

УДК 668.739

## Получение пековых полукоксов с изотропной микроструктурой: результаты лабораторных и промышленных исследований

А. Н. Селезнёв, О. Ф. Сидоров, А. А. Свиридов, С. А. Кохановский

*АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕЛЕЗНЁВ — доктор технических наук, генеральный директор ОАО «Углерод-пром». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов и сырьё для них.*

*111141 Москва, ул. Электродная, д. 2, факс (095)176-17-46, E-mail Uglerodprom@mail.ru*

*ОЛЕГ ФЕДОРОВИЧ СИДОРОВ — доктор технических наук, заведующий лабораторией института ГУП «ВУХИН». Область научных интересов: коксохимия.*

*620219 Екатеринбург, ГСП-117, ул. 8 Марта, д. 14, факс (343)371-40-54, E-mail sidorole@mail.ru*

*АЛЕКСАНДР АФАНАСЬЕВИЧ СВИРИДОВ — кандидат технических наук, генеральный директор ОАО «Челябинский электродный завод». Область научных интересов: технология производства углеродных материалов.*

*454038 Челябинск, ОАО «ЧЭЗ», факс (3512)24-70-30, E-mail gendir@chez.ru*

*СЕРГЕЙ АРКАДЬЕВИЧ КОХАНОВСКИЙ — руководитель департамента технологий и инвестиций ЗАО «Энегрпро-Менеджмент». Область научных интересов: производство углеродной продукции.*

*112108 Москва, ул. Минская, д. 11, факс 145-79-78, E-mail sergekhn@energoprom.ru*

Широкий спектр свойств углеродной продукции обеспечивает применение ее в различных областях промышленности. Так, графиты с высокими физико-механическими свойствами используются в металлургии, машиностроении, в том числе в специальных отраслях машиностроения (в авиационной и космической технике, в системах ракетной техники, в производстве изделий для высоконагруженной специальной техники и др.), для изготовления электротехнических изделий. Для оснащения атомных реакторов требуется графит с высокой радиационной стойкостью, сохраняющий свои прочностные свойства при длительной эксплуатации в жестких условиях.

Раньше, до середины 1990-х гг., для производства промышленных графитов использовались в качестве наполнителя специальный пиролизный нефтяной кокс марки КНПС и каменноугольный пек. По ряду причин производство указанного кокса было прекращено. В связи с этим возникла необходимость в работах по уточнению параметров ранее созданных технологических процессов и промышленному освоению производства графитов конструкционного назначения на основе ранее нетрадиционных для этого коксов. Соответственно стимулировались исследования и опытно-промышленные работы по изучению процесса коксования.

*Пековый полукокк как основа производства графитов конструкционного назначения*

Структура и свойства кокса как наполнителя в производстве угольной продукции во многом определяют эксплуатационные характеристики промышлен-

ных марок графита [1]. Для получения графитов с высокими физико-механическими свойствами необходим кокс с изотропной микроструктурой. Из выпускаемых в настоящее время отечественной промышленностью коксов близок к таковому пековый кокс коксохимических производств металлургических комбинатов. Однако действующий в настоящее время технологический процесс, осуществляемый в пекококсовых печах, не обеспечивает получение пекового кокса с однородной микроструктурой. Во-первых, конструкция существующего технологического агрегата (камера коксования) и принятая технология загрузки неизбежно приводят к образованию в пристеночной и центральных зонах камеры слоев кокса с неодинаковой микроструктурой и соответственно с различающимися свойствами (рис. 1 и 2). Во-вторых, для обеспечения необходимой усадки и безаварийной выгрузки продукта процесс коксования в пекококсовых печах заканчивают при достаточно высоких температурах (~ 1000 °С), при этом получается пековый кокс, использование которого для производства углеродной продукции вызывает ряд технологических трудностей при прокаливании (кальцинации) из-за малого содержания летучих продуктов (менее 0,3%).

Дополнительная термообработка пекового кокса из различных зон камеры коксования позволяет до некоторой степени нивелировать свойства кокса, но сделать их полностью идентичными не удастся (рис. 3).

Естественным продолжением ранее проведенного большого комплекса работ было изучение возможности образования пекового кокса с более стабильными и управляемыми характеристиками.

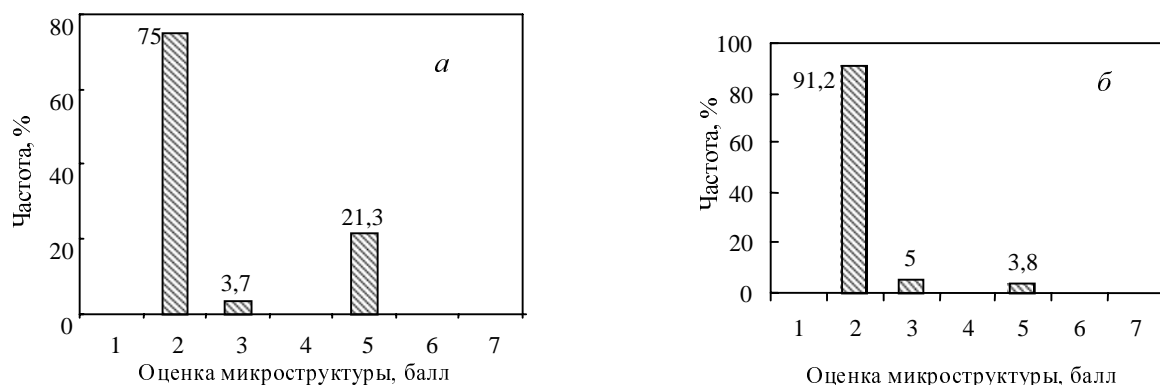


Рис. 1. Гистограмма распределения структурных составляющих пекового кокса, отобранного из пристеночной (а) и центральной (б) зон коксования

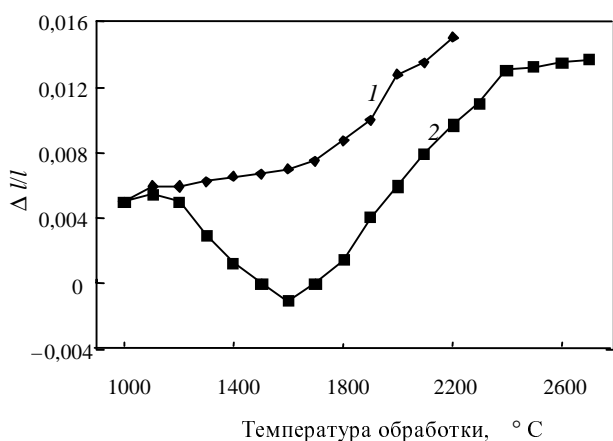


Рис. 2. Линейное изменение при термообработке образцов пекового кокса, отобранных из пристеночной (1) и центральной (2) зон коксования

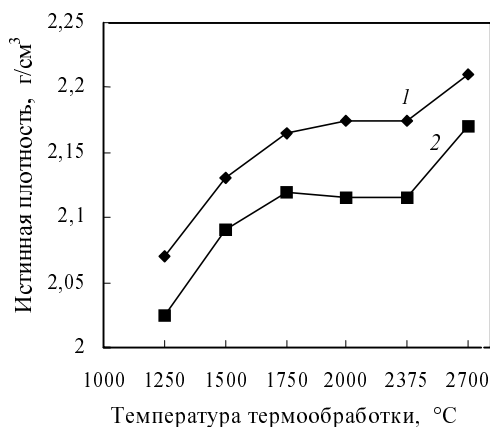


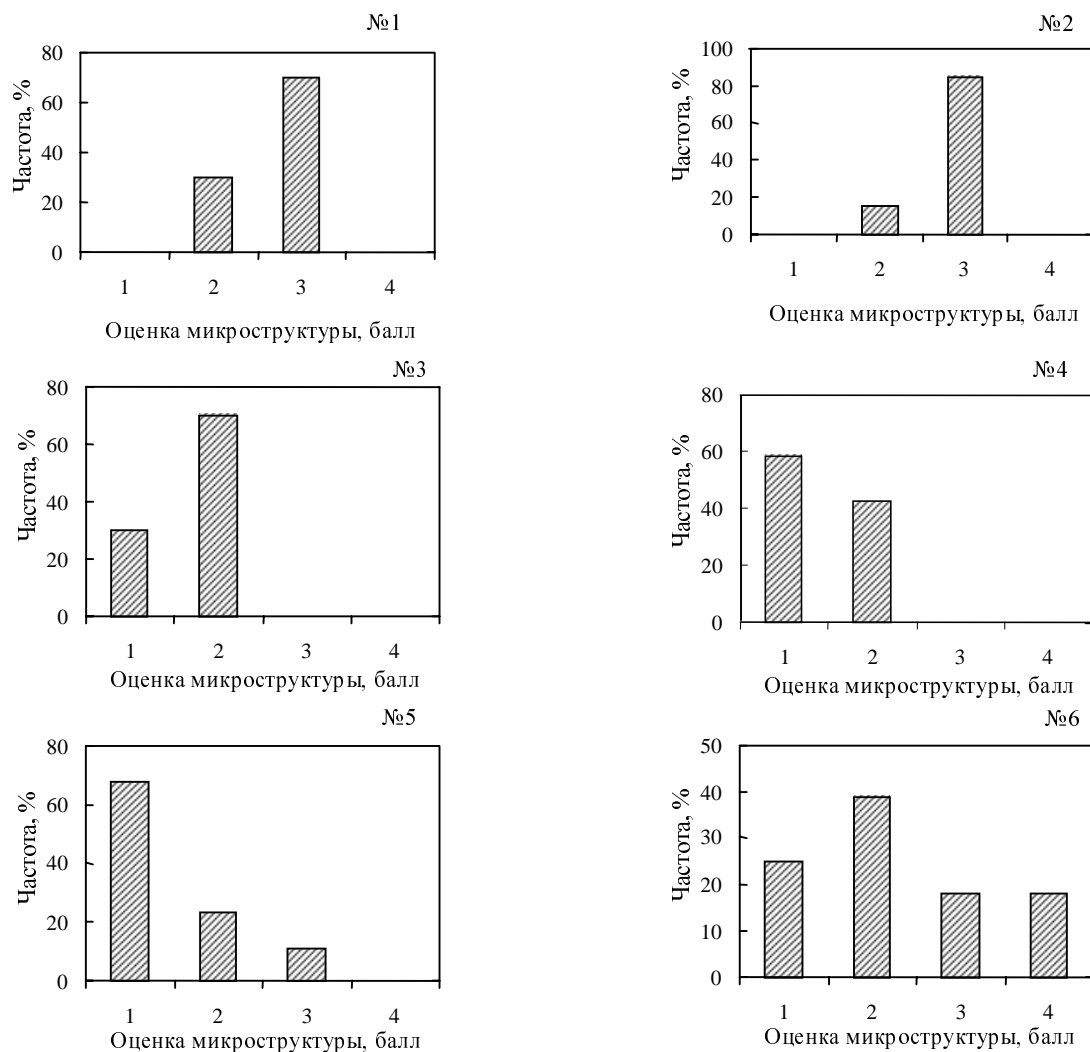
Рис. 3. Температурная зависимость истинной плотности образцов пекового кокса, отобранных из пристеночной (1) и центральной (2) зон коксования

### Влияние состава сырья на микроструктуру пекового полукокса

Данная задача решалась нами путем завершения процесса карбонизации углеводородного сырья на стадии образования пекового полукокса с содержанием летучих веществ в пределах 3—5%, что достаточно для прокаливания его в ретортных печах и для использования в других технологических процессах.

Конечной целью работы, проводимой нами в лабораторных условиях, было создание технологического регламента для организации крупномасштабного производства пекового полукокса в рамках существующих инфраструктур коксохимических производств и технических возможностей электродных заводов.

В ходе исследований процесса низкотемпературной карбонизации исходного сырья — каменноугольного пека было изучено влияние сырьевых и технологических факторов на формирование микроструктуры пекового карбонизата. Основными предпосылками, определяющими формирование изотропной структуры пекового карбонизата, являются минимизация содержания мезогенных углеводородов в составе исходного сырья и сокращение периода мезофазных преобразований при его нагревании. Структура пекового карбонизата зависит от продолжительности процесса первичной ориентации молекулярных олигомеров, сопровождаемого образованием сшивающих (поперечных) химических связей: чем она меньше, тем выше вероятность образования изотропной микроструктуры. В свою очередь, продолжительность первичной ориентации зависит от термической реакционной способности низкомолекулярных углеводородов и скорости их дистилляции. Поэтому предпочтительным сырьем для получения изотропного пекового полукокса является пек с максимальным содержанием реакционноспособных углеводородов и с минимальным содержанием летучих, т.е. высокотемпературный пек. В случае карбонизации среднетемпературного пека из-за продолжительного периода испарения низкомолекулярных ароматических углеводородов создаются благоприятные условия для протекания мезофазных термохимических преобразований. Большие энергетические затраты на испарение сдерживают развитие деструкционных процессов, ускоряющих образование твердой фазы.



**Рис. 4. Гистограммы распределения структурных составляющих микроструктуры экспериментальных образцов пекового полукокса (по ГОСТ 26 132-84).**

№ 1 — Высокотемпературный пек (ВТП) получен путем термопрепарирования; № 2 — ВТП получен из пековой смолы; № 3 — к ВТП добавлено 1,7% полиэтилентерефталата; № 4 и № 5 — карбонизация ВТП при разрежении; № 6 — карбонизация ВТП под давлением

Поэтому карбонизат среднетемпературного пека практически всегда имеет повышенное содержание анизотропных структурных составляющих. По этой же причине карбонизат высокотемпературного пека, полученный термопрепарированием среднетемпературного пека, также содержит увеличенное количество анизотропной компоненты (рис. 4, гистограмма № 1). Отсюда можно заключить, что термопрепарирование как технология подготовки исходного сырья для коксования не приемлема для получения изотропного кокса.

Наиболее подходящей технологией для этой цели является высокотемпературное термоокисление исходного сырья воздухом, особенно обогащенным кислородом (до 40% об.). Термоокисление каменноугольного пека, протекающее по механизму окислительной дегидрополиконденсации, включает первоочередную стадию взаимодействия кислорода с низкомолекулярными углеводородами в паровой фазе. При этом образуются нетермостойкие продукты уплотнения дифенильного типа с поперечными химическими связями. Кислород промотирует низкоэнергетическое отщепление

водорода с образованием свободных радикалов, поэтому наблюдаемая энергия активации термоокислительных превращений в 2—3 раза ниже, чем термически индуцируемых. В результате термоокисления, повышая донорно-акцепторную активность углеводородов и вязкость пековой матрицы, способствует образованию углеводородных олигомеров трехмерной структуры. Присутствие этих олигомеров при карбонизации снижает температуру начала мезофазных превращений и сокращает их продолжительность [2, 3].

Что касается выбора сырья для получения высокотемпературного пека, то мы исходили из следующих соображений. Чем больше в составе исходного сырья ароматических низкомолекулярных углеводородов, тем ниже энергия активации термоокислительных реакций, тем выше концентрация в нем неориентированных высокомолекулярных углеводородов с поперечными связями, способствующих формированию изотропной структуры пека и его карбонизата. Поэтому исходным сырьем для получения высокотемпературного пека должна быть смесь среднетемпературного

пека с неконденсированными ароматическими углеводородами.

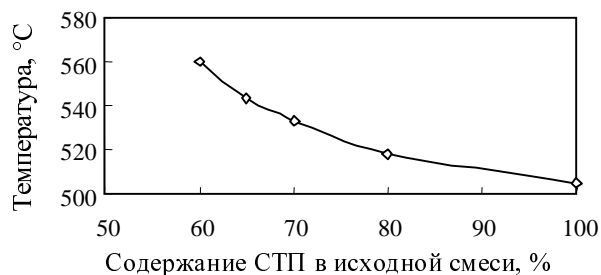
Для этой цели были использованы промышленные продукты коксохимического производства: антраценовая фракция, пековые дистилляты, пековая смола. Как показали наши исследования, добавки антраценовой фракции и пековых дистиллятов одинаково положительно влияют на свойства высокотемпературного пека и микроструктуру его карбонизата. Противоречивый эффект обнаружился при использовании пековой смолы. С одной стороны, добавка пековой смолы благоприятно влияет на динамику газообразования при карбонизации, снижая выход газообразных продуктов и обеспечивая образование более плотного кокса. С другой стороны, наличие в ее составе термостойких, трудноиспаряемых углеводородов, способствует увеличению содержания в карбонизате анизотропных структур. Действительно, самая высокая степень анизотропии пекового полукокса получена при использовании сырья с добавкой пековой смолы (рис. 4, гистограмма 2). Таким образом, варьированием состава исходного сырья можно активно влиять на микроструктуру пекового полукокса.

#### *Роль газовой выделении при карбонизации в формировании микроструктуры пекового полукокса*

Объем газов, выделяющихся на различных стадиях нагрева пека, является важнейшей информацией, характеризующей скорость его термохимических превращений, а опосредованно — микроструктуру и свойства пекового карбонизата. В наших исследованиях мы осуществляли оперативный аналитический контроль процесса карбонизации по динамике выделения газообразных продуктов и по измерению их суммарного выхода. Момент образования твердой фазы при коксовании пека соответствует началу деструкционных процессов и потому, как правило, сопровождается интенсивным газовой выделением. Максимальная скорость газовой выделении и температура проявления этого максимума зависят не только от свойств коксуемого пека, но и от методики проведения эксперимента, места расположения и конструкции датчика температуры. Согласно литературным данным, максимум скорости газовой выделении как функции температуры карбонизации варьируется в довольно широком интервале, 460—580 °С. При этом максимум газовой выделении не всегда совпадает с максимальной скоростью потери массы, определяемой термогравиметрическим методом.

Общая закономерность при карбонизации такова: чем более конденсирован высокотемпературный пек, тем ниже температура и максимальная скорость газовой выделении. Это демонстрирует рис. 5, где показан дрейф максимума скорости газовой выделении в зависимости от содержания среднетемпературного пека в исходной смеси.

Максимальное газовой выделении совпадает с достижением максимальной вязкости карбонизируемой массы и сопровождается сильным ее вспучиванием, что негативно влияет на режим коксования и потребительские свойства пекового полукокса. Чтобы исключить такое совпадение, следует обеспечить увеличенное газовой выделении до образования твердой фазы, когда вязкость пека еще достаточно мала, либо, напротив, инициировать раннее формирование твердой фазы в коксуемой массе, сдвигая тем самым положение



**Рис. 5.** Зависимость температуры, соответствующей максимуму газовой выделении при карбонизации высокотемпературного пека, от его состава.

СТП — среднетемпературный пек

ние максимума газовой выделении в сторону высоких температур. Для формирования изотропной структуры пекового полукокса предпочтителен второй вариант.

Более раннему образованию твердой фазы при карбонизации способствуют добавки химически активных веществ. Например, добавка к исходной коксуемой массе 1—2% полиэтилентерефталата, содержащего карбоксильные группы, разлагающиеся при температуре выше 300 °С, позволяет получить плотный пековый полукок с удовлетворительной микроструктурой (см. рис. 4, гистограмма № 3). Максимум газовой выделении в данном эксперименте наблюдался при 583 °С, эта температура заметно выше, чем достигаемая при карбонизации аналогичного образца пека без указанной добавки.

Наибольший сдвиг максимальной скорости газовой выделении (600 °С) был достигнут при карбонизации высокотемпературного пека, полученного термоокислением сырьевой смеси воздухом, обогащенным кислородом. Избыточная концентрация кислорода при термоокислении углеводородного сырья интенсифицирует рост не растворимой в хинолине  $\alpha_1$ -фракции, роль которой в формировании изотропной структуры пека и пекового полукокса трудно переоценить. При наличии в пековой матрице  $\alpha_1$ -фракции расширяются границы раздела фаз (присутствие  $\alpha_1$ -фракции приводит к появлению твердой фазы в гомогенной пековой матрице), благодаря чему снижается энергетический барьер процесса синтеза зародышей при карбонизации, что способствует увеличению скорости образования сферолитов в ущерб их размеру. Кроме того,  $\alpha_1$ -фракция как дисперсная фаза препятствует коалесценции сферолитов и формированию мезофазных новообразований. Межфазный слой на границе  $\alpha_1$ -фракции ускоряет процесс образования необратимо твердой фазы в пековой матрице, увеличивая выход и механическую прочность пекового кокса.

#### *Влияние технологических условий карбонизации на микроструктуру пекового кокса*

Не меньшее влияние на качество и микроструктуру пекового полукокса оказывают условия коксования высокотемпературного пека. К технологическим факторам, влияющим на структуру пекового полукокса, следует отнести конструктивные особенности реактора и режим коксования. Скорость нагрева сырья и интенсивность удаления парогазовых продуктов из зоны реакции — наиболее важные технологические факторы, влияющие на продолжительность мезофазных превращений, а значит и на структуру пекового карбонизата. Из данных табл. 1 видно, что с увеличением

Показатели газовой выделения при карбонизации высокотемпературного пека

Показатели газовой выделения	Температура карбонизации					
	138 °С			175 °С		
	Скорость подъема температуры в реакторе, град/мин					
	1	3	5	1	3	5
Суммарное газовыделение* до 700 °С, см <sup>3</sup>	1710	1120	845	1450	975	807
Максимальная скорость газовой выделения*, см <sup>3</sup> /мин	12	22	21	9	17	15
Температура, соответствующая максимуму газовой выделения, °С	550	560	560	540	550	550

\* Здесь и далее объем газов приведен к нормальным условиям.

скорости нагрева пека с 1 до 5 град/мин почти в два раза снижается суммарное газовыделение, повышается температура и увеличивается скорость газовой выделения.

Поскольку скорость нагрева сырья пропорциональна площади теплопередающей поверхности, геометрические размеры камеры коксования, масса и высота слоя пека оказывают существенное влияние на структуру карбонизата. Поэтому пековый карбонизат, полученный в небольшом лабораторном реакторе, более однороден, чем получаемый в промышленном реакторе. При большой загрузке нагреваемого пека всегда увеличивается период мезофазных преобразований, способствующих формированию анизотропной структуры. Неоднородность гидродинамических, температурных и концентрационных полей при большой массе сырья приводит к нестабильности свойств карбонизата. Отсюда можно заключить, что вертикальные реакторы установок замедленного коксования не обеспечивают благоприятные условия для получения изотропного пекового кокса.

Не способствует повышению степени изотропности карбонизата и высокий слой пека (~ 3 м) в вертикальных пекококсовых печах, изготовленных из огнеупорного материала динаса. Наиболее пригодны для этой цели горизонтальные печи с обогреваемым подом. Невысокий слой пека (15—20 см) в таких печах прогревается гораздо быстрее и более равномерно, что благоприятствует получению изотропного кокса. В обогреваемых металлических кубах (разновидность подовых печей) отверждение коксующего сырья происходит еще быстрее, поскольку теплопроводность стали в четыре раза больше, чем динаса. Кроме того, металлический куб периодического действия позволяет осуществлять дифференцированный нагрев пека и контролировать по газовой выделению ход процесса карбонизации, степень готовности и усадку пекового полукокса. При коксовании идентичного по составу сырья плотность пекового кокса пропорциональна удельному выходу пекококсового газа (рис. 6).

Установлено, что для получения качественного пекового полукокса удельный выход газа должен быть не ниже 130—150 м<sup>3</sup>/т пека, что составляет 60—70% от выхода газа в условиях высокотемпературного коксования высокотемпературного пека в промышленных пекококсовых печах.

Как было отмечено выше, интенсивность удаления парогазовых продуктов из зоны реакции является решающим фактором, определяющим продолжительность мезофазных преобразований. Чем выше скорость удаления летучих веществ, тем быстрее образуется необратимо твердая фаза, тем меньше анизотропная составляющая в микроструктуре пекового карбонизата. Поэтому так заметно различаются показатели динамики газовой выделения при карбонизации высокотемпературного пека, осуществляемой под давлением и в условиях разрежения (см. табл. 2 и гистограммы № 4, 5, 6 на рис. 4).

При разрежении водород принудительно удаляется из зоны термохимических превращений пека, и вероятность гидрирования углеводородов снижается. В результате быстрее повышается температура и вязкость жидкой фазы, инициируется образование трехмерных олигомеров и тем самым обеспечивается увеличение степени изотропности пекового полукокса. При карбонизации в условиях разрежения за счет интенсивного отвода парогазовых продуктов заметно снижаются вспенивание и вспучивание пека, что также положительно влияет на свойства получаемого продукта.

Рациональное сочетание сырьевых и технологических факторов позволяет получать пековый полукокк с микроструктурой, оцениваемой в 1,4—1,5 балла (гистограммы № 4 и 5 на рис. 4). Полукокк с такой микроструктурой можно рассматривать как перспективное сырье для изготовления конструкционных материалов со специфическими свойствами.

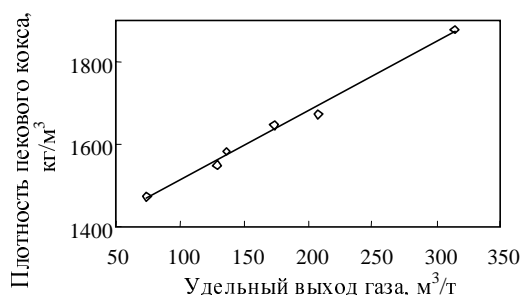


Рис. 6. Взаимосвязь удельного выхода пекококсового газа и плотности пекового кокса

Таблица 2

Показатели газовыделения	Показатели газовыделения при карбонизации высокотемпературного пека при разрежении и под давлением			
	При разрежении		Под давлением	
	Масса пека, г			
	10	400	10	400
Удельный выход газа, см <sup>3</sup> /г пека	152,8	90,4	128,0	72,9
Параметры, соответствующие максимуму скорости газовыделения:				
температура, °С	570	550	570	520
время проявления, мин	95	125	98	136
удельная скорость, см <sup>3</sup> /г	2,2	1,29	2,0	1,23

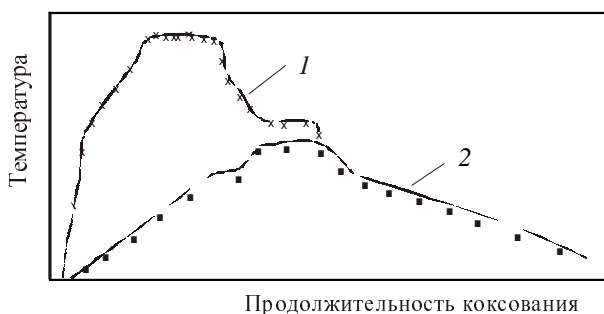


Рис. 7. Температурный режим коксования в камере обжиговой печи:

1 — температурные условия под сводом камеры;  
2 — температурный режим коксования

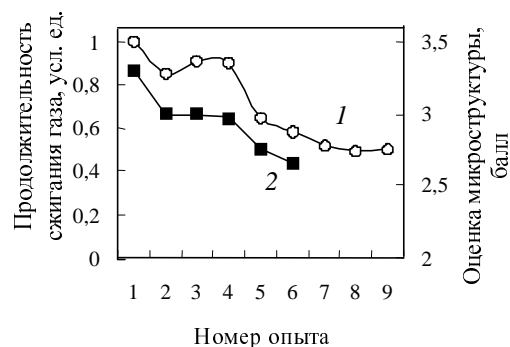


Рис. 8. Продолжительность сжигания газа под сводом камеры в серии опытов (1) и оценка микроструктуры полученных коксов (2)

*Режим промышленного коксования и свойства пекового полукокса заводского производства*

Режим коксования в промышленных условиях, в частности на термических агрегатах Челябинского электродного завода (ЧЭЗ) отличается от лабораторных условий прежде всего по причине специализации (этих печей) для целей термообработки заготовок углеродной продукции, их массивности и инерционности тепловых режимов [4].

На рис. 7 схематично отображен график проведения процесса коксования высокотемпературного пека в индивидуальной камере обжиговой печи. Для управления процессом важно регулировать скорость нагревания контейнера с исходным сырьем: чем она выше, тем меньше временной интервал образования мезофазы и, соответ-

венно, получаемый кокс будет более изотропным.

Проведенный анализ микроструктуры полученных коксов наглядно показал ее зависимость от условий коксования (в печах ЧЭЗа) каменноугольного сырья (рис. 8 и 9).

В табл. 3—5 приведены результаты определения свойств пекового полукокса, получаемого в производственных условиях ЧЭЗа. Видно, что по свойствам кокс, образующийся в верхних рядах контейнеров, отличается от кокса из средних и нижних рядов реакторов, что обусловлено различиями в условиях коксования, а именно, верхний ряд реакторов находится в зоне более высоких температур коксования и скоростей их регулирования.

На основе пекового полукокса, получаемого на ЧЭЗе, освоено серийное производство графитов

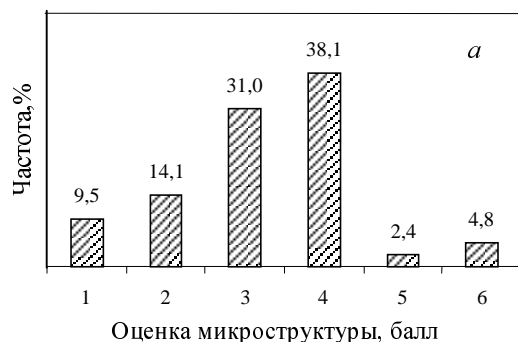


Рис. 9. Гистограммы распределения структурных составляющих пекового полукокса:

а — первый процесс; б — шестой процесс

Таблица 3

**Характеристики пекового полукокса производства ЧЭЗа**

$d_n$  — истинная плотность, УЭС — удельное электрическое сопротивление

Место отбора пробы — контейнер	Непрокаленный кокс					Прокаленный кокс		
	Влага, %	Летучие, %	$d_n$ , г/см <sup>3</sup>	Зола, %	Сера, %	$d_n$ , г/см <sup>3</sup>	УЭС, мОм·м	Структура, балл
Верхний	0,5	3,3	1,53	0,3	0,20	2,09	370	3,2
Средний	0,1	3,8	1,46	0,2	0,21	2,08	370	3,1
Нижний	0,3	4,0	1,47	0,3	0,28	2,08	370	2,9
Среднее значение	0,3	3,7	1,49	0,3	0,23	2,08	370	3,1

Таблица 4

**Коэффициент линейного температурного расширения (КЛТР) образцов пекового полукокса производства ЧЭЗа**

Температурный интервал, °С	КЛТР пекового кокса, 10 <sup>-6</sup> · К <sup>-1</sup>		
	верхний контейнер	средний контейнер	нижний контейнер
20—1000	2,0	2,3	2,8
20—1500	3,0	3,0	3,3
20—2000	3,4	3,6	3,8
20—2500	3,8	3,8	4,0

Таблица 5

**Объемная усадка (в %) образцов пекового полукокса производства ЧЭЗа при термообработке**

Температурный интервал, °С	20—1300			1300—2400		
	верхний	средний	нижний	верхний	средний	нижний
Образцы: 1	-14,35	-23,25	-21,1	1,41	1,65	5,25
2	-13,96	-22,21	-20,08	0,80	2,62	2,90
3	-13,24	-21,8	-20,41	0,78	2,47	2,32
4	-14,28	-21,6	-19,23	1,15	1,92	1,70
Среднее значение	-13,96	-22,22	-20,21	1,04	2,17	3,04

Таблица 6

**Физико-механические характеристики высокоплотного графита ЧКГ-3, полученного из непрокаленного изотропного пекового полукокса.**

Для сравнения приведены свойства материала АРВ

Характеристики	Графит ЧКГ-3	АРВ
Плотность, г/см <sup>3</sup>		
кажушаяся	1,79	1,76
истинная	2,18	2,13
Пористость общая, %	15	17
Предел прочности на сжатие, МПа	58,3	46,1
Предел прочности на изгиб, МПа	21,8	—
Модуль упругости, ГПа	8,9	7,9
Удельное электрическое сопротивление, мОм·м	11,0	11,0
Зола, %	0,022	0,04
Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> · К <sup>-1</sup>	4,3	4,8
Теплопроводность, Вт/(м·К)	115	113

конструкционного назначения нескольких модификаций под общей маркой ЧКГ (табл. 6).

Графит марки ЧКГ-3 подвергают дополнительной технологической обработке для получения материала с плотностью более 1,82 г/см<sup>3</sup> и прочностью на сжатие около 70 МПа. Применение этого графита для изготовления нагревателей, используемых в производстве углеродных волокон, дает существенную экономию при замене известного конструкционного графита АРВ.

Дальнейшей задачей наших исследований является организация расширенного производства пекового полукокса, предназначенного для изготовления различных материалов с обеспечением гарантированного их сбыта. Разработаны технологические регламенты, которые подтверждены лабораторными и промышленными испытаниями, а также начаты проектные работы по созданию производства пековых полукоксов на коксохимических заводах с годовым выпуском 10000 т, с возможным увеличением до 40000 т.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Селезнёв А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат, 2000, 256 с.
2. Сидоров О.Ф. Кокс и химия, 2002, № 9, с. 35—43.
3. Сидоров О.Ф. Там же, 2004, № 6, с. 24—31.
4. Селезнёв А.Н., Свиридов А.А., Бухарова А.А., Подкопаев С.А., Гнедин Ю.Ф. Цветная металлургия, 2004, № 3, с. 28—32.