014. - №7. – С. 90.

18 ГОСТ 10200-83 Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10200-73. – введен: 28.12.1983. – Москва : ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 8 с.

19 Дошлов, И.О. О перспективах производства нефтяных вяжущих в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» / И.О. Дошлов / Химия и металлургия // Вестник ИрГТУ. - 2015. - №5. – С. 145.

20 Андрейков, Е.И. Сырье для углеродных материалов из продуктов переработки углей / Е.И. Андрейков / Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН ФГУП ВУХИН. – Екатеринбург :, 2005. – С. 78.

21 Чешко, Ф.Ф Корректировка температуры размягчения электродного пека после термической обработки / Ф.Ф. Чешко, В.В. Карчакова, Л.П. Банников, Г.Г. Клешня // Углекимический журнал, УХИН. – 2014. №3 - С. 56-58.

22 Сидоров, О. Ф. Химия и технология углеродных материалов / О. Ф. Сидоров, А. Н. Селезнев // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. № 1. – С. 16.

23 Угапьев, А. А. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения / А. А. Угапьев, О. И. Дошлов // Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 6. – С. 151–156.

24 Ширяева, Р.Н. Пластификация нефтяных пиролизных пеков индивидуальными углеводородами / Р.Н. Ширяева, Ф.Х. Кудашева, А.А. Рахматулина, Р.Н. Гимаев // Нефтепереработка и нефтехимия проблемы и перспективы. – Уфа, 2001. – С. 87-88.

25 Xianai, Huang, Duygu, Kocaefe Interaction of bio-coke with different coal tar pitches / University of Québec. - Canada : 2016.

26 Rocha, JD, Coutinho, AR, Luengo, CA. Biopitch produced from eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture. Braz J Chem Eng 2002;19:127–32.

27 Долматов, Л.В. Ахметов, А.Ф. Получение вакуумотогнанного пека, сырья для техуглерода и нефтяного антисептика с применением активирующей добавки / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2013. - №4. – С. 72-75.

28 Сидоров, О. Ф. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков / О. Ф. Сидоров, А. Н. Селезнёв // Российский химический журнал. – 2006. – L. № 1. – С. 16–24.

29 Куркин, В.В. Разработка и внедрение термоокислительной технологии получения электродного пека : дис. ... канд. технич. наук : 05.17.07 / Куркин Виктор Васильевич. – Екатеринбург, – 2006. – 107 с.

30 ГОСТ 9950-83 Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. – Введ. 01.07.84. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1998. – 11 с.

31 ГОСТ 7847-73 Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле. – Введ. 01.01.75 – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1997. – 6 с.

32 ГОСТ 9951 Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. – Введ. 01.01.75 – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. – 2 с.

33 ГОСТ 7846-73 Пек каменноугольный. Метод определения зольности. – Введ. 01.01.75 – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1997. – 7 с.

34 Власов, Г.А., Оптимизация качества каменноугольного пека в условиях ОАО «Авдеевский коксохимический завод» / Г.А.Власов, В.М. Чуищев, В.И. Саранчук, В.В. Ошовский, Ю.В. Замура // Углекимический журнал. – 2010. - №5. – С. 566-571