

МІНІСТЕРСТВО ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ
Український державний науково-дослідний вуглекімічний
інститут "УХІН"

На правах рукопису

ЧЕШКО ФЕДІР ФЕДОРОВИЧ

УДК: 662.749.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА СПОСОВІВ СПРЯМОВАНОГО
ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ
РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

05. 17. 07 - хімічна технологія палива

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1997 р.



00742829 (W)

Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Українському державному науково-дослідному вуглекислотному інституті Міністерства промислової України.

Україні.

НАУКОВИЙ КЕРІВНИК: доктор технічних наук, професор,
член-кореспондент ІА України Шустіков В. І.

ОФІЦІЙНІ ОПОНЕНТИ:

1. доктор технічних наук Слободський С. А.
2. кандидат технічних наук, с. н. с. Улановський М. Л.

ПРОВІДНА ОРГАНІЗАЦІЯ: Харківський Державний Університет

Захист відбудеться 21 февру 1997 р. у 13.30 годин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.36.01 при Українському державному науково-дослідному вуглекислотному інституті.

Адреса: 310023, м. Харків, вул. Весніна, 7, УХІН.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці Українського державного науково-дослідного вуглекислотного інституту 310023, м. Харків, вул. Весніна, 12.

Автореферат розісланий 24 листо 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат технічних
наук, с. н. с.

М. І. Рудкевич

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Кам'яновугільні пеки не мають альтернативи як сполучні та імпрегнуючі компоненти електродного виробництва, а також викликають найбільший інтерес як вихідні матеріали для отримання вуглецевих волокон з найбільш цінними технологічними властивостями. Однак традиційні для України та країн СНД способи виробництва електродних пеків-сполучників не мають достатнього запасу можливостей для постійного дотримання необхідного рівня якісних показників продукції у нинішніх умовах нестабільності якості сировини (кам'яновугільної смоли) та неритмічності її постачання. Спеціальний електродний пек-імпрегнат та волокноутворюючі пеки в Україні та країнах СНД не виробляються внаслідок відсутності відповідних технологій. У той же час якісні пеки згаданого призначення є конче необхідними для української економіки в її розвинених електродною, електрометалургійною, аерокосмічною та іншими галузями. В зв'язку з цим є актуальною задача створення технологій, здатних за умов нестабільності якості сировини забезпечити отримання якісних електродних пеків-сполучників та імпрегнатів, а також волокноутворюючих (високотемпературних та мезофазних) пеків.

Мета роботи. Дослідження ролі технологічних факторів у формуванні властивостей кам'яновугільних пеків та розробка технологічних принципів спрямованого формування якісних показників сполучуючих, імпрегнуючих та волокноутворюючих пеків.

Завдання роботи.

1. Аналіз та узагальнення існуючих уявлень щодо фізи-

ко-хімічної природи кам'яновугільного пеку, вплив на його властивості якісних показників вихідної сировини та окремих технологічних стадій переробки.

2. Дослідження засобів очищення кам'яновугільних сировинних матеріалів від первинних нерозчинних у хіноліні речовин (α_1 -фракція) з точки зору застосовуваності для виробництва електродних та волокноутворюючих пеків.

3. Мікроскопічні дослідження форми, поверхні та гранулометричного складу часток α_1 -фракції кам'яновугільних смол.

4. Дослідження хімічної природи процесів формування α_1 - та α_2 -фракцій кам'яновугільного пеку в процесі його термічної обробки.

5. Розробка технологічних заходів цілеспрямованого формування групового складу пеку.

6. Визначення оптимальної сировини для виробництва волокноутворюючих мезофаазних високотемпературних пеків.

7. Проведення технологічних випробувань нових видів пеківих матеріалів.

Основні методологічні положення роботи. Дослідження виконувались у лабораторних умовах УХІНу з використанням сучасних методів вивчення властивостей пеків та подібних їм матеріалів, а також на пілотних установках Харківського КХЗ та в промислових умовах діючого коксо-хімічного виробництва Магнітогорського меткомбінату. Пеки, що були отримані за розробленими технологіями, зазнали випробування у споживачів у лабораторних, дослідно-промислових та промислових умовах.

Наукова новизна. Промисловими випробуваннями доведено принципову можливість отримання з смоли, очищеної від нерозчинних у хіноліні речовин способом відстоювального центрифугування, електродного пеку-імпрегнату, що в цілому відпо-

відає вимогам споживача (за виключенням виходу летких речовин). Показано, що при очищенні кам'яновугільної смоли методом відстоювального центрифугування відбувається збагачення α_1 -фракції частками α_1 -уносу - компоненту, який спричиняє найбільш негативний вплив на сполучні властивості кінцевого продукту; це робить небажаним застосування стадії очищення кам'яновугільних смол у виробництві електродних пеків-сполучників.

Вперше на рівні винаходу розроблено технологію термокаталітичної обробки, що дозволяє здійснювати спрямоване формування групового складу кам'яновугільних пеків-сполучників та імпрегнатів.

Доведено, що оптимальною сировиною для виробництва високотемпературних мезофазних пеків є продукти кам'яновугільного походження, що не мають в своєму складі первинних нерозчинних у хіноліні речовин - в першу чергу антраценова фракція кам'яновугільної смоли. Вперше на рівні винаходу розроблено спосіб виробництва волокноутворюючих мезофазних високотемпературних пеків.

Вірність розроблених технологічних принципів спрямованого формування властивостей електродних та волокноутворюючих пеків доведено результатами випробувань отриманих зразків у споживачів.

Практична цінність. Визначено, що найбільш технологічним засобом очищення смоли від нерозчинних у хіноліні речовин є метод відстоювального центрифугування. Доведено, що електродний пек-імпрегнат, який повністю задовольняє вимогам споживача, не можна отримати шляхом дистиляції очищеної сировини без застосування додаткової обробки.

Доведено, що застосування очищення сировини від нероз-

чинних у хіноліні речовин не є доцільним при виробництві пеків-сполучників.

Винайдено умови термообробки вихідного ("м'якого") пеку, що забезпечують отримання з очищеної сировини пеку-імпрегнату, який за всіма показниками відповідає вимогам споживачів, а також відкривають можливість виробляти якісний електродний пек-сполучник із смол, що вміщують значну (до 6%) кількість нерозчинних у хіноліні речовин. Випробування дослідних зразків у споживача (ДержНДІЕП, м.Челябінськ) довели, що пек-сполучник, вироблений термokatалітичним способом, по всім показникам перевершує аналог, вироблений за технологією, що нині є традиційною для промисловості України та СНД.

Очікуваний економічний ефект від впровадження термokatалітичного способу виробництва пеку-сполучника становить 5940 тис. грн.

Доведено, що оптимальною сировиною для волокноутворюючих пеків є антраценова фракція кам'яновугільної смоли. Винайдено технологічні стадії процесу виробництва волокноутворюючих мезофазних високотемпературних пеків. Випробування дослідної партії високотемпературного мезофазного пеку, виготовленого за винайденою технологією, на дослідно-промисловій установці АТ "Хімтекстильмаш" (м. Чернігів) довели його високі волокноутворюючі властивості.

Реалізація результатів роботи. Одержані результати використані: при отриманні дослідно-промислової партії пека-імпрегната на КХВ Магнітогорського меткомбінату та її промислових випробуваннях на Дніпровському електродному заводі та Ново-Ліпецькому меткомбінаті (1987-1988 рр.); як основа для внесення Діпрококсом змін у проект дослідно-промислової установки для виробництва пеку-імпрегнату на Губа-

хінському КХЗ; при напрацюванні в УХІНІ та технологічних випробуваннях у ДержНДІЕПі дослідної партії термокаталітичного пеку-сполучника; при напрацюванні в УХІНІ та технологічних випробуваннях у АТ "Хімітекстильмаш" дослідної партії волокноутворюючого пеку.

Апробація роботи. Основні положення роботи докладалися на V Всесоюзній науково-технічній конференції молодих вчених та спеціалістів "Пути повышения эффективности исследования углей, процессов и продуктов их переработки" (м. Свердловськ, 1988 р.), на VI Всесоюзній науково-технічній конференції "Пути ускорения научно-технического прогресса производства углеродной продукции в свете решений XXVII съезда КПСС" (м. Челябінськ, 1988 р.), на засіданні науково-технічної ради Головкинксу СРСР щодо стану та перспектив розвитку смолопереробних цехів (м. Дніпродзержинськ, 1990 р.) та на міжгалузевій нараді з питання організації виробництва в Україні вуглецевих волокон на базі коксохімічної сировини (м. Харків, 1996 р.).

На захист виносяться наступні положення:

1. Принципова можливість отримання з смоли, очищеної способом відстоювального центрифугування, електродного пеку-імпрегнату, що в цілому відповідає вимогам споживача.
2. Розроблена на рівні винаходу технологія термокаталітичної обробки, що дозволяє здійснювати спрямоване формування групового складу кам'яновугільних пеків-сполучників та імпрегнатів.
3. Оптимальною сировиною для волокноутворюючих високо-температурних мезофазних пеків є продукти кам'яновугільного походження, що не містять нерозчинних в хіноліні речовин, зокрема - антраценова фракція кам'яновугільної смоли.

4. Розроблений на рівні винаходу спосіб виробництва волокнуотворюючих високотемпературних мезофазних пеків з антраценової фракції кам'яновугільної смоли.

Декларація конкретного особистого внеску дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист.

Особистий внесок дисертанта у розробку результатів, що виносяться на захист, полягає в плануванні та безпосередній участі в проведенні експериментів, а також в обробці, аналізі та узагальненні отриманих даних і формулюванні висновків.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 наукових робіт, одержано авторське свідоцтво СРСР та подано заявку на патент України*.

Обсяг роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів та загальних висновків. Робота містить 195 сторінки, які включають 39 таблиць, 18 малюнків, сім додатків та список літератури з 141 джерела.

ВЛАСТИВОСТІ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ ЯК ФУНКЦІЯ ЇХНЬОГО СКЛАДУ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ

Властивості електродних пеків-сполучників мають забезпечувати високий вихід коксового залишку, високі в'язучі властивості, спікність із зернами наповнювача та здатність до утворення міцного коксового "скелету". Вимоги до якості таких пеків, що висуваються вітчизняними та закордонними споживачами, великою мірою збігаються. Жорстко обмежується масова доля нерозчинних у хіноліні речовин, що негативно впливають на в'язучі якості пеку. Однак традиційні методи

*Заявка N 95020585/1895 України, МКИ С 10 С 3/00. Спосіб получения високотемпературного мезофазно-мезогенного пека / Шустиков В.И., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н. и др.

виробництва електродних пеків не мають достатнього запасу можливостей для витримання необхідного рівня властивостей продукції в умовах нестабільності якості сировини (кам'яно-вугільних смол).

Електродний пек-імпрегнат окрім кількісних та міцносних вимог до коксового залишку, повинен мати спорідненість до просичуваного матеріалу та здатність проникати у його пори. Вимоги до пеку-імпрегнату, розроблені УХІНОм та ДержНДІЕПом, передбачають вміст α_1 -фракції не більше за 3%. Для одержання такого пеку необхідна кам'яновугільна смола з вмістом нерозчинних у хіноліні речовин на рівні 1,0 - 1,5 %, що не може бути одержана без спеціальних технологічних заходів. У нинішній час спеціальний пек-імпрегнат не виробляється ні в Україні, ні у країнах СНД. Для просичування електродів застосовуються пеки марок "А" та "Б".

Пеки, що застосовуються для виробництва вуглецевих волокон, повинні мати здатність до утворення високовуглецевистого коксового залишку, характеризуватися низьким виходом летких речовин, містити зникаюче малу кількість неплавких дисперсних включень та в розплавленому стані виявляти такі реологічні властивості, що забезпечують здатність до волоконотворення. Важливе значення має присутність у складі сировинної речовини оптично анізотропних рідкокристалічних структурних утворень (мезофазних сферолітів) - показник, що забезпечує одержання графітованих волокон, які мають найбільш цінні властивості.

Різні закордонні фірми виробляють якнайширший асортимент вуглецевих волокон різноманітного призначення, що характеризуються специфічними технологічними властивостями. Внаслідок цього відсутні чітко та однозначно сформульовані

вимоги до сировини для подібних видів продукції. Деякі фірми допускають досить значний вміст у волокноутворюючих пеках вторинних нерозчинних у хіноліні речовин (до 90%), однак загальною вимогою до сировини для карбонізованих та графітованих волокон є практично повна відсутність первинної α_1 -фракції. Хоч вуглецеві волокна на основі пека за цілим рядом показників перевершують волокна з полімерних матеріалів, ні в Україні, ні у країнах СНД їх не виготовляють. Головною причиною цього є відсутність технології виробництва волокноутворюючих пеків.

Таким чином, виникла гостра необхідність створення технологій, що адатні в умовах нестабільності властивостей сировинних матеріалів забезпечити одержання спеціальних сортів електродних сполучників та імпрегнруючих пеків (у першу чергу для електродів, що розраховані на високі щільності струму), а також високотемпературних мезофазних волокноутворюючих пеків.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ

Як показує аналіз наукової та патентної літератури, найперспективнішими засобами очищення кам'яновугільних смол або вихідних пеків від нерозчинних у хіноліні речовин є седиментація у центробіжному полі, фільтрування в умовах підвищеної додатньої різниці тисків над та під фільтром та екстракційне очищення. Нами були проведені порівняльні лабораторні дослідження цих методів.

Усі досліджені методи забезпечують приблизно однакову глибину очищення сировини. Водночас проведені дослідження показали, що внаслідок адсорбційних властивостей α_1 -фракції,

незалежно від заходу, який покладено в основу очищення, оброблювана сировина втрачає значну частину складників, відповідних за в'язучі та коксоутворюючі властивості пеку. Це веде до зменшення виходу пеку, одержуваного з очищеної сировини, а також до зниження в ньому масової долі α_1 -фракції та збільшення виходу летких речовин.

З досліджуваних методів найперспективнішим видається відстойне центрифугування низькопіролізованої смоли. Цей метод найпростіший у виконанні, має найбільшу селективність виділення α_1 -фракції, забезпечує досить глибокий ступінь очищення і досить високий вихід "м'якого" пека.

Технологічні властивості кам'яновугільних пеків значною мірою пов'язані із властивостями α_1 -фракції: розмірами її часток, здатністю їх до агрегації, стійкістю агрегатів часток до різноманітних впливів та ін. Згадувані у літературі методи дослідження α_1 -фракції засновані на її виділенні із зразка і тому не дають чіткого уявлення ні про гранулометричний склад нерозчинних у хіноліні часток, ні про реальну картину її стану в кам'яновугільних матеріалах. Ще одним фактором, здатним впливати на результат досліджень, є неповне виділення з досліджуваної речовини фусів.

З метою одержання більш достовірної інформації нами були розроблені методики мікроскопічного вивчення α_1 -фракції безпосередньо в розчинах у хіноліні відстояних смол.

Для більш точної оцінки масової долі нерозчинних у хіноліні речовин у досліджуваних смолах, цей показник визначався у різних умовах (див. табл. 1). Стандартні методи визначення α_1 -фракції не відбивають справжнього значення цього показника. При фільтрування через три фільтри (максимальна щільність фільтруючого матеріалу) приріст масової долі

Таблиця 2

Гранулометричний склад α_1 -фракції різних смол*

Розмір часток, мкм	Зразок смоли									
	A	B	B	Г	A ₁	B ₁	B ₁	Г ₁	A ₂	Г ₂
0 - 0,5	5,8	7,5	20,1	11,7	31,7	14,8	22,6	19,1	31,7	24,9
0,5 - 1	17,7	24,6	20,4	16,9	26,5	28,5	24,8	18,3	29,1	23,6
1 - 2	24,2	28,0	36,9	29,5	25,6	28,3	27,3	20,6	24,8	27,6
2 - 3	20,6	16,4	19,0	14,9	9,2	12,9	14,2	17,7	9,5	13,3
3 - 4	11,7	11,2	6,2	10,6	3,6	6,7	5,9	8,4	3,3	4,9
4 - 5	8,0	6,7	2,7	3,9	1,3	3,0	3,1	4,8	1,0	2,2
5 - 6	4,3	4,3	1,3	1,6	0,4	1,9	2,1	1,6	0,2	1,8
6 - 7	3,4	2,1	0,6	1,6	0,4	0,5	0,8	0,7	0,4	1,2
7 - 8	0,9	1,3	0,6	0,6	0,2	0,4	0,6	0,4	0,1	1,2
8 - 9	1,4	0,9	0,9	0,4	0,1	0,3	0,3	0,3	відс.	0,4
9 - 10	0,7	0,1	відс.	0,2	0,1	0,2	0,1	відс.	відс.	відс.
10 - 15	1,3	0,2	відс.	0,1	відс.	0,3	відс.	відс.	відс.	0,4
15 - 20	0,2	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	відс.	0,2
Σ часток у $5 \cdot 10^5$ мкм ³ смоли	5775	6160	3190	3850	4895	4950	2915	2200	визн.	1133

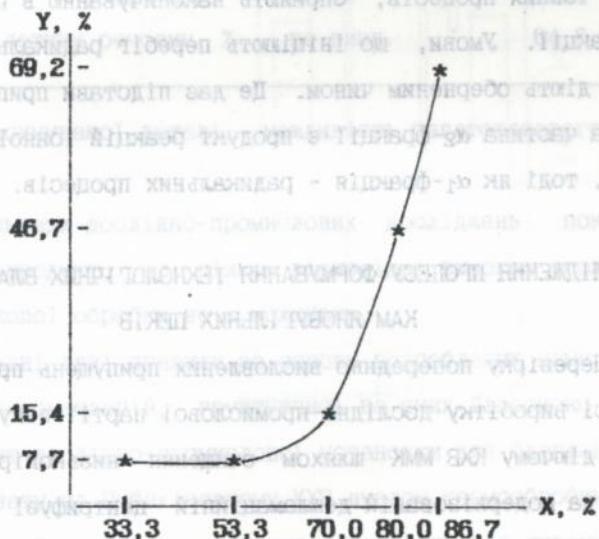
* Позначення зразків смол: А - Г - вихідні смоли; А₁ - Г₁ - смоли, піддані "гарячому" фільтруванню на фільтрі "біла стрічка"; А₂ и Г₂ - смоли, піддані глибокому очищенню відповідно фільтруванням та фугуванням.

но, що процес відстойного центрифугування дозволяє досягти значно меншого кількісного вмісту часток α_1 -фракції в очищеному розчині, ніж фільтрування, навіть коли останнє йде за десятикратного розведення смоли толуолом та на такому щільному матеріалі, як фільтр "біла стрічка". У всіх досліджених зразках не було знайдено часток α_1 -фракції, більших за 20 мкм. Важливо відзначити, що в очищених смолах (незалежно від метода очищення) присутні у значній кількості частки α_1 -фракції, причому практично всіх класів крупності - це свідчить, що такі методи непридатні для виробництва волоконотворюючих пеків.

Проведені нами дослідження показали, що в разі відстойного центрифугування смоли ефективність видалення α_1 -фракції суттєво перевищує ефективність обеззолування (див. мал. 1), що свідчить про збагачення залишкової α_1 -фракції зольними частками α_1 -уноса. Однак даний метод може бути визнаний придатним для виробництва пеку-імпрегнату, головною вимогою до якого є здатність до проникнення у пори імпрегнованого матеріалу. У виробництві електродних пеків-сполучників, котрі повинні мати високі в'язучі властивості, застосування стадії попереднього центрифугування сировини недоцільне: α_1 -унос однозначно визнаний найбільш небажаним компонентом подібних матеріалів.

"Полегшення" вихідного пеку внаслідок очищення кам'яновугільної смоли від α_1 -фракції може бути нівельоване на стадії термообробки. З цієї точки зору виявляється важливим прояснення хімічної природи утворення компонентів групового складу, що впливають визначальним чином на властивості пека. Нами було проведено дослідження з термообробки пека в при-

Залежність ефективності обеззолування смоли (вісь Y)
внаслідок відстоювального центрифугування смоли від
глибини видалення α_1 -фракції (вісь X)



Мал. 1

сутності додатків, що ініціюють різні механізми реакцій ущільнення. Термообробку проводили в умовах повернення зконденсованих дистилатів до зони реакції: як впливає з одержаних нами результатів, евакуація випарів з зони реакції погіршує властивості кінцевого продукту.

За додатки правили ініціатор радикальної полімеризації перекис бензоїлу та каталізатор іонної (катионної) полімеризації сульфанілова кислота. Продукти розкладу сульфанілової кислоти ($t_{\text{розкл}}=290-300^{\circ}\text{C}$) ініціюють радикальні процеси. Результати досліджень показали, що умови, які забезпечують перебіг іонних процесів, сприяють накопичуванню в печі цінної α_2 -фракції. Умови, що ініціюють перебіг радикальних процесів, діють оберненим чином. Це дає підстави припустити, що значна частина α_2 -фракції є продукт реакцій іонної полімеризації, тоді як α_1 -фракція - радикальних процесів.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

КАМ'ЯНОВУТІЛЬНИХ ПЕКІВ

Перевірку попередньо висловлених припущень проводили в процесі виробітку дослідно-промислової партії пеку-імпрегнату на діючому КХВ ММК шляхом очищення низькопіролізованої смоли на модернізованій дешламаційній центрифугі та розгонки очищеної суміші на кубовій установці. Характеристику одержаних суміші та пеку продемонстровано в таблиці 3.

Одержаний пек за всіма показниками, крім виходу летких речовин, відповідає вимогам споживача. Дослідно-промислові виробування одержаного пека на Дніпровському електродному заводі та Ново-Ліпецькому меткомбінаті показали, що він має ряд технологічних переваг над застосовуваним для імпрегнації електродним пеком марки "А" (відсутність налипання на по-

Показники якості очищеної суміші та пеку-імпрегнату

Показники	Очищена суміш	Пек-імпрегнат
Температура розм'ягшення, °С	не визн.	63,0
Питома вага, кг/м ³	1176	не визн.
Масова доля, %:		
α_1 -фракції	0,5	2,5
α -фракції	1,3	22,3
Вихід летких речовин, %	не визн.	64,6

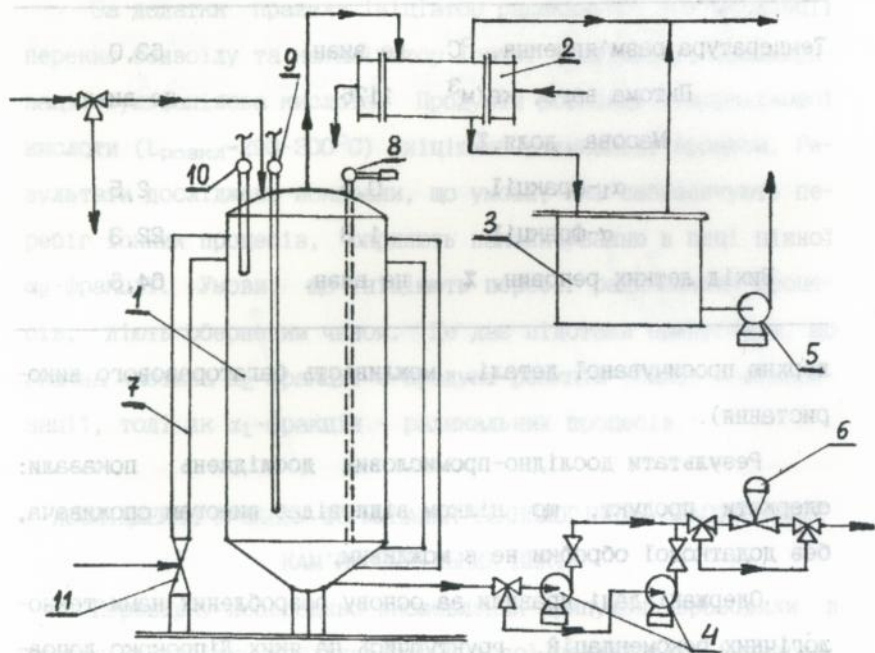
верхню просичувану деталі, можливість багаторазового використання).

Результати дослідно-промислових досліджень показали: одержати продукт, що цілком відповідає вимогам споживача, без додаткової обробки не є можливим.

Одержані дані правили за основу розроблених нами технологічних рекомендацій, ґрунтуючись на яких Діпрококс доповнив проект дослідно-промислової установки для одержання пеку-імпрегнату на Губахінському КХЗ вузлом термообробки пеку (мал. 2). Розроблена схема дає можливість для широких промислових досліджень та реалізації технологічних принципів, викладених вище: застосування хімічно активних додатків та повернення зконденсованих випарів дистильатних продуктів до зони реакції.

Як розвиток цих принципів нами було розроблено метод термообробки пеку в присутності водно-ацетонового розчину кристалогідрату хлориду заліза III. В присутності води хло-

Технологічна схема установки для термообробки
вихідного пеку з очищеної суміші



Мал. 2

1 - куб-реактор; 2 - конденсатор-охолоджувач; 3 - накопичувач; 4, 5 - відцентрові насоси; 6 - клапан; 7 - вогнетривке обмурування; 8 - засіб для вимірювання рівня рідкої фази; 9, 10 - термометри для вимірювання температур рідкої та парової фази; 11 - газовий паливник.

рид заліза каталізує реакції іонної полімеризації та інгібує радикальні процеси. Ацетон сприяє усередненню додатку в пеці. Шляхом серії лабораторних досліджень було визначено оптимальні параметри процесу. За умов підтримання вказаних параметрів розроблений засіб дозволяє практично повністю загальмувати процес утворення α_1 -фракції; вміст α -фракції може бути підвищений більш ніж у 2 рази порівняно з вихідним пеком. Позитивним фактором є також зниження виходу летких речовин в одержаних пеках. Проведені нами досліди показали, що застосування даного методу дозволяє вирішити проблему одержання якісного просичувального пеку з очищеної сировини.

Одержаний за даним методом електродний пек марки "В" (I) та аналогічний рядовий пек СтКХЗ (II), характеристики яких наведено у таблиці 4, були передані до ДержНДІЕПу для технологічних випробувань. За офіціальним висновком ДержНДІЕПу, термokatалітичний пек за всіма показниками переважає пек СтКХЗ. Метод захищено авторським свідоцтвом СРСР.

Таблиця 4

Показники якості вихідного та зразків електродного пеків

Показники якості пеку	Найменування зразку пека
Температура розм'ягшення, °C	56,0 70,0 72,5
Вихід летких речовин, %	66,2 59,7 58,1
Зольність, %	0,05 0,58 0,08
Масова доля, %:	
α -фракції	18,1 30,0 29,0
α_1 -фракції	7,0 7,6 10,1

Щодо другого напрямку роботи - виробництва волокноутворюючих ВТІ - то проведені дослідження доводять, що жоден з досліджуваних методів підготування та обробки сировини для цього не придатний. Для вирішення даної проблеми як базовий нами був вибраний засіб одержання пеку на основі термообробленої під тиском антраценової фракції. Наші дослідження показали, що пек, одержаний за допомогою цього засобу, відрізняється від пеків на основі очищених смол більш вузьким хімічним складом, що зумовлює його здатність до утворення більш однорідних анізотропних структур. α_1 -фракція подібного пеку за ступенем структурної впорядкованості кристалітів переважає не лише первинні, але й препарати вторинних нерозчинних у хіноліні речовин різного походження. Ймовірно, що подібні нерозчинні у хіноліні частки можуть правити за свого роду затравки утворення впорядкованої структури.

Висловлені припущення підтверджуються результатами мікроскопічних досліджень зародження та розвитку анізотропних структур в процесі карбонізації пеків.

На основі серії проведених досліджень на пілотних установках було визначено основні технологічні стадії процесу виробництва високотемпературного мезофазного волокноутворюючого пека - попереднє термофракціонування широкої антраценової фракції з метою видалення компонентів, що википають при температурах нижчих за 320°C ; термообробка антраценової фракції під впливом власних випарів та (або) інертного газу; вакуумна термообробка одержаного напівпродукту. Визначено оптимальні умови проведення кожної стадії. Розроблений метод має значну гнучкість: як видно з даних таблиці 5, шляхом варіювання умов заключної стадії можна одержати пеки з широким діапазоном властивостей.

Таблиця 5

Залежність властивостей високотемпературних пеків від умов вакуумної термообробки напівпродукта

№	Умови вакуумної термообробки		Властивості отриманих пеків				
	залишко-вий тиск, Па	температура, °С	тривалість, мін.	температура розм'яглення, °С	вихід летких фракцій, %	мас. доля α	доля α_1
1	2,5	380	5	не вивн.	23,0	90,1	50,0
2	"	370	5	267	24,5	64,9	27,2
3	"	355	5	220	27,4	51,9	7,1
4	"	330	5	195	34,7	48,5	7,0
5	"	300	5	163	43,5	35,4	3,7
6	"	330	40	212	27,4	53,4	14,2
7	"	330	20	198	33,1	50,3	10,6
8	$2 \cdot 10^4$	370	5	198	30,9	55,6	18,1
9	$5 \cdot 10^4$	370	5	158	42,5	43,0	9,6

За результатами досліджень подано заявку на патент України. Технологічні випробування дослідної партії мезофазного ВТП на дослідно-промисловій установці АТ "Хімтекстильмаш" показали, що досліджуваний пек є перспективною сировиною для виробництва вуглецевих волокон.

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ТЕРМОКАТАЛІТИЧНОГО МЕТОДУ

ОТРИМАННЯ ЕЛЕКТРОДНИХ ПЕКІВ

Розрахунок, здійснений для умов Запорізького КХЗ виходячи з виробництва 54 тис. т. пеку-сполучника на рік, показує, що застосування термокаталітичного методу надасть при-

буток 5940 тис. грн. на рік. Оскільки впровадження методу можливе на наявному устаткуванні, величину прибутку можна вважати рівною економічному ефекту.

В И С Н О В К И

1. Найтехнологічнішим з методів очищення кам'яновугільної сировини від α_1 -фракції є метод відстоювального центрифугування смоли.

2. Розроблено заходи вивчення форми та характеру поверхні часток нерозчинних у хіноліні речовин, а також методика дослідження гранулометричного складу часток α_1 -фракції, що дозволяє запобігти викривленню результатів, неминучому при видаленні досліджуваних часток з смол та пеків.

3. Вперше встановлено, що крупність часток власне первинної α_1 -фракції не перевищує 20 мкм.

4. Значна частина первинної α_1 -фракції репрезентована частками колоїдного ступеня дисперсності та не може бути видалена з смоли без застосування ультрацентрифуг або іншого спеціального устаткування.

5. Застосування стадії очищення кам'яновугільних смол при виробництві електродних пеків-сполучників та імпрегнатів незалежно від засобу очищення веде до погіршення таких показників якості кінцевого продукту, як вихід летких речовин та масова доля речовин, нерозчинних у толуолі.

6. При очищенні кам'яновугільної смоли методом відстоювального центрифугування відбувається збагачення залишкової α_1 -фракції частками α_1 -уносу, що робить небажаним застосування подібного метода підготовки сировини у виробництві електродних пеків-сполучників.

7. Виявлено принципову можливість отримання з смоли,

очищеної за допомогою відстоювального центрифугування, електродного пеку-імпрегнату, який в цілому відповідає вимогам споживача (крім виходу летких речовин).

8. Механізми процесів утворення α_2 -фракції та вторинної α_1 -фракції принципово відрізняються; значна доля α_2 -фракції є продуктом іонних процесів, в той час, як вторинна α_1 -фракція в основному є продуктом радикальної полімеризації.

9. Вперше на рівні винаходу розроблено технологію термokatалітичної обробки, що дозволяє спрямовано формувати груповий склад кам'яновугільних пеків та знижувати в кінцевому продукті вихід летких речовин; очікуваний економічний ефект від впровадження цього методу для виробництва електродного пеку-сполучнику становить 5940 тис. грн. на рік.

10. Оптимальною сировиною для виробництва мезофазних ВТП є продукти кам'яновугільного походження, що не містять первинної α_1 -фракції - зокрема антраценова фракція кам'яновугільної смоли.

11. Визначено технологічні стадії процесу виробництва мезофазних ВТП: попереднє фракціювання антраценової фракції, термообробка під тиском власних випарів і (або) інертного газу та вакуумна термообробка отриманого напівпродукту.

12. Вперше на рівні винаходу розроблено спосіб виробництва волокноутворюючих мезофазних ВТП.

13. Вірність визначених технологічних принципів спрямованого формування властивостей електродних та волокноутворюючих пеків доведено результатами випробування отриманих зразків у споживачів.

Основний зміст дисертації викладено у наступних роботах:

1. Чешко Ф.Ф., Питьолин И.Н., Шустиков В.И. и др. Про-

цессы формирования α_1 - и α_2 -фракций каменноугольного пека при его термической обработке // Кокс и химия. 1991. №7. С.28-31.

2. Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И. Каталитическое воздействие на групповой и химический состав каменноугольного пека // Проблемы катализа в углехимии : Сб. научн. тр. АН Украины. - Киев: Наукова думка, 1992. С. 289-291.

3. Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пырин А.И. и др. Методика оценки гранулометрического состава α_1 -фракции каменноугольной смолы // Углехимический журнал. 1995. N1-2. С. 53 - 56.

4. Питюлин И.Н., Вирозуб А.И., Пырин А.И., Чешко Ф.Ф. и др. Гранулометрический состав α_1 -фракции каменноугольных смол // Углехимический журнал. 1995. N3-4. С. 40 - 44.

5. Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пырин А.И., Шустиков В.И. Альтернативное сырье для производства пекового игольчатого кокса // Кокс и химия. 1995. №7. С. 19 - 24.

6. А.с. N 1735343 СССР, МКИ С 10 С 3/02. Способ получения электродного пека / Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И., Питюлин И.Н. и др. // Изобретения. 1992. N 19. С. 111.

7. Питюлин И.Н., Шустиков В.И., Чешко Ф.Ф. и др. Организация производства пропиточного пека в коксохимической подотрасли // Тезисы докладов и сообщений VI всесоюзной научно-технической конференции электродной промышленности "Пути ускорения научно-технического прогресса производства углеродной продукции в свете решений XXVII съезда КПСС". МШМ СССР, ГосНИИЭП. - Челябинск: 1988. С.10-11.

8. Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Нестеренко С.В. и др. Микроскопические исследования α_1 -фракции каменноугольных смол // Тезисы докладов V всесоюзной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. МШМ СССР ЦШПОЧМ, ВУЖИН,

Черметинформация. - Свердловск: 1988. С. 59.

Чешко Ф.Ф. Исследование и разработка способов направленного формирования свойств каменноугольных пеков различного назначения.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 - Химия и технология переработки горючих ископаемых и углеродистых материалов. Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт. Харьков, 1997 г. Рукопись.

Проведены сопоставительные исследования различных методов очистки каменноугольных смол от нерастворимых в хинолине веществ и выбран наиболее оптимальный. Получена опытно-промышленная партия пропиточного пека. Доказана невозможность получения пропиточного пека, полностью соответствующего требованиям потребителя, путем дистилляции очищенного сырья без дополнительной обработки.

Разработан термokatалитический способ производства пропиточного пека из очищенного сырья и электродных пеков-связующих, позволяющий добиться снижения в конечном продукте выхода летучих веществ и практически полностью затормозить накопление вторичных нерастворимых в хинолине веществ.

Разработан способ производства волокнообразующих мезофазных пеков из антраценовой фракции.

Cheshko F.F. Investigation and Development of Processes of Purposeful Formation of Coal Pitches Properties for Different Uses.

Dissertation for scientific degree of Candidate of Sciences (Engineering) on speciality 05.17.07 - Chemistry and processing technology of fuel fossils and carbon

materials. The Ukrainian State Research Institute for Carbochemistry, Kharkov, 1997. Manuscript.

Different methods of quinoline insolubles cleaning from coal tar is subjected to comparison studies. An optimal one has been found. A test-industrial lot of impregnating pitch has been obtained. It is proved, that the production of high-performance impregnating pitch only by distillation of the clean raw material without additional treatment is impossible.

The thermo-catalytic method of obtaining of impregnating pitch from clean raw materials and electrode pitch-binders has been developed, which makes it possible to decrease the volatile matter yield from the final product and practically inhibit the formation of secondary quinoline insolubles.

The method of production of filamentforming mesophase pitches from anthracene fraction has been developed.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: електродний пек-сполучник, пек-імпрегнат, кам'яновугільна смола, нерозчинні у хіноліні речовини, очищення, відстоювальне центрифугування, термообробка, каталіз, волокнуотворюючий пек, антраценова фракція, мезофаза, термообробка під тиском, фракціювання, вакуумна термообробка.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Чемі Ф' (Chemi F), written over a horizontal line.

Підп. до друку 26.06.97 г.
Формат А5.
Папір офсетний 70 г/м²
Ум.-друк. арк. 1,0
Тираж 100 прим.
Замовлення № 1944

ТОВ Курсор, м. Харків, пр. Театральний 11/13, тел. (0572) 47-71-74

433898

AV 38.311