

**ОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЕКА**  
**ABOUT THE OF INTENSIFICATION OF  
COAL-TAR PITCH HEAT TREATMENT**

© 2014 Чешко Ф.Ф., к.т.н.,  
Тютюнников Ю.Б., д.т.н.  
(ГП «УХИИ»)

Cheshko F.F., PhD in technical sciences,  
Tutunnikov Yu.B., Doctor of Technical sciences  
(SE "UKHIN")

*В статье рассмотрены факторы, ограничивающие эффективность действующей термоокислительной технологии производства электродного пека. Намечен путь их преодоления.*

*The article describes the factors that limit the effectiveness of the existing thermal oxidative technology of electrode pitch production. The way is scheduled to overcome it.*

Ключевые слова: каменноугольный пек, термоокисление, воздух, барботаж, диффузия, поверхность взаимодействия, хлористое железо.

Keywords: coal-tar pitch, thermal oxidation, air, sparging, diffusion, interaction surface, ferric chloride.

\*\*\*\*\*

**Н**евыкипающие остатки каменноугольных смол – среднетемпературные пеки (СТП) – являются сырьем для электродных связующих и пропиточных материалов, применяемых в производстве целого ряда высокотехнологичных видов продукции, пользующихся высоким спросом.

Единственной технологией производства электродных пеков в Украине является термоокислительная обработка невякпашающего остатка каменноугольной смолы с использованием барботажного воздуха в качестве окислителя. Эта технология рассчитана на переработку сырья, получаемого из смол средней степени пиролизованности (содержание твердодисперсной фазы – 4,0-6,0 %). Целью данной технологии являлось обеспечение производства электродных связующих, отвечающих требованиям ГОСТ 10200-83. Однако, в современной экономической обстановке электродный пек, производящийся в Украине, поставляется главным образом на экспорт, причем требования различных фирм-потребителей зачастую в значительной степени отличаются. Кроме того, в настоящее время сокращение периодов коксования, изменение сырьевой базы, которое по-разному сказывается на печах разных конструкций, приводит к тому, что качество смол колеблется в широких пределах. В результате в целом ряде случаев термоокислительная технология не может обеспечить производство качественных электродных связующих – в первую очередь, на основе низкопиролизованной каменноугольной смолы.

Основным фактором, тормозящим эффективность термоокислительных процессов, является низкая скорость диффузии кислорода в пековый расплав. Этот фактор не может быть значительно изменен в пределах интервалов значений технологических параметров процесса, и, следовательно, ограничивает применимость процесса термоокислительной обработки СТП. В частности, производственный опыт показывает ограниченную пригодность этого метода для стабильного производства электродных пеков на основе низкопиролизованных смол. Кроме того, как следует из первого закона Фика, эффективность взаимодействия газообразного интенсификатора термической обработки расплава пека определяется

поверхностью диффузии  $S$ , точнее – величиной поверхности контакта жидкой и газовой фаз [1, 2]:

$$S = V_{сл} \frac{6\varphi}{(d_n)_{ср}} \quad (1),$$

где:  $V_{сл}$  – объем газо-жидкостного слоя (рабочий объем реактора);

$\varphi$  – содержание газа в слое жидкости;

$(d_n)_{ср}$  – средний диаметр пузырька.

Диаметр пузырька зависит от режима его движения в жидкости [1]. Так, при ламинарном режиме

$$d_n = \left[ \frac{108 \mu_{ж} V_{сех}}{\pi g (\rho_{ж} - \rho_{г})} \right]^{1/4} \quad (2),$$

где:  $\mu_{ж}$  – вязкость жидкости (динамическая);

$V_{сех}$  – расход газа;

$\rho_{ж}$  и  $\rho_{г}$  – плотности соответственно жидкости и газа;

$g$  – ускорение свободного падения.

При турбулентном режиме движения пузырька:

$$d_n = \left[ \frac{72 \rho_{ж} V_{сех}^2}{\pi^2 g (\rho_{ж} - \rho_{г})} \right]^{1/5} \quad (3).$$

В качестве примера рассмотрен барботаж воздуха через расплав СТП при 200 °С [3]. Вязкость СТП при данной температуре принята равной 0,09 Пз; плотность – 1176 кг/м<sup>3</sup>; расход воздуха – 0,01 м<sup>3</sup>/с [4, 5]; плотность воздуха – 0,723 кг/м<sup>3</sup>. Подставляя эти исходные данные (без учета конструкции барботера и количества воздухопроводов, т.к. эти факторы постоянны для обоих случаев) в уравнения 2 и 3, получим:

– для ламинарного режима:

$$d_n = [(108 \times 0,09 \times 0,01) / (3,14 \times 9,8(1176 - 0,723))]^{1/4} = 0,04 \text{ м};$$

– для турбулентного режима:

$$d_n = [(72 \times 1176 \times 0,0001) / (9,9 \times 9,8(1176 - 0,723))]^{1/5} = 0,15 \text{ м}.$$

Т.о. средний диаметр пузырька при ламинарном режиме его движения через расплав

пека намного меньше, чем при турбулентном, что, в свою очередь, определяет большее значение поверхности контакта фаз и, следовательно, более эффективное взаимодействие газообразного модификатора с пековым расплавом.

При осуществлении термоокислительной обработки СТП в производственных условиях имеют место попытки турбулизации режима истечения воздуха в горизонтальных слоях расплава. Это достигается конструкцией барботера либо применением роторных мешалок. Однако, как видно из вышесказанного, вместо интенсификации массообмена между воздухом и расплавом турбулизация должна вызвать обратный эффект.

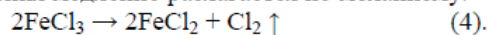
Все вышесказанное позволяет предположить, что традиционная термоокислительная обработка СТП с применением воздушного барботажа (как и использование барботажа ных газообразных окислителей) имеет непреодолимый технологический предел эффективности. Этот предел для газообразных и жидких, ограниченно растворяющихся в СТП, окислителей и др. модификаторов может быть преодолен только в случае принципиального изменения способа ввода реагента в пековый расплав с обеспечением высокой степени усреднения пузырьков (капель) реагента по объему пека при обеспечении минимизации их диаметра.

В качестве экспериментального подтверждения сделанных выводов можно привести следующий пример.

Нами был разработан способ термической обработки СТП в присутствии добавки кристаллогидрата хлорида железа III при температуре 320-350 °С. Данный способ позволяет практически полностью затормозить процесс образования  $\alpha_1$ -фракции и вести накопление  $\alpha$ -фракции исключительно за счет  $\alpha_2$ -фракции [6].

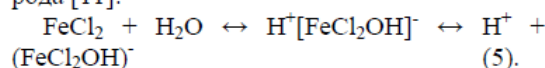
Хлорид железа III [7, 8] характеризуется практически полной растворимостью в воде, температурой плавления 306 °С и кипения –

315 °С. При нагревании до температуры плавления медленно разлагается по механизму:

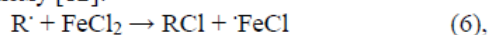


Модифицирующее воздействие на пек главным образом оказывают пары и продукты разложения данного реагента: хлориды железа II и III являются сильными кислотами Льюиса (инициаторы ионной полимеризации), а газообразный хлор более эффективен, чем кислород воздуха [9]. Выполненные нами ранее исследования [10] показали, что при температурах жидкой фазы ниже 315-320 °С (температура кипения  $\text{FeCl}_3$ ) эффект от внесения данной добавки в расплав СТП исчезающе мал.

В качестве инициирующей добавки в наших исследованиях использовалась смесь кристаллогидрата  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и воды, выбранной в качестве сокатализатора. Известно, что хлористое железо (как III, так и II) и вода способны инициировать реакции ионной полимеризации за счет образования иона водорода [11]:



Хлористое железо способно также выступать ингибитором радикальной полимеризации, вступая в реакцию обрыва цепи по механизму [12]:



Образовавшиеся в результате взаимодействия компонентов пека с продуктами разложения треххлористого железа хлорзамещенные реагенты способны вступать в реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу.

Следует учесть, что упоминаемое в литературе [13] применение в качестве катализатора обезвоженного треххлористого железа весьма затруднено, а в промышленных условиях практически невозможно по причине повышенной способности этого реагента к поглощению атмосферной влаги. Поэтому технология, основанная на применении безводного хлористого железа, не только не в состоянии обеспечить точную дозировку этой химически

активной присадки, но и приводит к совершенно неоправданным затратам на получение обезвоженного реагента, а также его хранение и дозировку в условиях, препятствующих его обводнению.

В табл. 1 представлены результаты изучения способности треххлористого железа к поглощению атмосферной влаги. Пробы кри-

сталлогидрата  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  выдерживались в открытых бюксах в закрытом помещении при нормальных условиях, после чего в них определялась массовая доля растворенной влаги. Определение проводилось путем обезвоживания над концентрированной серной кислотой по методике получения химически чистого кристаллогидрата хлорида железа (III) [14].

Таблица 1

Динамика насыщения  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  атмосферной влагой

№ п/п	Продолжительность выдержки, мин	Массовая доля поглощенной влаги, %
1	10	24,7
2	20	25,4
3	30	25,6
4	60	25,7

Из приведенных данных следует, что содержание поглощенной влаги на уровне 25-26 % примерно соответствует насыщению кристаллогидрата хлорида железа (III) водой. Таким образом, применение подобного раствора обеспечивает точность дозировки добавки-интенсификатора.

Физико-химические свойства кристаллогидрата хлорида железа III позволили сравнить два способа внесения его в реакционный расплав СТП:

1. Реагент тщательно перемешивается с измельченным пеком до помещения загрузки последнего в реактор;

2. Реагент в виде ацетонового раствора (соотношение 1:1 по массе) вносится в реактор в токе инертного газа (гелия) через барботер при достижении реакционным расплавом температуры изотермической выдержки.

В качестве сырья использовался СТП со следующими показателями:

– температура размягчения, °С	55,0;
– выход летучих веществ, %	61,3;
– массовая доля фракций, %:	
$\alpha$	23,3;
$\alpha_1$	10,6;
$\alpha_2$	12,7.

Продолжительность изотермической выдержки составляла 3 ч, количество добавки – 1,5 % от массы СТП, температура – 330 °С. При этой температуре с пеком в качестве модификаторов взаимодействуют пары  $\text{FeCl}_3$  и продукты его разложения – газообразный хлор и мелкодисперсный  $\text{FeCl}_2$ . Для сравнения тот же СТП был термообработан в аналогичных условиях без добавки. Результаты эксперимента представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние способа внесения добавки на эффективность термической обработки СТП

Показатели качества	СТП без добавки	Способ 1	Способ 2
Температура размягчения, °С	70,0	91,5	87,0
Выход летучих веществ, %	58,3	45,8	50,2
Массовая доля, %:			
$\alpha$ -фракции	28,1	41,4	37,7
$\alpha_1$ -фракции	12,7	12,3	10,8
$\alpha_2$ -фракции	15,4	29,1	26,9



Как видно из данных таблицы, эффект от добавки, ввод которой осуществляется через барботер (способ, которому присущи все вышеперечисленные ограничения) существенно ниже. Это тем более показательно, что для способа 2 характерен дополнительный фактор, интенсифицирующий наращивание молекулярной массы компонентами СТП, а именно отдув низкомолекулярных компонентов из реакционного расплава. И тем не менее, способ 1 обеспечивает более интенсивное протекание реакций уплотнения, о чем свидетельствуют показатели полученных пеков.

Таким образом, одним из путей преодоления факторов, ограничивающих эффективность традиционной термоокислительной технологии, может служить внесение в СТП хорошо усредняемого жидкого или твердого реагента, который в условиях термической обработки (температурное воздействие в течение определенного времени) испаряется или разлагается с образованием продуктов, ускоряющих процессы уплотнения компонентов реакционного расплава. Равномерное распределение исходного компонента по объему СТП в сочетании с эффектами, сопутствующими образованию паро-газовых продуктов испарения или разложения способствует увеличению удельной поверхности пузырьков химически-активных компонентов и, следовательно, поверхности взаимодействия фаз в сравнении с барботажной подачей газа.

#### Библиографический список

1. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1973. – 754 с.
2. Скрипченко Н.П. Гидродинамика процесса термоокисления пека в кубах-реакторах / Скрипченко Н.П., Клешина Г.Г., Чернышов Ю.А., Волох В.М., Питюлин И.Н., Чешко Ф.Ф. // Углехимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 66-72.
3. Клешина Г.Г. Модифікація властивостей електродних в'язучих пеків на основі кам'яновугільних смол низького ступеня піролізованості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / Григорій Григорович Клешина. – Харків, 2010. – 20 с.
4. 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.
5. Физические свойства химических продуктов коксования каменных углей : справочник. – Свердловск: Металлургиздат, 1954. – 100 с.
6. Способ получения электродного пека: А.с. 1735343 СССР, МКИ С10С3/02. / Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И., Питюлин И.Н., Андросова Е.В., Черняк П.Э., Смирнова Т.Л. Заявл. 25.01.90. Опубл.23.05.92. Бюл. № 19. – С. 111.
7. Рабинович В.А. Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. – Л.: Химия, 1977. – 376 с.
8. Фурман А.А. Неорганические хлориды / А.А.Фурман. – М.: Химия, 1980. – 416 с.
9. Мочалов В.В. Особенности структуры электродных пеков. / Вадим Васильевич Мочалов // Сырьевые материалы электродного производства. Тематич. сб. научн. тр. НИИ-графит, ГОСНИИЭП. – М.: НИИграфит, 1986. – С. 5-19.
10. Чешко Ф.Ф. Исследования и розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яновугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих і змащувальних матеріалів» / Федір Федорович Чешко. – Харків, 1997. – 24 с.

11. Справочник химика. Т. II. – М.: ГНТИ химической литературы, 1951. – 1147 с.

12. Оудиан Дж. Основы химии полимеров / Джордж Оудиан. – М.: Мир, 1974. – 584 с.

13. Попов А.Н. Изучение влияния кислот Льюиса на технологические свойства высокотемпературного пека / А.Н.Попов, А.В.Пономарев, Е.А.Сухорукова [и др.] / Тезисы докладов V конференции молодых учен-

ных и специалистов «Пути повышения эффективности исследования углей, процессов и продуктов их переработки». – Свердловск: ВУХИИ, 1988. – С. 58-59.

14. Карякин Ю.В. Чистые химические реактивы / Ю.В.Карякин. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 574 с.

Рукопись поступила в редакцию 12.08.2014