

**КОРРЕКТИРОВКА ТЕМПЕРАТУРЫ
РАЗМЯГЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА ПОСЛЕ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

**ADJUSTMENT OF THE SOFTENING POINT OF
ELECTRODE COAL TAR PITCH AFTER HEAT
TREATMENT**

© 2014 Чешко Ф.Ф., к.т.н.,
Карчакова В.В., Банников Л.П., к.т.н.
(ГП «УХИИ»),
Клешня Г.Г., к.т.н.,
Скрипченко Н.П., к.т.н.
(ПАО «АКХЗ»)

Cheshko F.F., PhD in technical sciences.,
Karchakova V.V.,
Bannikov L.P., PhD in technical sciences
(SE "UKHIN"),
Kleshnya G.G., PhD in technical sciences.,
Skripchenko N.P., PhD in technical sciences
(PAO "AKHZ")

Статья посвящена исследованиям возможности избирательного снижения температуры размягчения каменноугольного пека без заметного изменения его остальных качественных показателей. Отробован ряд модификаторов свойств электродного пека. Оптимальным признаны легкие пековые дистилляты.

An article is devoted to selectively reducing of the softening point of coal tar pitch without noticeable changes of its other qualitative indicators. It has been tested a number of modifiers of properties of the electrode pitch. The pitch light distillates were found as an optimal modifier.

Ключевые слова: каменноугольный пек, модификация, компаундирование, аддитивность, температура размягчения, снижение, избирательность.

Keywords: coal tar pitch, modification, compounding, additiveness, softening point, reducing, selectivity.

Доведение свойств электродных пеков на основе низкопиролизированных либо очищенных от твердодисперсной фазы КУС (каменноугольной смолы) до требований потребителей (повышение массовых долей высокомолекулярных компонентов, выхода коксового остатка и др.) зачастую приводит к превышению нормы по температуре размягчения. Исправить такую ситуацию без значительных изменений действующей технологии производства электродного пека помог бы технологический прием, позволяющий избирательно снизить температуру размягчения термообработанного продукта без существенного влияния на прочие качественные показатели.

Достичь этого результата можно было бы путем компаундирования пеков с различными свойствами. Однако известно, например, что компаундирование каменноугольных смол различной степени пиролизованности не является просто механическим смешением. Сложность химического состава и дисперсного состояния компонентов влечет за собой ряд осложнений, в т.ч. дестабилизацию КУС как дисперсной системы, что приводит к дополнительному образованию технологических осадков [1]. Пеки характеризуются более однородным компонентным составом и дисперсным состоянием (отсутствие воды и легкокипящих фракций) – с этой точки зрения компаундировать их предпочтительнее, чем каменноугольные смолы. Тем не менее, это не представляется оптимальным решением проблемы.

Помимо возможности отдельной переработки низко- и высокопиролизированных смол, наличия ресурса последних, сложности взаимного усреднения смешиваемых материалов и других чисто практических затруднений, проблема компаундирования пеков поднимает вопрос об аддитивности некоторых показателей качества, и прежде всего – температуры размягчения. Действующие в настоящее время методики определения этого показателя таковы, что результат в значительной мере является функцией таких свойств испытуемого материала, как вязкость и поверхностное натяжение, которые, как известно, неаддитивны.

Для проверки нами были выполнены расчеты (по аддитивности) и аналитические определения температуры размягчения смесей двух пеков с температурами размягчения 60 (пек № 1) и 88 °С. Результаты представлены на рисунке.

Как видно из полученных данных, предположение о неаддитивности данного показателя качества оправдалось: полученные данные различаются как по численным значениям, так и по форме кривых.

Имеющиеся данные по растворимости компонентов каменноугольных пеков в различных веществах при различных температурах [2] и наши предыдущие исследования [3] позволяют выдвинуть предположение, что модификация невыкипающего остатка КУС ароматическими поликонденсированными растворителями с молекулярной массой больше 170 единиц, молекулы которых лишены боковых заместителей, может оказать влияние на термодинамические свойства последнего.

Хотя среднетемпературный пек (СТП) нельзя считать полным аналогом термообработанного пека, как нельзя проводить параллель между технологическими процессами термического фракционирования и термообработки, данный вывод может оказаться справедливым и для электродного пека.

Здесь следует упомянуть, что в настоящее время известны способы производства электродных пеков, включающие в себя не только повышение, но и целенаправленное снижение температуры размягчения [4-6]. Однако такие способы направлены на изменение всего комплекса качественных показателей обрабатываемого пека, и их применение сопряжено с некоторыми затруднениями [7].

Для оценки справедливости высказанного предположения нами был оценен ряд индивидуальных химических веществ различной молекулярной массы и молекулярной структуры. Их характеристика [8] приведена в табл. 1.

Также в качестве модификаторов, способных с той или иной степенью избирательности влиять на температуру размягчения пека, были опробованы антраценовая фракция (АФ) и легкие пековые дистилляты (ЛПД). Их характеристика представлена в табл. 2.

В качестве индивидуальных веществ использовались реактивы ЧДА, ЛПД и АФ специально были нами подобраны с максимально возможно близкими свойствами (групповой и химической состав).

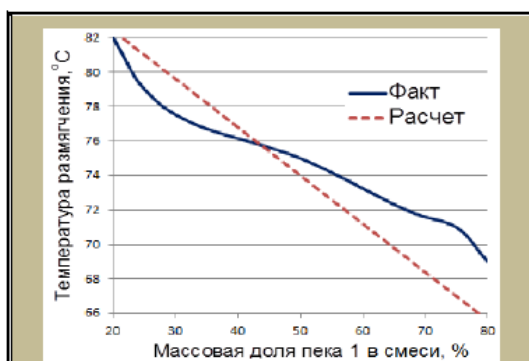


Рис. Расчетные и фактические значения температуры размягчения смесей пеков

В ходе определения каждый из модификаторов вносился в пек в количестве 5 %. Сыпучие измельченные реактивы вносили в измельченный (≤ 1 мм) пек, тщательно перемешивая смесь квартованием. Дистилляты и антраценовая фракция вносились равномерно на слой половины навески измельченного пека, после чего

сверху засыпались второй половиной навески измельченного пека. Прикрытый сосуд со смесью помещали в сушильный шкаф, разогретый до 170 °C и выдержать 20 мин. Сосуды устанавливались на подставки для тиглей, чтобы не соприкасались с нагревательными поверхностями. Убедившись, что пек полностью расплавился, расплав тщательно перемешивали, прикрывали крышкой и оставляли остывать.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

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 °C. Для флуорена характерно наибольшее снижение массовой доли твердодисперсной фазы. Возможно, этот реактив каким-то образом способствует разрушению ее агрегатов, однако делать какие-либо выводы не представляется возможным, т.к. различия между модифицированными и исходным пеками по данному показателю приближаются к ошибке определения (особенно с учетом некоторого разбавления).

Таблица 1

Характеристика индивидуальных модификаторов







Вещество	Формула	Молекулярная масса	Температура, °C	
			плавления	кипения
Нафталин		128,2	80,3	218
Флуорен		166,2	116,5	294
Антрацен		178	216,6	351
Фенантрен		178,2	101,0	340
Флуорантен		202,3	110,8	375
Пирен		202,3	149,5	392

Таблица 2

Характеристика АФ и ЛПД

Показатели	АФ	ЛПД
Плотность, d_{20} , кг/м ³	1135	1096
Массовая доля, %:		
α-фракции	0,1	0,3
β-фракции	0,4	0,2
γ-фракции	99,5	99,5

По выходу летучих веществ выделяются пеки, модифицированные антраценом и антраценовой фракцией – прирост соответственно на 2,5 и 5,7 % абс. Все это, по нашему мнению, еще раз доказывает, что компаундирование различных КУС и продуктов на их основе не сводится к чисто механическому разбавлению, а сопряжено с процессами межмолекулярного взаимодействия, оказывающими серьезное влияние на свойства компаунда.

Таблица 3

Результаты модификации пека

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

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 (приrost меньше процента). Это при том, что температура размягчения по К и С и выход летучих веществ – единственные показатели качества пека, которые очень четко коррелируют между собой [8].

Различия в свойствах между АФ и ЛПД не представляются настолько значительными, чтобы объяснить отмеченное несовпадение модифицирующего эффекта. Остается предположить, что определяющим является

происхождение модификатора и степень его сродства к пеку.

Как известно, СТП является невыкипающим остатком промышленной дистилляции каменноугольной смолы при температуре 390-410 °С. Т.о., этот материал не может содержать заметные количества компонентов, выкипающих при более низких температурах. В то же время, по имеющимся данным пековые дистилляты, как правило, содержат не менее 35 % компонентов, выкипающих до 360 °С [9, 10].

Результаты обобщения большого объема анализов промышленных дистиллятов показывают, что, в зависимости от особенностей организации схемы традиционной термоокислительной технологии производства электродного пека, дистилляты характеризуются свойствами, представленными в табл. 4.

Таблица 4

Обобщенные свойства пековых дистиллятов

Показатели	После куба № 1 (без подачи воздуха)	После куба № 2 (с подачей воздуха)
	Плотность, кг/м ³	1088-1092
Характеристика разгонки:		
– начало кипения, °С	185-215	240-260
– до 300 °С выкипает, %	38-49	7-21
– до 360 °С выкипает, %	78-83	30-60

Таким образом, пековые дистилляты в преобладающей степени образуются не в результате отгона легкокипящих компонентов, изначально входящих в состав СТП, а являются продуктом неотъемлемой составляющей процессов синтеза его компонентов термической деструкции (реакций уменьшения длины боковых цепей, дегидрогенизации и дегидратации). Следовательно, вывод ЛПД из пекового расплава, либо возврат обратно влияет не только на химизм протекающих превращений, но и на общий баланс свойств пека как

физико-химической системы. При этом, вероятно, играют роль не отдельные компоненты, содержащиеся в пековых дистиллятах, а смесь соединений.

В любом случае, проведенные исследования показывают, что с точки зрения цели настоящей работы пековые дистилляты являются наиболее перспективным модификатором. Их применение позволяет довести групповой состав и остальные показатели пека на основе низкопродизованной либо очищенной смолы до требований потребителя, сознательно идя на превы-

шение температуры размягчения с последующим ее избирательным снижением до нормы путем модификации термообработанного пека [7].

В табл. 5 приведены результаты определения оптимального количества дистиллятов, подаваемых в пек, выполненного в ходе опытно-промышленных испытаний.

Таблица 5

Модификация каменноугольного пека добавкой ЛПД

Пеки, полученные:	Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Массовая доля фракций, %	
			α	α_1
Термоокислительной обработкой	77,0	60,5	25,4	6,6
С добавкой в термообработанный пек пековых дистиллятов, %:	2	73,0	26,0	7,0
	5	71,5	26,0	7,0
	10	71,0	26,5	7,0

Внесение количества пековых дистиллятов $< 2\%$ нетехнологично ввиду трудности усреднения малых количеств в пековом расплаве; добавка $> 10\%$ приводит к значительному возрастанию выхода летучих веществ.

Следует отметить, что, как показывает производственная практика, для равномерного распределения ЛПД в пековом расплаве во избежание неравномерности свойств продукта требуется применение специальных смесителей.

Технологический прием избирательного снижения температуры размягчения электродного пека путем модификации последнего легкими пековыми дистиллятами защищен патентом Украины [11].

Библиографический список

1. Клешня Г.Г. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека / Г.Г.Клешня, Ф.Ф.Чешко, И.Н.Питюлин // Углекимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 63-67.
2. Горелов Н.П. Исследование некоторых свойств каменноугольного пека / Н.П.Горелов, А.П.Бабарыкина, Р.А.Браун // Кокс и химия. – 1976. – № 12. – С. 31-34.
3. Скрипченко Н.П. Некоторые особенности термохимических превращений малотролизированных смол при формировании пека / Н.П.Скрипченко, Л.П.Банников, Ф.Ф.Чешко, В.И.Шустиков, Э.Е.Прохач // Углекимический журнал. – 2011. – № 1-2. – С. 65-74.
4. Пат. 72763 Украина, 7 С10С1/16, С10С1/20. Способ отримання товарних електродних пеків / Власов Г.А., Кауфман С.И., Печень В.С. [и др.]; заявник та

власник ВАТ «Авдіївський КХЗ». – № 2002010014; заявл. 03.01.02; опубл.15.04.05, Бюл. № 4.

5. Старовойт М.А. Опытнo-промышленные испытания модифицированного противочного пека / М.А.Старовойт, Е.И.Малый // Углекимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 59-61.

6. Малый Е.И. Дослідження і розробка технологічних принципів модифікації кам'яно-вугільних пеків для електродного виробництва: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Євген Іванович Малый. – Харків, 2006. – 19 с.

7. Клешня Г.Г. Состояние и перспективы развития производства электродного пека на ПАО «АКХЗ» / Г.Г.Клешня, Н.П.Скрипченко Н.П., Г.П.Пенькова, В.А.Кизило В.А., Е.Т. Ковалев Е.Т., Ф.Ф.Чешко // Углекимический журнал. – 2013. – № 5. – С. 76-83.

8. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.

9. Привалов В.Е. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение / В.Е.Привалов, М.А.Степаненко. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

10. Ковалев Е.Т. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Том 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. Гл. 14. Переработка каменноугольной смолы / Е.Т.Ковалев, И.Н.Питюлин, Ф.Ф.Чешко – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 432 с.

11. Пат. 66087 Украина МПК С10С 1/00 Спосіб вибіркового зниження температури розм'якшення електродного пеку / Скрипченко М.П., Кауфман С.І., Єремєєв Ю.В., Суханов О.М., Чешко Ф.Ф., Банников Л.П.; заявник і патентовласник ВАТ «Авдіївський коксохімічний завод». – 201106258; заявл. 19.05.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. № 24.

Рукопись поступила в редакцию 11.02.2014