

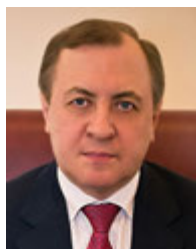
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ



Д.М. Кисельков,
*Институт технической
химии УрО РАН*



И.В. Москалев,
*Институт технической
химии УрО РАН*



В.Н. Стрельников,
*Институт технической
химии УрО РАН*

Проведен анализ спектра существующих углеродных материалов (УМ), получаемых при переработке углеводородного сырья. Показана целесообразность использования каменноугольного сырья для производства основных видов УМ. Разработана технология производства непрокаленного пекового кокса марки КНПО, удовлетворяющего требованиям для получения качественных конструкционных графитов. Сконструирована и изготовлена пилотная установка по получению КНПО. Анализ полученных партий показал, что в настоящее время кокс КНПО превосходит по качеству отечественные аналоги. Предложен подход к управлению основными свойствами коксов путем регулирования процессов зарождения и роста мезофазы.

Ключевые слова: мезофаза, микроструктура, пек, термоокисление, кокс, технология, графит, углеродные материалы.

Углеродные материалы (УМ) находят широкое применение в различных областях промышленности: металлургии, машиностроении, химической промышленности, авиационной и ракетной технике, электротехнической промышленности, атомной энергетике, медицине и многом другом. Такое широкое распространение УМ связано с их уникальными физико-химическими, физико-механическими и экс-

плуатационными свойствами. К данному виду материалов можно отнести углеродные волокна, электроды, а также углеродные конструкционные материалы (УКМ).

УКМ могут применяться как графит для АЭС, детали установок получения монокристаллического кремния, антифрикционные материалы, тигли для выплавки редких и цветных металлов, теплообменники, адсорберы, детали сопло-

вых аппаратов, нагревательные элементы и др. Так, в случае с АЭС искусственный графит стал незаменимым конструкционным материалом и нашел применение в качестве замедлителя и отражателя нейтронов, уплотнителей и подшипников.

Производятся УМ, в основном, из продуктов переработки каменного угля и нефти: кокса и пека. В настоящее время в нашей стране сложилась ситуация острого дефицита высококачественных коксов и пеков. Нефтеперерабатывающая отрасль не заинтересована во внедрении их производства для получения УМ в связи с необходимостью крупных инвестиций в существующие нефтеперерабатывающие заводы и высокой стоимостью сырья, в то время как коксохимические предприятия не имеют ни отработанной технологии глубокой переработки каменного угля, ни научной базы для ее создания. В связи с этим особый интерес представляет создание технологии получения широкого спектра УМ из каменноугольного сырья.

Пек (рис. 1, а) является остатком, получаемым в результате перегонки каменноугольной смолы либо нефтяной смолы пиролиза. Пек представляет собой твердое или пластическое тело, переходящее в жидкое состояние при нагреве. По своей химической природе каменноугольный пек представляет многокомпонентную смесь многоядерных углеводородов и гетероциклов, образующихся не только в процессе получения каменноугольной смолы при коксовании углей, но и при ее

переработке в результате термической поликонденсации. Содержит 85–93 % углерода. Одним из важнейших технологических параметров, характеризующих свойства пека, является температура размягчения T_p . В зависимости от T_p пеки подразделяются на мягкие (40–55 °С), среднетемпературные (65–90 °С) и высокотемпературные (135–150 °С). Соединения, входящие в состав пека, могут быть разбиты на три группы:

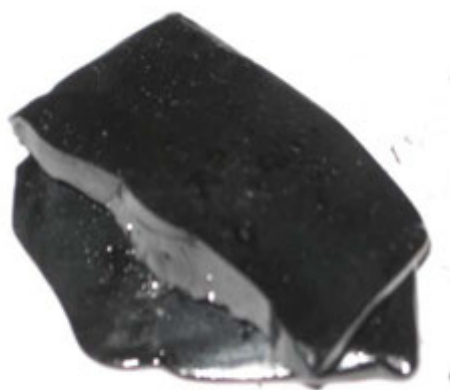
1) мальтены, или γ -фракция, растворимые в петролейном эфире (изооктане);

2) асфальтены, или β -фракция, растворимые в толуоле, но нерастворимые в петролейном эфире (изооктане), эта часть может вытягиваться в нити;

3) нерастворимый остаток, или α -фракция, нерастворимые в толуоле (неплавкий и непластичный порошок черного цвета).

При коксовании пека образуется пековый кокс (рис. 1, б). Пековый кокс является твердым пористым продуктом серого цвета, характеризуется содержанием углерода 90–98 %.

При производстве УМ пек является связующим, но основной комплекс свойств УМ определяется качеством коксов, которые выступают в роли наполнителя. Коксы-наполнители должны содержать минимальное количество нежелательных компонентов – золы, серы, азота, кислорода, иметь высокую структурную прочность, однородность свойств и удовлетворительную степень графитации. Так-



а



б

Рис. 1. Продукты, полученные на основе каменноугольного сырья: а – пек; б – кокс

же важнейшей характеристикой кокса является его микроструктура, строение, обусловленное формой, размерами и взаимным расположением структурных элементов. Под структурными элементами понимают микроскопические участки кокса, имеющие различные границы раздела с соседними структурными элементами и характеризующиеся определенной ориентацией базисных углеродных сеток.

На рис. 2 представлена микроструктура различных коксов. Размер структурных элементов в коксах составляет от десятых долей микрона до нескольких сотен микрон в длину и от десятков долей до нескольких микрон в ширину. Мелкозернистой называют структуру кокса, состоящего из частиц неправильной или слабоудлиненной формы размерами до 10 мкм. Струйчатая (волоконистая) структура состоит из анизометричных, неравноосных в трех взаимно перпендикулярных направлениях частиц, имеющих форму лент или удлиненных пластин. Кокс, в микроструктуре которого преобладают мелкозернистые структуры, называют изотропным (рис. 2, а). Его используют при производстве широкого спектра высококачественных конструкционных графитов (мелкозернистого, среднезернистого и крупнозернистого), активированных углей и носителей катализаторов. Коксы с ярко выраженной анизотропией свойств (игольчатые коксы) (рис. 2, в) служат исходным материалом для производства графитированных электродов, которые применяются для выплавки стали.

Для сравнительной оценки микроструктуры коксов используется методика,

заключающаяся в визуальной оценке на оптическом микроскопе структурных элементов по 10-балльной шкале с последующим суммированием данных оценок. Так, 1 балл присваивается изотропным (точечным) составляющим, характеризующимся однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей. 10 баллов соответствуют крупноигольчатым структурам с шириной волокон более 3 мкм и длиной более 0,6 мм.

В углеводородном сырье в интервале температур 400–500 °С происходит формирование жидкокристаллических структур, называемых мезофазой. В ИТХ УрО РАН разработан подход, основанный на управлении процессами зарождения, роста, коалесценции и отверждения мезофазных структур в процессе получения коксов. Размеры мезофазы определяют микроструктурные характеристики коксов, прочностные и другие свойства.

На рис. 3 представлено строение частицы мезофазы. Слои мезофазы, составленные из конденсированных высокомолекулярных ароматических соединений, находятся на расстоянии друг от друга, равном межплоскостному расстоянию графита турбостратной структуры (0,344 нм).

Особенности мезофазных превращений зависят от химического состава исходного сырья, вязкости реакционной массы и температурного режима получения коксов. На основании анализа химического состава и структурных особенностей компонентов различных продуктов коксохимии и нефтепереработки нами был разработан состав исходного сырья для полу-

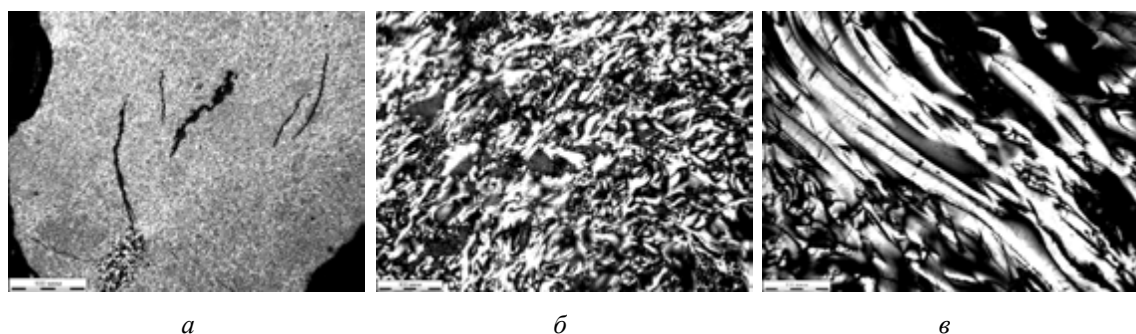


Рис. 2. Микроструктура кокса: а – изотропный кокс; б – рядовой кокс; в – игольчатый кокс

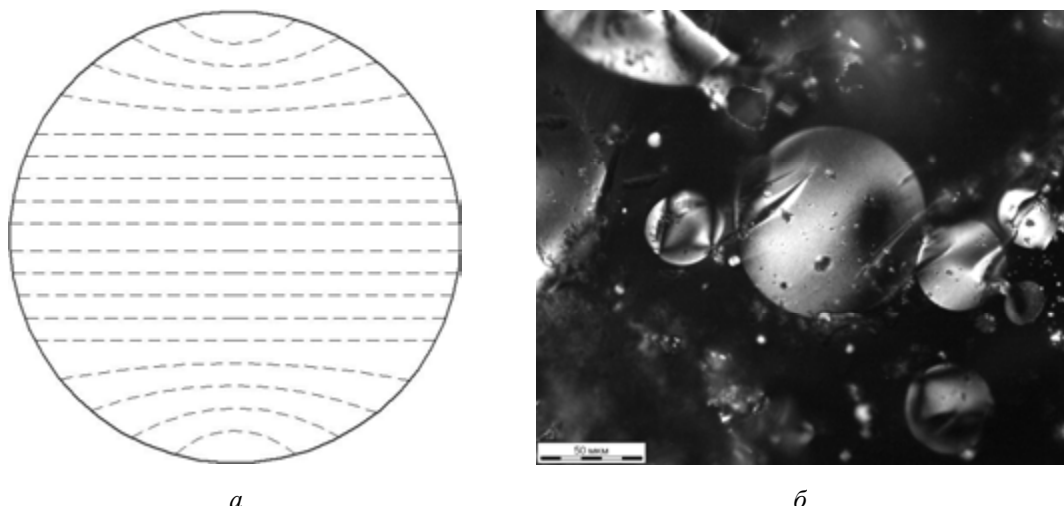


Рис. 3. Структура частицы мезофазы

чения коксов, а также обоснован выбор способа подготовки сырья – термоокисления. В процессе термоокисления легких компонентов сырья (антраценовое масло, 60–70 %) образуются неплоские радикалы, которые не способны образовывать мезофазу и при коксовании формируют перекрестно-сшитые высоковязкие структуры. Тяжелые компоненты сырья (каменноугольный пек, 30–40 %), являются источником образования планарных дискообразных молекул с большими молекулярными массами, формирующих мезофазу. После окислительной обработки сырья, в процессе коксования, перекрестно-сшитые полимеры ограничивают рост мезофазных

образований и способствуют тем самым образованию мелкозернистого, низкопористого, изотропного кокса.

На основании проведенных исследований разработана технология и спроектирована пилотная установка (рис. 4) по производству изотропных коксов. На пилотной установке были получены экспериментальные серии образцов. Совместно с ОАО «НИИГрафит» (г. Москва) проведены полномасштабные испытания полученных коксов и графитов на их основе. Результаты испытаний показали, что графиты на основе изотропных коксов ИТХ УрО РАН имеют повышенные физико-химические характеристики по сравнению с

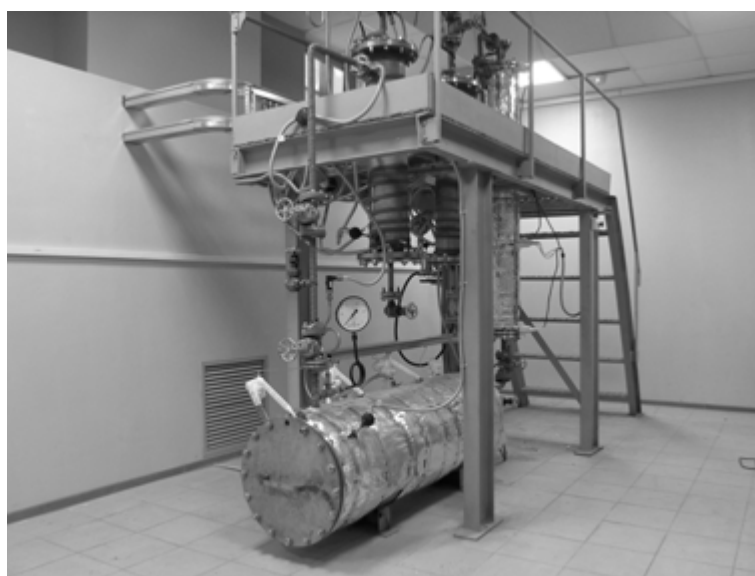


Рис. 4. Пилотная установка

графитами на основе утраченных традиционных коксов КНПС. Кроме того, преимуществом использования каменноугольного сырья вместо нефтяного является высокий выход углерода (70 % вместо 30 %) и низкая себестоимость продукции.

Характеристики пилотной установки по получению непрокаленного пекового кокса:

режим работы установки периодический;
 масса установки 700 кг;
 рабочий объем колонны термоокисления 0,022 м³;
 рабочий объем камеры коксования 0,2 м³;
 максимальная рабочая температура Р-1 и К-1 800 °С;
 максимально допустимое давление Р-1 и К-1 1 МПа;
 потребление сырья 46 кг/сут.;
 производительность по ВТП 42 кг/сут.;
 производительность по коксу 20 кг/сут.;
 максимальное энергопотребление 19 кВт·ч.

Установка состоит из колонны термоокисления К-1 (рис. 5), реактора коксования Р-1, сепараторов Е-1 и Е-2, компрессора, нагревательных элементов, контрольно-измерительных приборов, площадки обслуживания, технологических трубопроводов с запорной арматурой.

Технология получения непрокаленного пекового кокса является двухстадийной.

На первой стадии в колонну термоокисления К-1 загружается углеводородное сырье (каменноугольная смола либо пек) и производится термоокисление в заданном режиме. В процессе термоокисления происходит дегидрополиконденсация легколетучих углеводородов, взаимодействие кислорода воздуха с углеводородами осуществляется в паровой фазе с образованием непланарных олигомеров увеличенной молекулярной массы, входящих в состав фракций, нерастворимых в толуоле и хинолине. Структура и размер этих олигомеров зависят от температуры и продолжительности процесса термоокисления. Таким образом, термоокисленный пек характеризуется повышенным содержанием высокомолекулярных фракций, вязкостью и высоким коксовым остатком.

В качестве колонны термоокисления выбрана пустотелая колонна (рис. 6). Из литературы известно, что данный тип аппаратов широко используется в процессах получения окисленных битумов из гудронов и обладает существенным преимуществом в сравнении с типовой кубо-

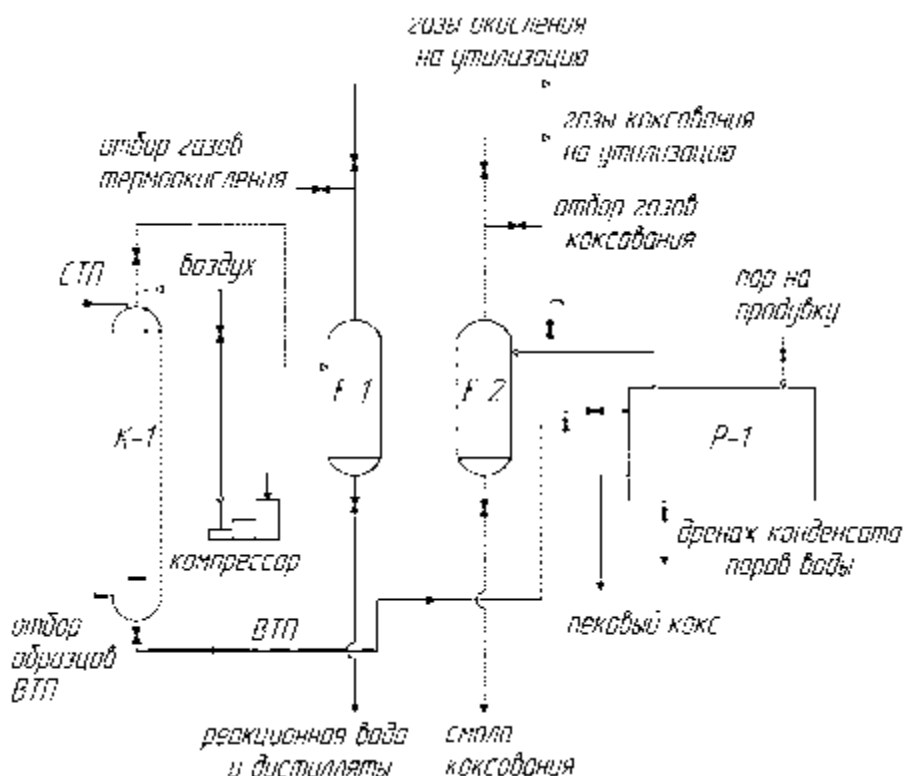


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема установки по получению непрокаленного пекового кокса



Рис. 6. Колонна термоокисления К-1

вой установкой получения высокотемпературного пека.

В нижней части колонны установлен маточник для подачи реакционного воздуха в аппарат. Подача воздуха осуществляется поршневым компрессором, регулирующий клапан с электроприводом совместно с расходомером РС-СПА обеспечивают стабильность заданного расхода.

Сырьем для отработки технологии получения высокотемпературного пека являлся среднетемпературный пек производства ОАО «Губахинский кокс». Производился контроль качества сырья: определялась температура размягчения, содержание α -фракции, α_1 -фракция, выход летучих веществ, зольность, массовая доля воды, содержание серы и азота.

Основным аппаратом блока коксования является реактор коксования Р-1. Реактор представляет собой горизонтальный куб-реактор.

Управление технологическими процессами производится в полуавтоматическом режиме системой, построенной на базе контроллера Omron CJ1M-CPU11-ETH. Для оптимизации технологических режимов производится сбор и контроль основных параметров технологических процессов (температура, давление, расход воздуха).

Газообразные продукты процессов термоокисления и коксования попадают по технологическим трубопроводам в конденсаторы Е-1 и Е-2 соответственно (рис. 7). Периодически необходимо опус-

тошать сепаратор путем разогрева конденсированных продуктов и их удаления через нижний штуцер.

Сырьем колонны термоокисления могут быть любые углеводородные смеси, которые способны образовывать пек при окислении. Загрузка сырья производится через штуцер, установленный в верхней крышке колонны.

Сырьем реактора коксования служит пек, получаемый в колонне К-1 и подаваемый самотеком через трубопровод подачи пека из колонны в реактор. Также возможно использование пека в твердом виде путем загрузки его в выдвигаемый короб реактора. Кроме того, для исследования процесса коксования высоковязких и нетекучих пеков разработан маточник и доработана конструкция реактора, позволяющая проводить процесс термоокисления непосредственно в реакторе с последующим выходом на режим коксования.

На рис. 8 представлена выгрузка экспериментальных партий непрокаленного пекового кокса из реактора коксования пилотной установки.

В таблице представлены показатели качества КПНО. Кокс отличается однородной изотропной микроструктурой, низким содержанием гетероатомов и золы, оптимальной плотностью и усаживается в интервале 1300–2400 °С. По изображениям шлифов коксов (рис. 9) отчетливо видна однородность структуры кокса КПНО и отсутствие дефектов, что отличает его от промышленного кокса



Рис. 7. Сепараторы Е-1 и Е-2



Рис. 8. Непрокаленный пековый кокс КНПО: а – выгрузка; б – усредненные пробы экспериментальных партий

Показатели качества непрокаленного пекового кокса КНПО

№ п/п	Показатель качества	Значение
1	Истинная плотность, кг/м ³	2040–2080
2	Выход летучих веществ, %	3–6
3	Содержание золы, %, не более	0,2
4	Содержание серы, %, не более	0,25
5	Микроструктура, балл	1,8–2,2
6	Изменение объема при 1 300–2 400 °С	–1,0–1

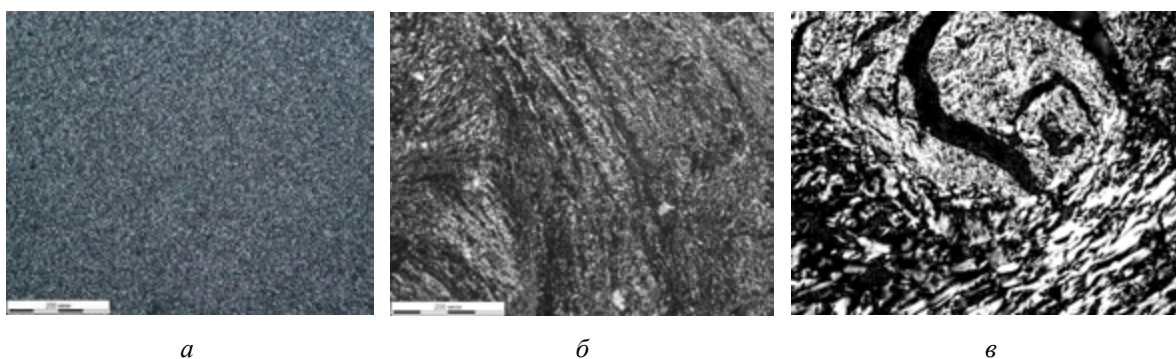


Рис. 9. Микроструктура коксов отечественного производства: а – ИТХ УрО РАН; б – ОАО «НИИГрафит»; в – ОАО «Северсталь»

ОАО «Северсталь» и опытных партий коксов ОАО «НИИГрафит».

УКМ на основе коксов КНПО обладали повышенными прочностными, электрофизическими и теплофизическими свойствами.

Анизотропные УМ с низким электросопротивлением применяют в промышленности как электроды. Графитированные электроды создают электрическую дугу и последующее расплавление железосодержащего сырья в электродуговой печи. В зависимости от плотности тока

графитированные электроды можно разделить на марки ЭГ (RP – regular power) до 20–25 А/см², ЭГП (HP – high power) – 20–25 А/см², ЭГСП (UHP – ultra high power) – свыше 25 А/см².

В связи с ростом мощностей электропечей наибольшим спросом пользуются электроды марки UHP и, по мнению специалистов, в ближайшем будущем для выплавки электропечи будут использоваться только такие электроды. Сырьем для производства электродов марки UHP являются исклю-

чительно игольчатые коксы.

По сравнению с рядовыми промышленными нефтяными и пековыми коксами игольчатые коксы характеризуются высокими значениями плотности ($> 2,12 \text{ г/см}^3$) и баллом микроструктуры ($> 5,5$ баллов), низким содержанием серы ($< 0,5 \%$), низкой зольностью ($< 0,4 \%$) и низким коэффициентом термического расширения. Высокая степень совершенства структуры игольчатого кокса обуславливает повышенные тепло- и электрофизические характеристики получаемых электродов. Совершенствование технологии производства игольчатого кокса идет по пути улучшения его качества, снижения энергозатрат на его получение и поиска новых видов сырья.

В настоящее время общепризнанно, что получение игольчатого кокса в промышленном масштабе возможно только в процессе замедленного коксования. Реактор замедленного коксования представляет собой пустотелую колонну высотой до 30 м и диаметром до 8 м. Поскольку слой коксуемого сырья в камере достаточно высок, парогазовая смесь, проходя через реакционную массу, деформирует мезофазные структуры с образованием струйчатых элементов. Образующийся в дальнейшем твердый углеродистый остаток имеет игольчатую структуру. Наиболее значимой проблемой технологии получения игольчатого кокса является качество сырья коксования, которое должно обладать низким содержанием серы и золы, высокой склонностью к мезофазным превращениям, отсутствием инертных веществ нерастворимых в хинолине, низкой вязкостью и высоким выходом кокса.

Наиболее распространенные виды сырья для получения игольчатого кокса – малосернистые нефтяные остатки (гудроны, полугудроны), вакуумные газойли, газойли вторичных процессов (каталитического крекинга, термического крекинга, замедленного коксования), тяжелые смолы пиролиза этиленового производства и каменноугольные пеки.

Запасы малосернистой нефти в мире,

и в частности в России, весьма ограничены, и в переработку чаще всего вовлекаются сернистые и высокосернистые нефти. Поэтому необходимым требованием для всех видов нефтяного сырья является их предварительная гидроочистка с целью снижения содержания серы до приемлемых значений. Кроме того, для повышения степени ароматичности и коксообразующей способности нефтяного сырья необходим процесс его термической подготовки (термополиконденсация, термический крекинг). Данные мероприятия значительно повышают стоимость процесса получения игольчатого кокса.

Тяжелая смола пиролиза отличается повышенной реакционной способностью компонентов, входящих в ее состав. Это приводит к образованию кокса неигольчатой (мозаичной) структуры, что связано со сложностью развития мезофазы крупных размеров. Для использования тяжелой смолы пиролиза в качестве сырья получения игольчатого кокса ее необходимо подвергать предварительной очистке, гидрированию или смешению с менее ароматичными нефтепродуктами, которые являются донорами атомарного водорода.

Некоторые компании используют мягкий каменноугольный пек в качестве сырья для получения игольчатого кокса. Мягкий пек представляет собой смесь среднетемпературного каменноугольного пека и антраценовой фракции каменноугольной смолы. Игольчатый кокс на основе каменноугольного пека отличается невысоким качеством. Для повышения его характеристик необходимо удалять первичные нерастворимые в хинолине вещества, препятствующие развитию мезофазы в процессе карбонизации. Это достигается применением процессов сольвентного осаждения, фильтрования или центрифугирования. Кроме того, ограниченное применение каменноугольного пека для производства игольчатого кокса связано с высоким содержанием азота, выделение которого при графитации приводит к интенсивному трещинообразованию заготовок электродов. Предотвраще-

ние трещинообразования графитовых заготовок возможно лишь в случае использования морально устаревшего метода Ачесона, графитация в котором проходит в щадящем режиме.

Проведенные в ИТХ УрО РАН поисковые исследования показали, что наиболее перспективным исходным сырьем для получения игольчатого кокса являются дистилляты каменноугольной смолы. Данный вид сырья имеет невысокую стоимость по сравнению с нефтепродуктами, не содержит в своем составе первичные вещества, нерастворимые в хинолине, а также имеет пониженное содержание азота и серы, что исключает необходимость гидроочистки сырья. Термическая обработка дистиллятов каменноугольной смолы при сравнительно невысоких давлениях позволяет получать высококачественные пеки, образующие игольчатый кокс при карбонизации.

Крайне важным УМ являются углеродные волокна (УВ). УВ применяют для производства композиционных, теплозащитных, хемостойких и других видов углепластиков. В РФ УВ производятся на основе вискозы и полиакрилонитрила (ПАН). Вискозное волокно имеет низкие физико-механические свойства (прочность, модуль упругости), а ПАН-волокно – высокую стоимость. Кроме того, общий объем производства отечественного углеродного волокна крайне низок и не обеспечивает потребности даже стратегических отраслей промышленности. Таким образом, существует проблема, связанная с отсутствием в РФ дешевого и качественного сырья для получения углеродного волокна с высокими физико-механическими свойствами.

Решение проблемы заключается в разработке технологии производства мезофазных пеков как сырья для производства высокомодульных, высокопрочных угле-

родных волокон. Стоимость мезофазных пеков приблизительно на порядок ниже стоимости ПАН. В ИТХ УрО РАН разработан способ получения высококачественных мезофазных пеков на основе дистиллятов каменноугольной смолы. Пеки имеют температуру размягчения 200–400 °С и содержат мезофазу в интервале 50–100 %.

В настоящее время ни один из видов кокса (изотропный, игольчатый) в РФ не выпускается, а научные разработки в этой области практически отсутствуют. При этом потребность в углеродном сырье высока и составляет:

изотропные коксы	6–10 тыс. т/год;
мезофазные порошки	1–2 тыс. т/год;
игольчатый кокс	100–150 тыс. т/год;
мезофазные пеки для производства углеродного волокна.....	1–2 тыс. т/год;
синтетические пеки в качестве связующего и пропиточного пека	≈ 6–10 тыс. т/год.

Часть сырья импортируется из-за рубежа, что снижает конкурентоспособность отечественных производителей, но большая часть УМ в настоящее время в России не производится, и это снижает обороноспособность нашей страны.

В связи с тем, что для получения всех основных видов сырья УМ может успешно использоваться каменноугольное сырье, Институт технической химии УрО РАН предлагает организовать промышленный комплекс по получению изотропных и игольчатых коксов, высокотемпературных, мезофазных и пропиточных пеков на базе одного из коксохимических предприятий РФ. Эффективность именно комплексной технологии получения сырьевых материалов для УМ очевидна ввиду ее высокой рентабельности и наиболее полного использования сырья. Проведенные в ИТХ УрО РАН исследования вносят значительный вклад в фундаментальную базу знаний, необходимую для восстановления и развития углеродной промышленности России.

D.M. Kiselkov, I.V. Moskalev, V.N. Strelnikov

An analysis of a wide variety of carbon materials that can be produced from hydrocarbon raw materials was carried out. The effectiveness of using coal coking byproducts for production of most carbon materials was proved. A new technology for production of non calcined pitch coke that can be used for high quality artificial graphites was developed. For approbation of this technology a pilot plant was built. The analysis of obtained experimental samples showed that at present the advantage of these cokes exceeds widely used cokes. A method for controlling main properties of cokes based on regulating the processes of generation and growth of mesophase was proposed.

Keywords: mesophase, microstructure, pitch, thermal oxidation, coke, technology, graphite, carbon materials.

Сведения об авторах

Кисельков Дмитрий Михайлович, кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт технической химии УрО РАН (ИТХ УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3; e-mail: dkiselkov@yandex.ru

Москалев Илья Валерьевич, младший научный сотрудник, ИТХ УрО РАН; e-mail: moskaleviv@yandex.ru

Стрельников Владимир Николаевич, доктор технических наук, директор, ИТХ УрО РАН; e-mail: strelnikov@itch.perm.ru

Материал поступил в редакцию 10.06.2013 г.