

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Фомин Б.Ш. Дыскина
24.06 2016 г.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ
МАЛОСЕРНИСТОГО КОКСА

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ
ЮУрГУ–240100.62.2016.353.02.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, д.т.н., с.н.с.

Фомин Б.Ш. Дыскина
24.06 2016 г.

Автор работы,
студент группы Хим-443

Брюханова К.В. Брюханова
23 июня 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

Смолякова К.Р. Смолякова
24 июня 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Южно-Уральский государственный университет»
(Национальный исследовательский университет)
Факультет «Химический»
Кафедра «Химическая технология»
Направление «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Фили Б.Ш. Дыскина

18.04 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студента
Разработка способа получения малосернистого кокса

Группа Хим-443

1 Тема работы

«Разработка способа получения малосернистого кокса»

утверждена приказом по университету № 661 от «15» апреля 2016 г.

2 Срок сдачи студентом законченной работы 24 июня 2016 г.

3 Исходные данные к работе

- 1) массовая доля серы в нефтяных коксах России превышает 1,0 %
- 2) массовая доля серы в пековых коксах – в пределах 0,3–0,7 %

4 Содержание пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

- 1) Анализ патентной и технической литературы
- 2) Отбор проб и исследование каменноугольного пека и нефтяных коксов
- 3) Изготовить опытные пробы армированного нефтяными коксами каменноугольного пека
- 4) Заключение

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей, плакатов, слайдов презентации)

Презентация в Power Point

Массовая доля серы (%) в мертвых коксах России; массовая доля серы в коксах-пятилетках; влияние прокашивания на содержание серы в коксе; влияние количества добавок мертвого кокса на выход светлого кокса и кокса из печи; фракционный состав светлых коксов; влажность; содержание серы в мелких фракциях светлого кокса; содержание серы в крупных фракциях светлого кокса; выход светлого кокса с введенным 50% серых коксов в раскисленную печь; массовая доля серы в крупных и мелких фракциях каппозитного кокса.

Всего 16 листов

6 Консультанты по работе, с указанием относящихся к ним разделов работы

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Дыскина Б.Ш.	<i>Фили</i>	<i>Фил</i>
Экспериментальная часть	Дыскина Б.Ш.	<i>Фили</i>	<i>Фил</i>

7 Дата выдачи задания _____ 15 апреля 2016

Руководитель _____ *Фили* / _____ Дыскина Б.Ш./

Задание принял к исполнению _____ *Фил* / _____ Брюханова К.В./

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов выпускной квалификационной работы	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Выполнить литературный обзор	30.04.2016	<i>Фидели</i>
Выполнить экспериментальную часть	10.06.2016	<i>Фидели</i>
Выполнить ВКР	22.06.2016	<i>Фидели</i>
Предзащита	24.06.2016	<i>Фидели</i>
Защита ВКР	30.06.2016	<i>Фидели</i>

Заведующий кафедрой _____ *Фидели* / _____ Дыскина Б.Ш. /

Руководитель работы _____ *Фидели* / _____ Дыскина Б.Ш. /

Студент _____ *Брюханова* / _____ Брюханова К.В. /

АННОТАЦИЯ

Брюханова К.В. Разработка способа получения малосернистого кокса – Челябинск: ЮУрГУ, Хим-443, 2016. – 53с., 4 ил., 20 табл., библиогр. список – 46 наим..

Ключевые слова: нефтяной кокс, содержание серы, каменноугольный пек, коксование, пековый кокс,

Объекты исследования – пековый и композиционный коксы.

Цель данной работы – получение малосернистого кокса методом армирования каменноугольного пека нефтяным коксов с серой более 1,0 %.

Задачи:

1. Выполнить аналитический обзор о состоянии производства малосернистых коксов для производства графитированной продукции.
2. Отобрать пробы каменноугольного пека и сернистых нефтяных коксов, определить их качество.
3. Изготовить образцы композитного кокса, определить их качество.
4. Выполнить сравнительный анализ качества опытных образцов с эталонным малосернистым коксом.

Разработан способ получения малосернистого композитного кокса с содержанием серы менее 1,0 % с введением в каменноугольный пек перед коксованием нефтяного сернистого кокса с серой 1,3–2,3 % в количестве 50–30 %, соответственно.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	1
1 ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО И ПЕКОВОГО КОКСОВ В РОССИИ	10
1.1 КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ.....	10
1.2 СТРУКТУРА ПОТРЕБЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ.....	11
1.3 ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО КОКСА	13
1.4 ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ КОКСА ДЛЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ	18
1.4.1 Массовая доля серы и обессеривание нефтяных коксов.....	18
1.4.2. Вспучивание регулярных сернистых и игольчатых коксов.....	22
1.5 ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕКОВОГО КОКСА	24
1.5.1 Действующая промышленная технология получения пекового кокса....	24
1.5.2 Способы получения пекового кокса с введением твердой фазы	26
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	31
2.1 ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ	31
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	32
2.2.1 Методика определения серы в коксах по методу Эшка.....	32
2.2.2 Определение температуры размягчения каменноугольного пека.....	35
2.2.3 Определение прочности опытных коксов	37
3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКОВОГО КОКСА	39
3.1 ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОКАЛИВАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В КОКСЕ	39
3.2 ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВОГО КОКСА С ВВЕДЕНИЕМ СЕРНИСТЫХ НЕФТЯНЫХ КОКСОВ ..	39
3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНЫХ КОМПОЗИТНЫХ КОКСОВ.....	41
3.3.1 Определение гранулометрического состава опытных коксов.....	41
3.3.2 Определение прочности опытных коксов	42
3.3.3 Определение массовой доли серы в опытных коксах	43
3.4 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОПЫТНОГО КОКСА ВВЕДЕНИЕМ ДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В РАСПЛАВ ПЕКА.....	44

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	47
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	48
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	53

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы электродная промышленность России для изготовления графитированной продукции использует импортное сырье – малосернистые коксы с массовой долей серы не более 1,0 %, так как отечественная нефтеперерабатывающая промышленность такие коксы не производит. Современная нефтепереработка России в условиях рынка, существенного сокращения добычи, переработки нефти даже не ставит задачу модернизации технологических схем для организации производства малосернистого кокса. На ряде НПЗ выведены установки термического крекинга, назначение которых подготовка сырья для производства качественного нефтяного кокса и сырья для технического углерода. Ценовая политика на рынке отечественного нефтяного кокса такова, что производителям невыгодно добиваться улучшения его качества. По данным [1], цена 1 тонны кокса составляет 30...40 долл. США, что ниже цены нефтяных битумов или котельного топлива (100...125; 55...60 долл. США), соответственно. Хотя на НПЗ имеются резервы для наращивания объемов производства нефтяных коксов. Это может быть балансовая смесь асфальтов деасфальтизации гудрона с остаточным экстрактом, так называемый "искусственный гудрон". Компаундирование асфальта с экстрактом не требует больших затрат, но могло бы обеспечить УЗК ресурсами высокоароматизированного сырья с высоким выходом кокса.

Российские нефтяные малосернистые коксы регламентированы массовой долей серы не более 1,5 %. В то время как для производства графитированной продукции она не должна превышать 1,0 %. В то же время наиболее малосернистыми являются пековые коксы: массовая доля серы в зависимости от марки составляет не более 0,25...0,70 % (ГОСТ 3213-91 [2]). В работе [3] показана возможность получения заданных свойств пекового кокса путем введения в пек перед коксованием фракций нефтяных коксов разной структуры.

Таким образом получение малосернистого кокса с серой до 1,0 % из отечественного сырья актуально.

Цель данной работы – получение малосернистого кокса методом армирования каменноугольного пека нефтяным коксов с серой более 1,0 %.

Задачи:

1 Выполнить аналитический обзор о состоянии производства малосернистых коксов для производства графитированной продукции.

2 Отобрать пробы каменноугольного пека и сернистых нефтяных коксов, определить их качество.

3 Изготовить образцы композитного кокса, определить их качество.

4 Выполнить сравнительный анализ качества опытных образцов с эталонным малосернистым коксом.

В работе показана принципиальная возможность получения малосернистого композитного кокса с содержанием серы менее 1,0 %, с введением в каменноугольный пек перед коксованием нефтяного сернистого кокса с серой 1,3–2,3 % в количестве 50–30 %, соответственно.

1 ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО И ПЕКОВОГО КОКСОВ В РОССИИ

1.1 Классификация нефтяных коксов.

Кокс нефтяной в России и мире получают способом замедленного коксования при температуре примерно 500 °С. Коксы классифицируют по:

а) содержанию серы с учетом применения:

– малосернистые, до 1,0% S (электроды, конструкционные материалы);

– среднесернистые, до 1,5% S (аноды для производства алюминия, карбиды);

– сернистые, до 4,0% S (после обессеривания используют как сырье для производства анодов)

– высокосернистые, более 4,0% S (восстановитель и сульфидирующий агент).

б) зольности:

– малозольные (до 0,5%);

– средnezольные (0,5...0,8 %);

– зольные (более 0,8%) .

в) гранулометрическому составу:

– кусковой – фракция выше 25 мм;

– коксик (орешек) – фракция от 6...8 до 25 мм;

– коксовая мелочь – фракция менее 8 мм.

Зольность нефтяных коксов значительно ниже, чем зольность углей. Содержание материнской золы в нефтяных коксах замедленного коксования редко превышает 0,8 %. Зольные коксы обычно получают в непрерывных процессах коксования, осуществляемых при повышенных температурах, что способствует низкому выходу кокса и повышению инородных примесей.

Подготовленность нефтяных коксов к графитированию оценивают по степени совершенности микроструктуры. В работе [6] различают две структуры: волокнистая (струйчатая, игольчатая, полосчатая) и точечная (сфероидальная, сферолитовая). По ГОСТ 26132-84 [5] микроструктуру коксов оценивают в баллах. В приложении 1 приведена градация структурных составляющих. Игольчатые коксы для высококачественных графитированных электродов

должны иметь средний балл не менее 5,7; рядовые 3,8...4,4 балла, а коксы для конструкционных марок графита 2,0...2,5.

Высокая подвижность слоев в кристаллитах кокса во время графитирования достигается при повышенном содержании водорода в исходном сырье и низкой концентрации кислорода, серы и других примесей. Иногда такие коксы называют «мягкими». В отличие от них коксы с «жесткими» поперечными связями (точечной структуры) вырабатывают из сырья с высоким отношением С: Н. Предварительное окисление и осернение сырья способствует повышению жесткости структуры коксов.

Нефтяные коксы могут существенно различаться также по реакционной способности, пористости, удельному электросопротивлению, что учитывается при использовании в различных отраслях промышленности [4].

1.2 Структура потребления нефтяных коксов

Нефтяной кокс имеет широкую область применения. Структура потребления кокса по данным работы [6] представлена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Структура потребления кокса

потребитель	Удельный вес, %
Производство электродов	15,7
Производство анодов и анодных масс для выплавки алюминия	50,1
Получение ферросплавов и кремния	8,8
Получение абразивов	8,0
Получение химической продукции	5,6
Прочие (в т.ч. экспорт)	11,8
Итого	100,0

Каждый потребитель предъявляет свои требования к качеству кокса. Малоазольный кокс замедленного коксования в основном, используется в качестве сырья для изготовления анодной массы и обожженных анодов в производстве

алюминия. Области применения кокса в других странах в основном такие же, что и на внутреннем рынке [7].

Требования к качеству нефтяных коксов нормированы в ГОСТ 22898 "Коксы нефтяные малосернистые (технические условия)" по маркам:

КНПС – кокс нефтяной пиролизный специальный (кубовый);

КНПЭ – кокс нефтяной пиролизный электродный (кубовый);

КНКЭ – кокс нефтяной крекингový электродный (кубовый);

КЗ–8 – кокс с размером кусков свыше 8 до 250 мм;

КЗ–0 — коксовая мелочь для производства абразивов и другой продукции с размером кусков от 0 до 8 мм (замедленного коксования).

Коксы марок КНПС, КНПЭ и КНКЭ производят кубовым способом. В настоящее время кубовое производство коксов закрыто, то есть эти существуют только в документах. В работе [8] проводится сравнение показателей качества коксов замедленного коксования, производимых на различных заводах, с требованиями ГОСТ 22898-78. Из таблицы 1.2 видно, что коксы многих производителей не соответствуют требованиям по зольности и содержанию серы, ванадия [7].

Таблица 1.2 – Показатели качества кокса марки КЗ-8 разных производителей

Наименование показателя	Нормы ГОСТ22898-78 по категориям качества		Ново-Бакинский НПЗ	Красноводский НПЗ	ПО «Омск-нефтеоргсинтез»	ПО «Ангарскнефтеоргсинтез»	Надворнянский НПЗ
	высшей	первой					
Массовая доля общей влаги, %	≤ 3	≤ 3	1,5...3	6,5...10	7,5-9,6	3,4...4,5	2,5...3
Выход летучих веществ, %	≤ 7	≤ 9	5,5...9	8,1...9	6,8-7,3	5,1...8,9	5,8...9,5

Наименование показателя	Нормы ГОСТ22898-78 по категориям качества		Ново-Бакинский НПЗ	Красноводский НПЗ	ПО «Омскнефтеоргсинтез»	ПО «Ангарскнефтеоргсинтез»	Надворнянский НПЗ
	высшей	первой					
Зольность, %	≤ 0,4	≤ 0,6	0,28...0,5	0,28...0,59	0,22-0,26	0,1...0,3	0,1...0,26
Массовая доля серы, %	≤ 1	≤ 1,5	0,61...1,2	0,49...0,85	1,4...1,48	0,8...1,4	1,21...1,47
Действительная плотность, кг/м ³ (1300°С, 5ч),	2100...2130	2080...2130	2130	2080...2120	2080...2120	2080...2110	2110...2120
Массовая доля, %:							
кремния	≤ 0,06	≤ 0,08	0,03	0,025	0,037	0,02...0,07	0,04...0,08
железа	≤ 0,07	≤ 0,08	0,026	0,012	0,003	0,01...0,08	0,01...8,0
ванадия	≤ 0,08	≤ 0,015	Отс.	0,013	0,014	0,01	0,001...0,004

1.3 Производство нефтяного кокса

Нефтеперерабатывающая промышленность СССР эксплуатировала более 20 установок замедленного коксования и 7 – кубовых, доля первых в общем объеме производства кокса составляла около 85% [6]. В настоящее время кубовые установки закрыты. Нефтяной кокс получают замедленным коксованием в необогреваемых реакторах.

Коксование – разложение при высокой температуре без доступа воздуха тяжелых нефтяных остатков с образованием летучих веществ и твердого остатка – кокса. Качество сырья имеет первостепенное влияние на характеристики нефтяного кокса. Сырьем служат тяжелые нефтяные остатки атмосферной и вакуумной перегонки нефти (мазуты, гудроны), остатки термического крекинга мазута и гудрона, тяжелые газойли каталитического крекинга, остатков деасфальтизации, фенольные экстракты рафинирования масла и т. д. Для формирования игольчатых вытянутых структурных составляющих используют высокоароматизованные дистилляты.

По данным Хайрудинова И.Р. [1] сегодня в России эксплуатируется восемь установок замедленного коксования различной мощности, суммарная загрузка сырьем в 2004 г. составила 3906 тыс. т (таблица 1.3), производство кокса доведено до 1089 тыс. т, средний выход кокса по заводам – 27,9 %.

Особенности промышленного производства нефтяных коксов:

1 На НПЗ отмечается утяжеление сырья коксования. Модернизация вакуумных блоков на установках АВТ обусловила накопление в балансе тяжелых гудронов с высокой плотностью и коксуемостью.

2 Появился рынок сбыта продукции вторичных каталитических процессов (отходов масляного и топливного производства) – экстрактов селективной очистки, тяжелых газойлей. Они не подвергаются термическому крекингу для получения на их основе более низкосернистого крекинг-остатка – желательной добавки к сырью процесса замедленного коксования.

Сырьем коксования на заводах Новокуйбышевска и Перми являются сернистые гудроны. С 2005 г. ООО «ЛУКОЙЛ - Пермьнефтеоргсинтез» перестал вовлекать в гудрон дистиллятный крекинг-остаток. На Омском НПЗ в качестве сырья при коксовании используются гудрон, газойль каталитического крекинга и тяжелый газойль. На ООО «ЛУКОЙЛ - Волгограднефтепереработка» традиционно в качестве сырья используется смесь гудрона, асфальта, экстракта «Дуасол» и дистиллятного крекинг остатка (ДКО). На ОАО «Ангарский НХК»

коксованию подвергают смесь гудрона со смолой пиролиза, иногда в нее добавляют газойль каталитического крекинга. На ОАО «НУНПЗ» в коксование вовлекаются гудрон, асфальт, тяжелый газойль каталитического крекинга, дистиллятный и остаточный крекинг-остатки.

Таблица 1.3 – Показатели переработки сырья коксования на НПЗ России за 2004 г.

Нефтеперерабатывающие предприятия	Тип установки замедленного коксования	Объем переработки сырья, тыс.т	Объем производства кокса, тыс.т	Выход кокса от сырья, % масс
ООО«Лукойл – Волгограднефтепереработка»	21-10/300	259,3	66,7	25,7 26,5
	21-10/600 21-10/7	481,9 236,7	127,7 62,6	26,4
ООО«ЛУКОЙЛ – Пермьнефтеоргсинтез»	21-10/3М	921,4	2368	25,7
ОАО«Ангарская нефтехимическая компания»	21-10/3М	537,4	148,4	27,6
ОАО«Сибнефть-Омский НПЗ»	21-10/3М	616,1	174,3	28,3
ОАО«Ново-Уфимский НПЗ»	21-10/300	415,5	136,5	32,9
ОАО«Новокуйбышевский НПЗ»	21-10/5К	437,8	136,0	31,1
	Всего	3906,0	1089,0	27,9

В таблице 1.4 представлены усредненные годовые материальные балансы коксовых установок России. Основная задача, решаемая на НПЗ – утилизация значительных ресурсов тяжелых гудронов. При этом отмечается невысокий выход светлых дистиллятов (бензин, легкий газойль) и высокий выход тяжелого газойля, используемого чаще всего как котельное топливо.

Таблица 1.4 – Материальные балансы коксования

Продукты коксования	Нефтеперерабатывающие заводы в городах					
	Волгоград	Пермь	Ангарск	Омск	Уфа	Новокуйбышевск
Газы	10,7	8,7	12,5	8,3	8,0	11,4
Бензин	11,7	16,3	15,0	8,6	3,8	10,2
Легкий газойль	30,7	22,9	27,2	18,3	19,3	31,1
Тяжелый газойль	19,9	25,5	16,3	34,1	35,0	14,6
Кокс суммарный	26,3	25,7	26,8	28,3	32,9	31,1
Потери	0,7	0,9	2,2	2,4	1,0	1,6
Всего	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

В таблице 1.5 приведено содержание серы и ванадия в нефтяных коксах различных производителей. Наименьшее содержание серы – 1,45...1,50 %. Из общего баланса производимого кокса около половины с серой менее 1,50 %. Отечественного производства нефтяных коксов с серой до 1,0% не существует.

Таблица 1.5 – Показатели качества нефтяных коксов, произведенных в России

Предприятие	Массовая доля, %	
	серы	ванадия
ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»	1,47...1,48	0,015
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермьнефтеоргсинтез»	2,60...2,70	до 0,025
ОАО «Ангарская нефтехимическая компания»	1,45...1,50	0,015
ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ»	1,45...1,50	0,015
ОАО «Ново-Уфимский НПЗ»	2,00...2,50	до 0,030
ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»	2,80	до 0,040

Низкосернистый кокс имеет также пониженное содержание ванадия, используется в алюминиевой промышленности, лишь небольшая часть вовлекается в электродное производство как «подшихтовка» к малосернистым коксам, например, пековым. Основная масса кокса содержит от 2,0 до 2,8 % серы и непригодна для электродной и малопригодна для алюминиевой промышленности.

Перспективные технические решения для создания отечественных производств электродных коксов, разработаны в ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ». Они предусматривают подготовку малосернистого сырья коксования за счет вовлечения остатков процессов нефтехимии и альтернативных источников сырья; строительство новой крупнотоннажной установки замедленного коксования на Комсомольском НПЗ; организацию коксового производства на малотоннажных коксовых установках из прямогонных мазутов малосернистых нефтей.

Специалистами Института проведено пилотное коксование смесей смолы пиролиза этиленового производства и дистиллятного крекинг-остатка (ДКО). В результате подбора состава сырья определены пределы изменения качества получаемых коксов (таблица 1.6), найдены условия получения качественного игольчатого кокса.

Таблица 1.6 – Состав сырья и качество получаемых коксов

Показатели	Смесь малосернистого ДКО и смолы		
	Смесь сернистого ДКО и смолы		
	1 образец	2 образец	3 образец
Выход летучих веществ, %	4,6	4,1	3,9
Содержание серы, %	0,32	0,34	0,43
Действительная плотность, кг/м ³	2130	2120	2116
Микроструктура, баллы	5,4	5,3	5,1
Выход кокса на сырьевую смесь, % (масс.)	29,5	29,6	31,0

1.4 Требования к качеству кокса для графитированных электродов

1.4.1 Массовая доля серы и обессеривание нефтяных коксов

Одним из основных требований к качеству коксов для графитированных электродов является массовая доля серы. Сера в малозольных нефтяных коксах является в основном (на 98 %) [9] органической, связанной с углеродной матрицей. Сера, связанная с минеральными примесями, представлена сульфидами металлов в виде тиосульфидов, в высокосернистых коксах – элементная. Предполагается, что основная часть серы находится в боковых функциональных группах и тиофеновом кольце [4]; допускается расположение серы в виде цепочечных структур между полимеризованными сетками ароматических колец. Сернистые соединения коксов могут делиться на циклически связанную серу, типа тиофенов, гидротиофенов и их гомологов, и рециклически связанную серу, типа органических сульфидов или тиоэфиров, дисульфидов, бистиоэфиров, меркаптанов и др. Циклически связанная сера устойчива, циклически несвязанная сера активно вступает во многие реакции. Предполагают наличие трех основных форм связи серы с углеродом кокса: расположение серы между слоями ароматических колец; в соединениях с ароматическими кольцами; в боковых цепях.

По мнению [10], деструкция органических соединений серы в нефтяных коксах происходит в широком диапазоне температур, начиная от 500...600°C. Согласно [11], наличие характерных температур интенсивного удаления серы и различие в формах выделяющихся сернистых соединений (H_2S , CS , и др.) свидетельствует о существовании в коксе нескольких групп сераорганических соединений, отличающихся термостойкостью. Полагают, что до 900...1000°C с максимумом при 550°C разлагаются соединения типа дисульфидов циклического строения и сульфонов, при 500...1150°C с максимумом при 700°C разлагается радикальная сера боковых цепей ароматических колец. Сернистые соединения, разлагающиеся выше 1150°C, считаются входящими в состав колец.

Представления исследователей о природе сернистых соединений нефтяных коксов по экспериментальным данным выделения серы в области удаления

летучих веществ при температурах до 900...1000°C необоснованны. Эта область температур характеризует удаление только летучих веществ кокса с имеющимися в их составе сернистыми соединениями. Экспериментально определяемые при этом сернистые соединения – продукты разложения находящихся в летучих сернистых соединений. Об этом свидетельствует отсутствие изменений в содержании серы в коксах сыром и прокаленном до 1100°C. Сера из кокса до этой температуры практически не выделяется, находится в углеродной матрице, и только эту серу можно считать серой, содержащейся в углеродной матрице кокса.

На основании опытов по сульфуризации коксов сероводородом сделан вывод [10], что выделяющиеся сернистые соединения, в основном сероводород, взаимодействуют с углеродной матрицей кокса и образуют более стойкие вторичные соединения серы. Это согласуется с имеющимися представлениями о закономерности обессеривания коксов при 700...750°C с применением твердых реагентов, являющихся акцепторами сероводорода. Относительно характера связи вторичных соединений серы с углеродными веществами нет единого мнения. Ряд исследователей указывает на связь серы с углеродом в виде устойчивых соединений типа моно- и дисульфидов и, по аналогии с кислородом, в виде соединений в соответствии с валентностью ненасыщенного атома углерода [12].

Энергии разрыва связей в сернистых углеводородных соединениях (меркаптаны, дисульфидах) сопоставимы с энергией разрыва C–C связей в алканах. Энергии связей углерода с азотом и кислородом имеют близкие значения с энергиями связей углерода с серой, что согласуется с выраженной аналогией в поведении сернистых и азотистых соединений при термообработке коксов:

Связь	Энергия разрыва, Кдж/моль
CH ₃ – SH	293
C ₂ H ₅ CH ₂ – SH	289
C ₆ H ₅ – SH	222
CH ₃ – SCH ₃	301
C ₂ H ₅ – SC ₂ H ₅	289
CH ₃ S – SCH ₃	293
C ₂ H ₅ S – SC ₂ H ₅	293
n C – C (олефины)	167
C – S	272
C – N	335

Описанные представления о сернистых соединениях в нефтяных коксах не всегда подтверждены экспериментально, а базируются на косвенных данных. К прямым определениям сернистых соединений, переходящих в состав сернистых нефтяных коксов из сырья коксования, относятся эксперименты М.М. Ахметова и И.Р. Хайрудинова с использованием радиоактивных индикаторов [13,14]. Радиохимические исследования позволяют получить информацию о превращениях модельных соединений в реальных условиях ведения процесса, поскольку индикаторные количества радиоактивного соединения, вводимого в исходное сырье, не меняют его состава, не влияют на процесс коксования. При введении изотопной метки в различные фрагменты модельного соединения появляется возможность проследить деструктивные превращения всего соединения, включая углеродную часть. Определение местоположения изотопной метки в конечных продуктах дает прямую информацию о происходящих химических процессах. Использованы модельные меченые соединения: фенилдибензтиофены (ФДБТ), содержащие изотопные метки радиосеры – S^{35} (ФДБТ-1) и радиоуглерода – C^{14} в фенильной группе и дибензтиофеновом кольце одновременно (ФДБТ-2). Модельные радиоактивные соединения вводили в виде добавок (1...2 %) в гудрон западно-сибирской нефти. Навеску гудрона (12–16 г) помещали в микрокуб, обогреваемый малоинерционной печью [15], которая позволяет с точностью $\pm 4^\circ C$ поддерживать изотермический режим процесса, исключает «обратную» дефлегмацию образующихся при карбонизации дистиллятов. Температура $420^\circ C$, продолжительность опытов от 0,25 до 4 ч. По окончании опытов в продуктах карбонизации определяли радиоактивность.

Опытами с ФДБТ-1 и ФДБТ-2 показано, что тиофеновое кольцо более устойчиво, чем сульфиды, и большей частью участвует в процессах уплотнения. Высокая устойчивость полициклических тиофенов позволяет предполагать переход серы в нефтяной кокс, полученный при термолизе нефтяных сернистых остатков, преимущественно в виде полициклических тиофеновых структур. Для исследования устойчивости тиофеновых соединений в коксе при высоких

температурах проведена серия экспериментов по термообработке полученного из гудрона кокса, содержащего ФДБТ-1 и ФДБТ-2, при температурах от 700 до 2000°C. Термообработку проводили в печи Таммана в течение 1 ч. со скоростью подъема температуры 20°C/мин. Из рисунка 1.1 видно, что до 1300°C почти не меняется удельная радиоактивность нефтяных коксов. При более высоких температурах кокс из сырья, содержащего ФДБТ-1, резко теряет радиоактивность, в коксе из сырья с ФДБТ-2, она снижается незначительно. Кривая изменения радиоактивности кокса из сырья, содержащего ФДБТ-1 с радиоактивной серой, показывает изменение содержания серы в коксе. Следовательно, сера из кокса при термообессеривании удаляется вследствие расщепления тиофенового кольца с выделением серы. Удаление серы в виде сераорганических соединений или их фрагментов с радиоактивным углеродом, как показывают опыты с ФДБТ-2, незначительно. Некоторое снижение радиоактивности, очевидно, вызвано выделением радиоактивного углерода в следовых количествах сероуглерода.

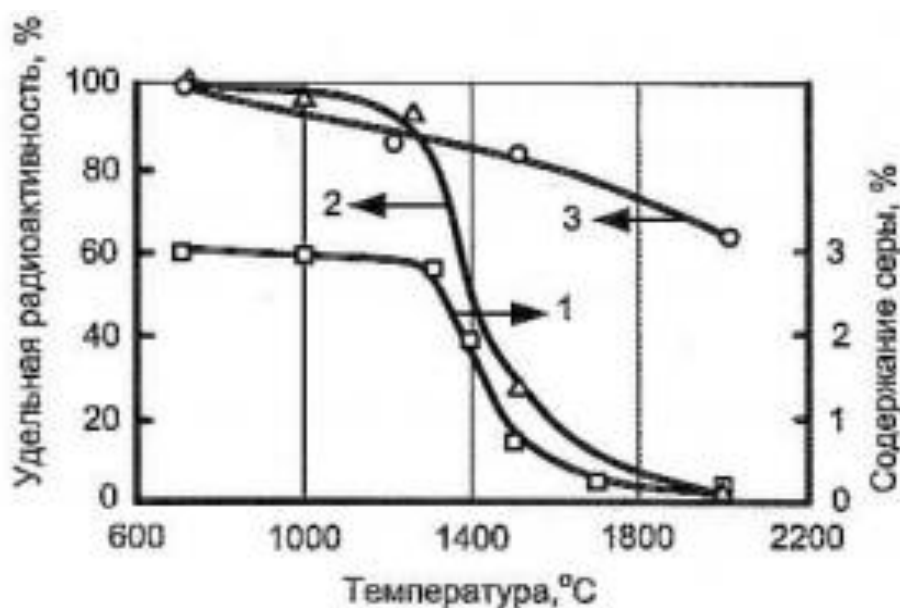


Рисунок 1.1 – Изменение содержание серы (1) и удельной радиоактивности меченных ФДБТ-1 (2) и ФДБТ-2 (3) коксов от температуры термообработки

Исследованиями с применением радиоактивных модельных соединений показано, что сера в нефтяных коксах имеет тиофеновую природу. Удаление

серы, скорее всего, происходит в атомарном виде, удаление серы в виде сероорганических соединений или их фрагментов маловероятно.

М.М. Ахметов с В.П. Запориным [16] исследовали закономерности карбонизации сернистого сырья с детализацией динамики изменения содержания серы в групповых компонентах, включая карбены, карбоиды и кокс, природы сырья коксования и степени его ароматизованности. Из практики работы установок коксования и данным исследователей [17...19] известно, что при коксовании вторичных остатков, в частности дистиллятных крекинг-остатков (КО), получается кокс с содержанием серы (S_k) меньшим, чем в исходном сырье (S_c). То есть отношение $S_k: S_c < 1$, тогда как для большей части прямогонных остатков это отношение больше единицы. Это объясняется разной природой сераорганических соединений в сырье различного происхождения, в частности их термической стабильностью, химической структурой углеводородной части и другими факторами.

По мнению [8], получение кокса с различным содержанием серы обусловлено неравномерным распределением соединений серы по компонентам нефтяных остатков и различной реакционной способностью компонентов в процессе карбоидообразования

1.4.2. Вспучивание регулярных сернистых и игольчатых коксов

Сера нефтяных остатков способствует ускорению внутри- и межмолекулярной конденсации, оказывает "сшивающее" действие, затрудняя взаимную ориентацию молекул и упорядочение структуры [20,21]. Интервал интенсивного удаления серы из сернистых коксов 1400–2000°C [22]. Глубина обессеривания растет с повышением исходной серы, температуры обработки, изотермической выдержки и уменьшением размеров частиц кокса. Выдержка при 1400°C выравнивает остаточную серу в коксах из одного сырья с различной исходной серой [23]. Выше 1700°C в сернистом коксе серы осталось меньше, чем в малосернистом.

Удаление серы сопровождается необратимым ростом объемно-линейных размеров, пористости, трещиноватости, особенно, открытых пор диаметром 0,1–0,015 мкм; закрытой пористости более чем в 2 раза [24]. В зарубежной литературе процесс называют "puffing" или "sulphurpuffing", как результат внутреннего давления от спонтанного сброса серосодержащих газов.

Вспучивание – функция также и микроструктуры коксов [22, 25, 26]. Твердые углероды с высокой степенью поперечной связи между кристаллитами, более устойчивы к деформации, чем мягкие графитирующиеся. При одинаковой сере регулярные коксы с серой до 0,6% не вспучивают, игольчатые коксы (ИК) испытывают значительное расширение [27-33], а изотропные – усадку [34]. Вспучивание ИК называют [27,32] аномальным. Показано, что:

1400...1800°C – интервал вспучивания рядовых коксов с S более 0,8 %;

1200...2000 – игольчатых, независимо от серы [22,26,35,36].

Вспучиваемость коксов возрастает с повышением: концентрации серы [22,26,36-38]; анизотропии [22,27,28,31,39,40]; скорости нагрева [25,38]; влияние скорости увеличивается с повышением серы [41,42]. При повторном нагреве кокса с исходной серой 4,9% вспучивание не выявлено [22]; с серой 1,7 и 3,0 % [35] – происходит сдвиг в область более 2000°C, после третьего нагрева вспучиваемость отсутствует.

Letizia [27] показал: при одинаковой сере объемное расширение ИК из каменноугольного сырья выше, чем нефтяного, видимо, из-за текстурных различий [31]. Слои анизотропных фрагментов пекового ИК толще, чем нефтяного. Энергия связи C–S одинаковая (164 эВ). Следовательно, к повышенному вспучиванию приводит эвакуация серы из относительно "толстых" и твердых слоев. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено [43], что в ИК до 1800°C происходит растрескивание чешуек: в пековых – трещины длиной более 20 мкм; нефтяных – до 2 мкм.

Другая точка зрения [29], что источник вспучивания пековых ИК – высокое содержание азота (в 2,5–5 раз больше, чем в нефтяных ИК). О взаимосвязи

удаления гетероэлементов и вспучиваемости ИК разной природы в литературе единого мнения нет. Kakuta [30] выявил, что в нефтяных коксах содержание серы и азота падает в интервале 1600...2000 °С; азота [27,33] – 1200...1400°С. По их мнению, при 1600°С азотом, в сравнении с серой, можно пренебречь: аномальное вспучивание не связано с азотом. По [27], вспучивание пековых ИК обусловлено изменениями структуры.

Показано, что давление газов [45] способствует преобразованию структуры ИК из свернутой в параллельную, и вызывает вспучивание, но его недостаточно для изотропных коксов. Подчеркивают [4,44,46], что температура завершения выхода гетероэлементов – начальная температура трехмерного упорядочения углеродных материалов.

1.5 Технология производства пекового кокса

1.5.1 Действующая промышленная технология получения пекового кокса

Производство пекового кокса осуществляется в специальных пекококсовых цехах или отделениях, включает следующие операции:

- подготовка исходного среднетемпературного пека (СТП) к коксованию обычно путем термоокислительной обработки совместно с пековой смолой и тяжелыми пековыми дистиллатами;

- коксование полученного высокотемпературного пека;

- конденсация и охлаждение парогазовых продуктов термоокислительной обработки и коксования пека;

- прокалка искового кокса (в цехах с установками сухого тушения пекового кокса).

В качестве сырья для пекового кокса используют высокотемпературный пек (ВТП) с температурой размягчения не менее 145°С и выходом летучих веществ не более 51 %. ВТП получают термоокислительной обработкой СТП. СТП получают обычным фракционированием смолы, имеет температуру размягчения 65...75 °С, выход летучих веществ не более 63 %. При окислении протекает окислительная

поликонденсация компонентов пека, в ходе которой γ -фракция переходит в β -фракцию, а β -фракция – в α -фракцию. Часть низкокипящих компонентов пека перегоняется в токе отработанного воздуха. При охлаждении последнего они конденсируются, образуя пековые дистиллаты.

Соотношение компонентов в смеси, направляемой на окисление, на большинстве предприятий составляет (%) пек : пековая смола : тяжелые пековые дистиллаты = 70...75 : 20...25 : 5...10.

Смесь нагревают в трубчатой печи до конечной температуры 330...370 °С. На некоторых предприятиях такой подогрев осуществляют в две ступени. После нагрева на первой ступени до 140...170 °С в специальном испарителе смесь освобождают от паров воды и легких фракций.

После трубчатой печи сырье поступает в батарею последовательно размещенных кубов-реакторов. Последние представляют собой пустотелые вертикальные аппараты, в нижнюю часть которых через распределитель подается воздух или воздух, обогащенный кислородом. Пек из нижней части реактора за счет избыточного давления в аппарате по переточным трубам передавливается в последующие кубы-реакторы или в приемную пековую емкость. Парогазовая смесь из кубов-реакторов проходит отбойные колонны, охлаждается в конденсаторах до 80...50 °С, очищается в абсорбере и на ряде заводов окончательно очищается от паров полициклических ароматических углеводородов на установке каталитического дожигания.

Температура жидкого пека в кубах-реакторах должна быть не ниже, соответственно, в первом – 320 °С и последнем 360°С. Удельный расход воздуха около 160 м³/г смеси, корректируется с учетом того, чтобы в отработанном воздухе должно быть не более 3 % кислорода. Избыточное давление в кубах-реакторах не превышает 10 кПа (1000 мм вод.ст.)

При коксовании пека образуется 64...67 % пекового кокса, 23...28 % смолы и 7...8 % газа. Большой выход летучих продуктов и низкая газопроницаемость пека вызывают его интенсивное вспучивание. Кладка пекококсовых печей работает в

жестких условиях. Жидкий пек проникает в неплотности кладки и быстро науглероживает огнеупоры. При загрузке за счет интенсивного снятия тепла резко снижается температура стенок камеры коксования. Интенсивная поликонденсация составляющих пековую смолу полициклических ароматических углеводородов в подсводовом пространстве и у стенок приводит к отложению на стенках и своде больших количеств графита. Этот процесс усиливается из-за большой усадки кокса и соответствующего увеличения объема подсводового пространства.

1.5.2 Способы получения пекового кокса с введением твердой фазы

Пековый кокс – сырье для производства электродной продукции. Известен способ получения пекового электродного кокса при температуре 1000...1100 °С из высокотемпературного пека (ВТП) с температурой размягчения 135...150 °С без введения наполнителей [47]. Выход кокса составляет 65–69 %. В свою очередь, высокотемпературный пек – продукт термообработки среднетемпературного пека (СТП). При этом выход ВТП из СТП составляет 84,6–88,6%, то есть выход собственно кокса из 1 т СТП по данной технологии составляет 550...610 кг/т. Кроме того, известный способ предполагает дополнительную технологическую операцию получения высокотемпературного пека; температуру коксования 1000...1100°С.

Известен способ получения пекового кокса с введением порошковых наполнителей (пекового кокса, древесного кокса, естественного графита) в количестве 20...90% [48]. Суммарный выход кокса находится в пределах 49,5...67,4%. При введении порошковых наполнителей в количестве 20–30 % выход кокса составляет 49,5...55,9 %, что в пересчете на 1 т исходного пека составляет 619–798 кг/т. Максимальная температура коксования 750°С. Авторами отмечено, что пековый кокс на поверхности порошка графита получен менее прочный.

Известен способ производства «сырого» пекового кокса и изотропного углеродистого материала высокой плотности. В качестве сырья используют

каменноугольный пек, подвергнутый фильтрованию или центрифугированию с целью удаления веществ нерастворимых в хинолине, до остаточного содержания не более 0,1 %. Подготовленный таким образом пек замешивают с тонкоизмельченным углеродистым порошком (например, графитом) или сажей при расходе не более 10 мас.ч., и 100 мас.ч., пека. Смесь подвергают замедленному коксованию при температуре 420...500°C, получают сырой пековый кокс с выходом летучих веществ 5...25 %. Данный способ требует специальной дополнительной операции рафинирования пека от хинолиннерастворимых веществ. Среднетемпературный каменноугольный пек содержит до 12% веществ нерастворимых в хинолине [34]. То есть рафинирование до 0,1% сопровождается общей потерей массы до 11,9%, которые не могут быть компенсированы введением 10% добавок твердых углеродсодержащих графита или сажи. Далее потери при коксовании рафинированного пека согласно данным, приведенным в работе [48] на 20,5% больше, чем нерафинированного. В пересчете на 1 т исходного СТП выход сырого пекового кокса составит 396 кг/т.

С целью повышения выхода пекового кокса с одновременной утилизацией углеродсодержащих пылевых отходов, предложен способ получения пекового кокса, включающий смешивание среднетемпературного каменноугольного пека с углеродсодержащим тонкоизмельченным компонентом и последующим коксованием при температуре до 500 °С. В качестве тонкоизмельченного компонента используют углеродсодержащие графитированные или обожженные пылевые отходы электродного производства при следующем соотношении, мас. %:

углеродсодержащие отходы	10,1–30
каменноугольный пек	остальное

Характеристика среднетемпературного каменноугольного пека представлена в таблице 1.7. Углеродсодержащие пылевые отходы (УПО) – пыли, уловленные электрофильтрами при механической обработке графитированной, и электрофильтровые пыли механической обработки обожженной угольной

продукции, изготовленной на основе термоантрацита, в таблице 1.8 представлены показатели качества.

Таблица 1.7 – Характеристика каменноугольного пека

Наименование показателя	Значения показателя
Температура размягчения, °С	63-73
Выход летучих веществ, %	53-63
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине, %	1-12
Зольность, %	0,1-0,3

Таблица 1.8 – Характеристика проб углеродсодержащей электрофильную пыль

Пробы ЭФ пыли	Зольность, %	$D_{\text{ц}}$, г/см ³	S, мас. %	Массовая доля частиц менее 0,071 мм, %
графитированной	0,2-1,2	2,18-2,22	0,03-0,35	0,1-100
угольной	0,5-2,0	1,70-1,95	0,30-0,55	0,1-100

Повышение выхода пекового электродного кокса и одновременно утилизация УПО достигаются комбинированием сырья коксования и ведением процесса в соответствующих условиях. Процесс начинают смешением среднетемпературного каменноугольного пека с температурой размягчения 65...73°С, взамен высокотемпературного с температурой размягчения 135...150°С, используемого в технологии получения пекового кокса и УПО при массовом соотношении СТП:УПО 70,0...89,9:10,1...30 %. Затем смесь коксуют при температуре 500±10°С, получают сырой пековый кокс с выходом летучих веществ 7,9...14,5 %. Общий выход сырого пекового кокса на 1 тонну исходного пека составляет 770...1060 кг/т, против 680...750 т/т [47], одновременно утилизируется 0,110...0,428 т/т УПО.

Повышенный выход сырого пекового кокса при коксовании среднетемпературного пека с введением пылевых частиц объясняется тем, что пылевые частички, с одной стороны, служат локальными центрами коксообразования, с другой стороны, среднетемпературный пек, как менее вязкая

среда, чем высокотемпературный пек, в меньшей степени препятствует прохождению коксогенов на поверхность пылевых частичек.

Кроме того, углеродсодержащие пылевые частицы имеют более высокую теплопроводность, чем каменноугольный пек. Поэтому они выполняют роль обогревающей подложки, способствующей коксованию пека изнутри системы. При этом теплопроводность графита больше, чем у обожженного материала, вследствие этого происходит некоторый «перегрев», способствующий разложению пека и незначительному снижению выхода кокса, но при этом полученный кокс характеризуется более низким выходом летучих веществ, чем при использовании обожженных пылей.

При введении пылей в пределах (10,1–30,0 %) выход кокса собственно из пека колеблется в пределах 61...63 %. Увеличение пыли более 30 % снижает этот показатель до 56...58 %, не способствует получению кускового кокса. То есть с увеличением количества пылевого наполнителя снижается толщина пекового слоя, возрастает скорость разложения до значений, превосходящих скорость процессов коксообразования. Введение пыли меньше 10,1 % приводит к недостаточной утилизации УПО электродных производств.

Содержание компонентов в пределах 10,1...30,0 % обеспечивает достижение необходимого технического результата. При использовании пыли с более высокими содержанием серы и зольности не гарантируется получение электродного кокса, соответствующего требованиям по сере (не более 1,0% для изготовления графитированной продукции; не более 1,5 % –для изготовления анодов, применяемых для получения алюминия путем электролиза криолит-глиноземных расплавов). Характеристика компонентов, режима коксования и выход пекового кокса представлены в таблице 1.9.

Пековый кокс, полученный по данному способу, по качеству малозольный, малосернистый с выходом летучих веществ на уровне нефтяных коксов замедленного коксования, может быть использован в качестве сырья для

графитированной продукции по следующей технологической схеме: прокалка → дробление → классификация → дозирование → прессование.[47]

Таблица 1.9 – Качество электродных коксов

Кокс	Зольность, %	Сера, %	Выход летучих веществ, %
Нормы, не более			
марка КПЭ-1	0,30	0,30	0,8**
КПЭ-2	0,30	0,70	0,8
КПЭ-3	0,50	0,70	0,8
марка КЗ*	0,60	1,00	9,0
Пример 1г	0,26	0,68	9,0/0,4**
Пример 2у	0,50	0,31	14,5/0,4
Пример 3г	0,27	0,10	9,8/0,3
Пример 4у	0,51	0,30	13,5/0,3
Пример 5г	0,16	0,20	7,9/0,5
Пример 6у	0,15	0,23	8,4/0,5
Прототип			5-25/0,5
Примечания.			
*КЗ - кокс замедленного коксования (490-500°С)			
**Выход летучих веществ после коксования при 1000°С; в числителе выход летучих веществ из сырого кокса (500±10°С), в знаменателе - из прокаленного.			

Вывод по разделу один

Таким образом, на основе технологии получения пековых коксов с введением углеродных пылевых наполнителей предполагается возможным получение малосернистого кокса с серой не более 1,0 % с использованием в качестве пылевых фракций нефтяных коксов с более высокой серой.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объект исследования – опытные пековые коксы, изготовленные из среднетемпературного пека ГОСТ 10200-83 (табл. 2.1) с введением порошков сырого нефтяного кокса и без добавок; сырые и прокаленные нефтяные коксы с разным содержанием серы (таблица 2.2).

Таблица 2.1 – Характеристика каменноугольного пека

Наименование показателя	Норма для марки А	Эксперимент данные
Температура размягчения, °С	65-70	67-68
Массовая доля веществ, %:		
–нерастворимых в толуоле (α -фракция)	24...28	25
– нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция),%	не более 7	7
Выход летучих веществ, %	59-63	60
Зольность, %	не более 0,3	0,25

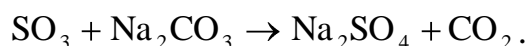
Таблица 2.2 – Массовая доля серы в промышленных коксах

Промышленные коксы		Массовая доля серы, %	
Производитель	Кокс, марка	норма	Опытные данные
Мечел-Кокс	Пековый, КПЭ-1	не более 0,3	0,26
Ангарск-нефтеоргсинтез	Нефтяной, сырой КЗА	не более 1,5	1.28
Херсонский НПЗ	Нефтяной, сырой КНС	не более 2,5	2,25

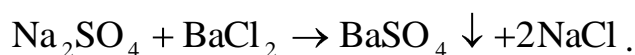
2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика определения серы в коксах по методу Эшка

Для точного определения общего содержания серы использовали весовой метод, который включает разложение навески исследуемого материала путем спекания со «смесью Эшка». Смесь Эшка состоит из одной части безводной соды Na_2CO_3 и двух частей оксида магния MgO . При постепенном повышении температуры все соединения серы окисляются до сернистого ангидрида SO_3 , который реагирует с углекислым натрием (и окисью магния), образуя сульфаты, растворимые в воде:



После обработки водой сера в виде растворимых сульфатов переходит в раствор, где ее осаждают хлористым барием:



Приборы и реактивы

- 1 Смесь Эшка.
- 2 Соляная кислота концентрированная.
- 3 Индикатор метилоранж 1%-ный водный раствор.
- 4 Барий хлористый, 5%-ный водный раствор.
- 5 Пикриновая кислота, 0,5%-ный водный раствор.
- 6 Серебро азотнокислое, 1%-ный водный раствор.
- 7 Тигли фарфоровые, стаканы химические емкостью 300 мл, химические воронки, фильтры («синяя лента»).

Весы аналитические точностью до 0,0002 г, водяная баня, электроплитка, муфельная печь, дающая температуру до 900° С.

Ход работы. Навеску исследуемого материала аналитической пробы 1 г поместили в предварительно взвешенный фарфоровый тигель, снова взвесили на аналитических весах точностью до 0,0002 г. Затем добавили в тигель 2 г тонкого порошка смеси Эшка, тщательно перемешали стеклянной палочкой. Содержимое тигля сверху покрыли еще 1 г смеси Эшка.

Тигель поместили в холодную муфельную печь, которую в течение 2,0...2,5 часов нагрели до 850° С, выдержали при этой температуре 1,5 часа. О полноте сгорания пробы судили по изменению окраски пробы в розоватую.

После охлаждения содержимое тигля перемешали стеклянной палочкой и перенесли в стакан емкостью 400 мл. Налили в стакан 150 мл горячей дистиллированной воды, стенки тигля тщательно обмыли горячей водой, сливая промывную воду в тот же стакан.

После отстаивания прозрачный раствор отфильтровали, собирая фильтрат в стакан емкостью 400 мл. Осадок в стакане 4 раза промыли горячей водой, перенесли на фильтр и тщательно его промыли струей воды из промывалки. К полученному раствору прибавили 2–3 капли раствора метилоранжа и осторожно нейтрализовали концентрированной соляной кислотой, чтобы не допустить потерь раствора при бурном выделении CO_2 . Окончание нейтрализации – переход окраски индикатора из желтой в розовую.

Затем на каждые 100 мл раствора ввели по 1 мл концентрированной соляной кислоты, нагрели до кипения, прилили 10 мл нагретого до кипения 5%-го раствора хлористого бария и прокипятили еще несколько минут. Раствор с полученным осадком поместили на 2 часа в кипящую водяную баню. Затем в раствор добавили 2...3 мл 0,5 %-го раствора пикриновой кислоты для ускорения выпадения осадка сульфата бария и роста кристаллов. Перемешали, охладили. Осадок фильтровали через плотный беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промыв осадок горячей водой в стакане методом декантации. Частицы осадка, оставшиеся на стенках стакана, собрали кусочками беззольного фильтра «синяя лента» с помощью стеклянной палочки и присоединили к

основному фильтру. Затем промыли осадок на фильтре горячей водой до отсутствия в промывных водах реакции на ион хлора (к подкисленному азотной кислотой фильтрату добавили несколько капель нитрата серебра; отсутствие осадка или плотной мути указывает на отсутствие хлоридов). Допускается наличие легкой мути. Фильтр с осадком поместили во взвешенный на аналитических весах с точностью до 0,0001 тигель, слегка уплотнили, надавливая пальцем. Высушили фильтр на электроплитке, осторожно обуглили и озолили, не давая ему воспламениться.

После озоления фильтра тигель с осадком прокаливали в муфельной печи при температуре 850° С в течении 20 минут. После чего охладили тигель на воздухе 5 минут и в эксикаторе до комнатной температуры. Затем тигель с осадком взвесили на аналитических весах.

Так как реактивы, применяющиеся при определении, могут содержать некоторые количества сульфатов или других соединений серы, в результате определения вносят поправку. Для этого провели два контрольных опыта, в которых воспроизвели во всех деталях ход анализа со всеми реактивами, но без навески исследуемого материала. Среднее из двух полученных результатов (в граммах) принимают как искомую поправку. Поправка на содержание серы в применяемых реактивах не должна превышать 0,005 г.

Общее содержание серы в пробе вычисляют по формуле:

$$S_{об} = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,1373 \cdot 100}{H},$$

где $S_{об}$ – общее содержание серы в аналитической пробе, в %;

V_1 – вес тигля с осадком $BaSO_4$, в г;

V – вес пустого тигля, в г;

0,1373 – коэффициент пересчета веса $BaSO_4$ на серу;

H – навеска, в г.

2.2.2 Определение температуры размягчения каменноугольного пека

Сущность метода – определение температуры, при которой пек переходит в вязкотекучее состояние и деформируется под действием определений нагрузки.

Приборы и материалы. На рисунке 2.1 представлен прибор «кольцо и стержень», состоящий из полированных стальных колец 1, стальных полированных стержней 2 массой 45 г; на каждом стержне, на расстоянии 10 мм от нижней части имеется отметка, указывающая предельное погружение стержня; корпуса подставки для двух колец, состоящей из четырех горизонтальных полок, закрепленных тремя стержнями (стойки корпуса) 4, вторая и третья полки имеют по два отверстия для колец и одно – для термометра; металлической ванны с дистиллированной водой 3. На рисунке 2.2 представлено устройство для запрессовки пека в кольцо, состоящее из поршня, направляющей втулки, кольца, пробки (рисунок 2.2). Кроме того,

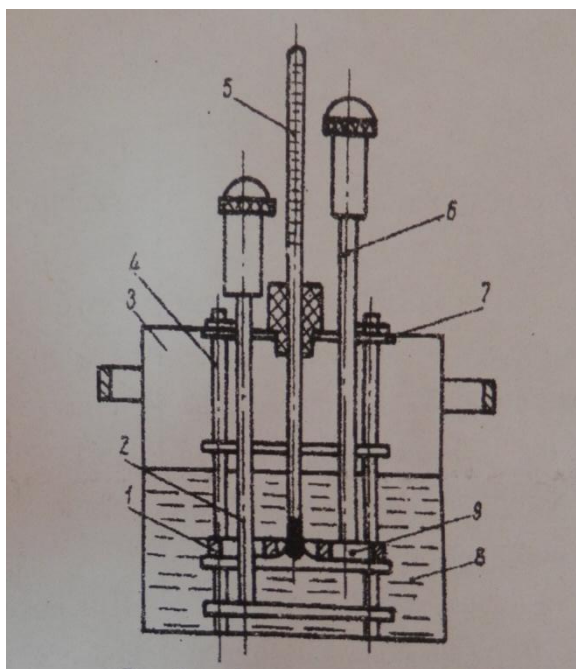


Рисунок 2.1– Прибор для определения температуры размягчения:

1 - стальное кольцо; 2 - стальной стержень; 3 - металлическая ванна; 4 - стойка корпуса; 5 - термометр; 6-отметка на стержне; 7 - полка корпуса; 8 - дистиллированная вода; 9 - каменноугольный пек

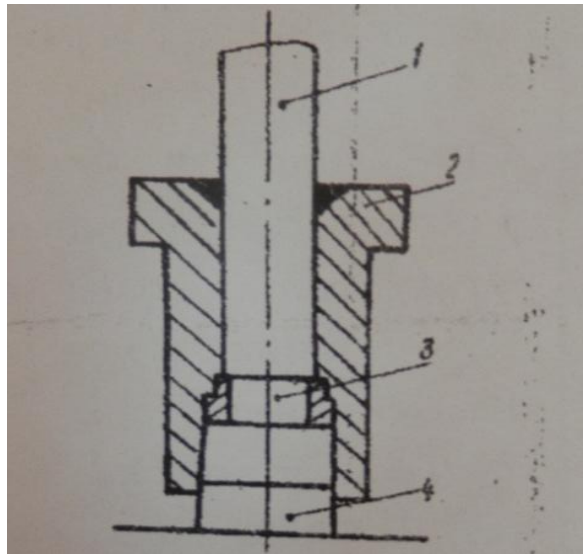


Рисунок 2.2 – Устройство для запрессовки пека в кольцо:

1 – поршень; 2 – направляющая втулка; 3 – кольцо; 4- пробка.

необходимы: пресс гидравлический лабораторный, обеспечивающий давление 50 кг/см² снабженный манометром; термометры ртутные лабораторные на 100 °С для пека с температурой размягчения до 90 °С и на 200°С для пека с температурой размягчения выше 90°С с ценой деления 0,1°С; электрическая плита, обеспечивающая требуемую скорость подъема температуры, сушильный шкаф с терморегулятором, противни, а также глицерин технический, обезвоженный и вода дистиллированная.

Перед испытанием пробу измельчают до размеров частиц менее 3 мм. Пробу пека тщательно перемешивают шпателем и из разных мест берут для навески массой 1,6 г. каждая с погрешностью не более 0,01 г.

Навеску пека запрессовывают в кольцо прибора «кольцо и стержень». Для этого кольцо помещают на пробку для запрессовки пека и устанавливают направляющую втулку. Во втулку высыпают пек, вставляют поршень и устройство для запрессовки пека и устанавливают направляющую втулку. Во втулку высыпают пек, вставляют поршень и устройство для запрессовки

помещают на поршень гидравлического пресса, после этого запрессовывают навеску пека в кольцо при конечном давлении 50 кг/см^2 .

Проведение испытания

Кольцо с пеком устанавливают в отверстие, третьей сверху полки корпуса прибора «кольцо и стержень». На каждое кольцо по центру поверхности пека опускают стержень. Через среднее отверстие верхней полки вставляют термометр так, чтобы нижняя точка ртутного резервуара была на одном уровне с нижней поверхностью пека в кольцах.

В ванну прибора наливают дистиллированную воду при испытании пека с температурой до 90°C или глицерин при испытании пека с температурой размягчения выше 90°C . Жидкость в ванне нагревают соответственно на 30°C или 50°C ниже ожидаемой температуры размягчения пека. В нагреваемую жидкость опускают корпус прибора, подготовленного к испытанию. Жидкость в ванне продолжают нагревать с такой скоростью, чтобы температура в ванне повышалась на $5 \pm 0,5^\circ \text{C}$ в минуту.

За температуру размягчения принимают показание термометра в момент, когда стержень коснется нижней полки корпуса прибора. Отметка на стержне должна совпадать с краем верхней полки прибора.

За температуру размягчения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождение между результатами двух параллельных определений не должны превышать: 1°C – для пека с температурой размягчения до 90°C ; 2°C – выше 90°C .

2.2.3 Определение прочности опытных коксов

Для проведения испытания применяют барабаны стальные закрытого типа. Пробу кокса рассеиваем на сите 10 мм . Фракцию размером более 10 мм ($+10$) помещаем в стальные барабаны. Барабаны закрываем крышками и включаем мотор. Частота вращения барабана 55 об/мин . Продолжительность обработки пробы в барабанах 5 мин .

После остановки барабанов собираем количественно (при помощи кисточки) продукт из каждого барабана и просеиваем его на сите 5 мм, затем вычисляют показатель выхода кокса более 5 мм (M_{+5}), характеризующий дробимость коксов, и показатель выхода кокса менее 5 мм (M_{-5}), характеризующий истираемость кокса в процентах по формулам.

$$M_{+5} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

$$M_{-5} = \frac{m_2 \cdot 100}{m},$$

где m – масса пробы, загруженной в барабан, г;

m_1 – масса кокса, оставшийся на сите диаметром 5 мм, г;

m_2 – масса кокса, прошедшая через сито, г.

Полученный результат округляют до первого десятичного знака. За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

Вывод по разделу два

В работе были использованы методики: по определению серы в коксах по методу Эшка, определение прочности коксов и определение температуры размягчения пека.

3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКОВОГО КОКСА С ВВЕДЕНИЕМ СЕРНИСТОГО НЕФТЯНОГО КОКСА

3.1 Влияние условий прокаливания на содержание серы в коксе

Исследование проводили на промышленном нефтяном ангарском коксе замедленного коксования: сыром (~500 °С), стандартно прокаленном (1300 °С) и в пробе термообработанной азотной плазмой. Из таблицы 3.1 видно, что прокаливание и обработка в плазме незначительно снижают массовую долю серы в коксе, что согласуется с данными, приведенными в работах [1,2].

Таким образом, в процессах прокаливания сернистого нефтяного кокса с серой более 1,0 % нормируемый уровень массовой доли серы в коксе для графитированных электродов (не более 1,0 %) не достигается.

Таблица 3.1 – Массовая доля серы в сыром и обработанном ангарском коксе

Условия термообработки	Массовая доля серы, %
«сырой» (500 °С)	1,28
Прокаленный (1300 °С)	1,20
термообработанный азотной плазмой	1,26

3.2 Получение пекового кокса с введением сернистых нефтяных коксов

Для получения опытного пекового кокса использовали среднетемпературный каменноугольный пек с температурой размягчения 68 °С. Твердый пек размолоти и просеяли через сито 0,16 мм. Затем в порошок пека при тщательном перемешивании вводили «сырой» нефтяной кокс, отобранный на «Ангарскнефтеоргсинтез». Размеры частиц кокса – менее 0,16 мм. Содержание ангарского кокса в пеке варьировали от 20 до 50 масс. %. Коксование проводили в лабораторной муфельной печи. Режим коксования: до 200 °С режим подъема температуры свободный; от 200 до 500 °С – скорость нагрева 10 °С в минуту. Выдержка при 500 °С 3 часа.

Из таблицы 3.2 и рисунка 3.1 видно, что выход композитного кокса возрастает пропорционально доле нефтяного кокса в исходном составе пек –нефтяной кокс. Выход кокса из пека также пропорционально возрастает. Видимо, присутствие твердофазной поверхности способствует процессам коксообразования.

Таблица 3.2 – Влияние количества добавки нефтяного кокса на выход композитного кокса и кокса из пека

Доля нефтяного кокса, %	Масса, г					Общий выход кокса		Выход кокса из пека %
	нефтяного кокса	пека	банки			г	%	
			пустой	с пекком и коксом				
				до	после			
				коксования				
0	0	50,0004	47,1862	97,1866	73,001	25,815	51,63	51,63
20	10,0003	40,0002	47,1397	97,1427	77,856	30,716	61,43	51,79
40	19,9999	30,0003	46,6943	96,6946	82,440	35,746	71,49	52,49
50	25,0001	24,9999	48,3235	98,3234	86,510	38,186	76,37	52,74

*Примечание. 1. Общий выход композитного кокса

$$W = \frac{m_k}{m_0} \cdot 100\% ,$$

где m_0 – навеска «пек+кокс», г;

m_k – масса полученного композитного кокса, г.

2. Выход кокса из пека рассчитывали по формуле:

$$W_{пк} = \frac{m_k - m_{нк}}{m_{пека}} \cdot 100\% ,$$

где m_k – масса полученного композитного кокса, г;

$m_{нк}$ – масса нефтяного кокса, г.

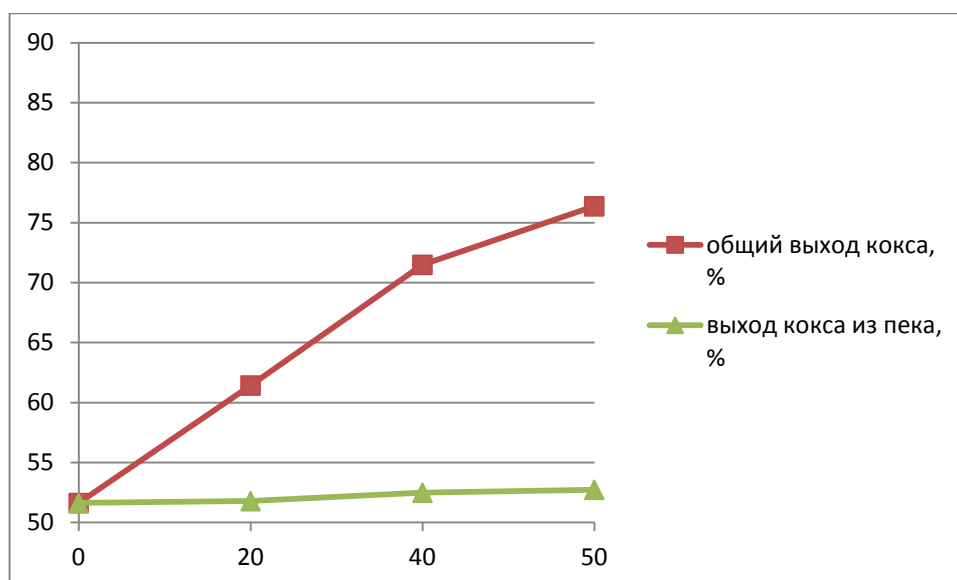


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода кокса от количества добавки нефтяного кокса:
1 – общий выход композитного кокса; 2 – выход кокса из пека

3.3 Исследование опытных композитных коксов

3.3.1 Определение гранулометрического состава опытных коксов

Гранулометрический состав — важный показатель физических свойств и структуры материала. Полученные пробы коксов рассеивали на ситах с размером ячеек 10 и 5 мм (таблица 3.3). Из таблицы 3.4 видно, что наиболее крупный композитный кокс получен при введении 50 % нефтяного кокса; при введении 20–40 % выход фракций +10 мм меньше, чем у пекового кокса без добавок, а также более высокий выход фракций – 5 мм.

Таблица 3.3 – результаты отсева опытных коксов

Доля нефтяного кокса, %	Масса, г			
	Пробы кокса	+10 мм	–10+5 мм	–5 мм
0	25,466	17,941	1,641	5,884
20	30,858	20,323	1,498	9,037
40	35,891	23,507	2,817	9,567
50	38,495	29,109	2,435	6,951

Таблица 3.4 – Гранулометрический состав опытных коксов

Доля нефтяного кокса, %	Доля фракций, %		
	+10 мм	–10+5 мм	–5 мм
0	70,45	6,44	23,11
20	65,86	4,85	29,29
40	65,50	7,85	26,65
50	75,62	6,33	18,06

3.3.2 Определение прочности опытных коксов

Прочность опытных коксов определяли на фракциях +10 мм по методике, приведенной в пункте 2.2.3. В стальных барабанах пробу обрабатывали в течение 5 мин. После остановки барабанов собрали количественно (при помощи кисточки) продукт из каждого барабана и просеяли на сите 5 мм. После испытания в барабане, вычислили выхода фракций кокса более 5 мм (M_{+5}), характеризующий прочность коксов, и показатель выхода кокса менее 5 мм (M_{-5}), характеризующий истираемость кокса в процентах по формулам.

$$M_{+5} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

$$M_{-5} = \frac{m_2 \cdot 100}{m}$$

где m – масса пробы, загруженной в барабан, г;

m_1 – масса кокса, оставшийся на сите диаметром 5 мм, г;

m_2 – масса кокса, прошедшая через сито, г.

Из таблицы 3.5 видно, что наиболее прочным, с наименьшей истираемостью получен опытный кокс с 50 % добавкой нефтяного кокса. Эти результаты близки с показателями пекового кокса без добавок. Коксы с введением 20–40 % нефтяного кокса – менее прочные с большей истираемостью, особенно при добавке 20 %.

Таблица 3.5 – Выход фракций кокса более 5 мм и менее 5 мм, характеризующие соответственно прочность и истираемость кокса в %.

Доля нефтяного кокса, %	пробы кокса	доля фракций, %		Выход фракций, %	
		+5 мм	-5 мм	M ₊₅	M ₋₅
0	17,93	95,81	4,18	95,763	4,180
20	20,3	78,47	21,53	78,395	21,505
40	23,27	89,47	10,5	88,569	10,422
50	29,06	96,15	3,85	95,984	3,847

3.3.3 Определение массовой доли серы в опытных коксах

После определения гранулометрического состава опытных коксов из фракции –5 мм высеяли фракцию –0,16 мм, на которой по методу Эшка определили содержание серы. Из таблицы 3.6 видно, что введение нефтяного кокса в пек перед коксованием приводит к увеличению серы в опытном коксе. Причем в пробах с 40 и 50 % добавки ангарского кокса массовая доля серы близка к сере в самом ангарском коксе (1,28 %).

Таблица 3.6 – Содержание серы во фракции –5 мм после определения гранулометрического состава (см. таблицу 3.4)

Доля нефтяного кокса, %	Масса тигля, г		Навеска пробы, г	Массовая доля серы %
	перед прокалкой	после прокалки		
0	25,0835	25,1553	1,0001	0,3336
20	19,4523	19,3869	0,9999	0,8903
40	24,3172	24,2389	1,0002	1,0748
50	18,5573	18,6433	1,0002	1,1805

Затем определили содержание серы в крупных фракциях опытных коксов. Взяли фракцию после барабана (+5 мм) из нее высеяли фракцию –0,16 мм. Из таблицы 3.7 видно, что массовая доля серы в крупных кусках кокса меньше 1,0 %, пропорционально возрастает с увеличением добавки ангарского кокса.

Таблица 3.7– Содержание серы во фракции –5 мм после обработки в барабане фракций + 10 мм

Доля нефтяного кокса, %	Масса тигля, г		Навеска пробы, г	Массовая доля серы %
	перед прокалкой	после прокалки		
0	18,3126	18,3369	1,0001	0,3336
20	19,4333	19,4671	1,0002	0,4639
40	21,4159	21,4546	1,0004	0,5311
50	23,5361	23,5921	1,0002	0,7687

Из сравнения данных таблиц 3.6 и 3.7 видно, что серы в мелких фракциях полученного кокса примерно вдвое больше, чем в крупных кусочках. Из чего можно заключить, что при способе твердофазного смешения пека и порошка кокса в процессе коксования произошло оседание кокса.

3.4 Разработка способа получения композитного кокса введением дисперсного наполнителя в расплав пека

Для получения опытного пекового кокса использовали среднетемпературный каменноугольный пек с температурой размягчения 68 °С. Твердый пек размолоти и просеяли через сито 0,16 мм. Затем пек расплавили и при тщательном перемешивании вводили «сырой» нефтяной кокс во фракции –0,16 мм в количестве 50 мас. %. В качестве коксов использовали ангарский и херсонский коксы с разным содержанием серы (таблица 2.2). Коксование проводили в лабораторной муфельной печи. Режим коксования: до 200 °С режим подъема

температуры свободный; от 200 до 500 °С – скорость нагрева 10 °С в минуту. Выдержка при 500 °С 3 часа.

Из таблицы 3.8 видно, что выход опытных коксов составил 59,4...60,9 %, что заметно выше, чем при твердофазном введении (52,7 %, таблица 3.2.).

Таблица 3.8 Выход композитного кокса с введением 50 % сырых коксов в пек

	Масса, г					Общий выход кокса		Выход кокса из пека
	Доля нефтяного кокса, %	нефтяного кокса	пека	банки			г	
пустой				с пеком и коксом				
				до	после			
				коксования				
50А*	25,0001	25,0002	46,4762	92,4765	86,701	40,225	80,45	60,89
50Х**	25,0003	25,0002	47,9213	97,9218	87,773	39,851	79,70	59,40

Примечание. *50А коксы с добавкой 50 % ангарского кокса;

** 50Х – херсонского кокса

Затем определили содержание серы в крупной и мелкой фракциях опытных коксов с добавлением в пек нефтяных коксов. Из таблицы 3.7 видно, что массовая доля серы в крупных кусках кокса меньше 1,0 %, но пропорционально возрастает с увеличением добавки ангарского кокса. Из таблицы 3.9 видно, что массовая доля серы в композитных коксах 50А, изготовленных введением порошка кокса в расплавленный пек, и в крупных кусках и мелкой фракции – меньше 1,0 % и практически не отличаются между собой.

В крупных кусках композитного кокса 50Х с Херсонским нефтяным коксом массовая доля серы больше чем в мелкой фракции, видимо это обусловлено недостаточным распределением порошка нефтяного кокса в вязком пековом расплаве. В среднем массовая доля серы в объеме кокса составила 1,49 %, что соответствует требованиям ГОСТ 22898-83 для малосернистых коксов (не более 1,50 %), предназначенных для алюминиевой промышленности.

Таблица 3.9 – Массовая доля серы в крупных (нижний индекс 1) и мелких (нижний индекс 2) фракциях композитного кокса с введением Ангарского (50А) и Херсонского (50Х) коксов в пек перед коксованием

Доля нефтяного кокса, %	Масса тигля, г:		Навеска пробы, г	Массовая доля серы %
	перед прокалкой	после прокалки		
0	25,0835	25,1553	1,0001	0,3336
50А ₁	18,3353	18,3950	0,9999	0,8197
50А ₂	19,4512	19,5157	1,0001	0,8855
50Х ₁	23,5667	23,6867	1,0002	1,6472
50Х ₂	20,7085	20,8059	1,0002	1,3233

Расчеты показали, что для получения композитного кокса, пригодного для производства графитированных электродов необходимо количество Херсонского кокса снизить до 30 %.

Вывод по разделу три

Опробованием способов получения малосернистого кокса армированием каменноугольного пека нефтяными сернистыми коксами показано, что:

- размеры частиц твердофазной добавки – менее 0,16 мм;
- введение добавки кокса в твердофазный пек не обеспечивает равномерного его распределения в полученном коксе;
- введение кокса в расплавленный пек приводит к образованию однородного кокса и увеличению выхода кокса до 80 %, против 60,9 % при твердофазном смешивании; 51,6 % без добавки;
- количество добавки зависит от сернистости вводимого кокса: для получения композитного кокса с серой менее 1,0 % пригодного для производства графитированных электродов следует добавить или 50 % ангарского кокса; или 30 % – херсонского.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Выполнен аналитический обзор литературных источников о состоянии производства и качества нефтяных и пековых коксов. Выявлено, что в России малосернистые нефтяные коксы с содержанием серы менее 1,0 % не производят, содержание серы в пековых коксах 0,3–0,7 %. Отечественная электродная промышленность для изготовления графитированной продукции использует импортное сырье.

В патентной литературе имеются сведения о способах формирования качества пекового кокса путем введения твердофазных добавок: нефтяных или пековых коксов, или пылевых отходов графитированных или обожженных.

2 Исследована возможность снижения серы при прокаливании нефтяного ангарского кокса с содержанием серы 1,28 %. Показано, что нормируемый уровень массовой доли серы в коксе для графитированных электродов (не более 1,0 %) не достигается.

3 Разработан и опробован способ получения малосернистого кокса армированием среднетемпературного каменноугольного пека нефтяными сернистыми коксами показано, что:

- размеры частиц твердофазной добавки – менее 0,16 мм;
- введение кокса в расплавленный пек приводит к образованию однородного кокса и увеличению выхода кокса до 80 %, против 51,6 % без добавки;
- введение добавки кокса в твердофазный пек не обеспечивает равномерного распределения в полученном коксе; выход кокса 60,9 %;
- количество нефтяного кокса зависит от массовой доли серы: для получения композитного кокса с серой менее 1,0 % (для производства графитированных электродов) следует добавить 50 % ангарского кокса или 30 % – херсонского; при 50 % херсонского кокса – массовая доля серы в объеме кокса 1,49 %, что соответствует требованиям ГОСТ 22898-83 для малосернистых коксов (не более 1,50 %), предназначенных для алюминиевой промышленности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Хайрудинов, И.Р. Особенности текущего момента развития нефтепереработки России./И.Р.Хайрудинов, М.М.Ахметов, С.А. Зайцева // Нефтепереработка и нефтехимия: Сб.науч.тр.-Уфа, 2001.- С.3-4.
- 2 ГОСТ 3213-91 Кокс пековый электродный. Технические условия. – М.: Изд-во стандартов, 1993.
- 3 Korchazhkina, O. F. Influence of Modifiers and Coking Conditions on the Yield and Quality of Pitch Coke /O. F. Korchazhkina, B. Sh. Dyskina. – Coke and Chemistry, 2014, Vol. 57, No. 8, pp. 310–313.
- 4 Сюняев, З.Н. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.Н.Сюняев.-М.:Химия,1973.-296 с.
- 5 ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры.– М.: Изд-во стандартов, 1992.
- 6 Варфоломеев, Д.Ф. Состояние и перспективы производства нефтяного кокса замедленного коксования./Д.Ф.Варфоломеев, Р.Х.Салимгареев, Е.В. Луцет // Проблемы производства нефтяного кокса.- М.: ЦНИИТЭННефтехим, - С.4-13.
- 7 Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс: Учебное пособие для рабочего образования/Р.Н.Гимаев, И.Р.Кузеев, Ю.М.Абызгильдин.- М.: Химия,1992. - 80с.
- 8 Борзилова, В.В. Качество нефтяных коксов в СССР и за рубежом./В.В.Борзилова, И.И.Шерышева, Н.И.Смирнова // Проблемы производства нефтяного кокса.- М.: ЦНИИТЭННефтехим, 1987.- С.86-99.
- 9 Абызгильдин, Ю.М. Влияние минеральных примесей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. – М.: ЦНИИТЭННефтехим,1977.-46 с.
- 10 Сюняев, З.И. облагораживание и применение нефтяного кокса/ З.И.Сюняев. – М.: Химия,1996.-174 с.

- 11 Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф.Красюков. – М.: Химия, 1996 – 264 с.
- 12 Патент США № 2739105, 1956 г
- 13 Варфоломеев, Д.Ф. О природе серы в нефтяных коксах / Д.Ф. Варфоломеев, И.Р. Хайрудинов, М.М Ахметов // Химия твердого топлива. – 1984.- №4.- С.128 – 132.
- 14 Хайрудинов, И.Р. Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения термолитиза компонентов сернистого остаточного сырья / И.Р. Хайрудинов // Исследование состава и структуры нефтепродуктов : Сб.науч.тр. БашНИИ НП . – М.: ЦНИИТЭННефтехим, 1986. – Вып.25. – С.41 – 47.
- 15 Баландин, А.А. Установка для изучения процессов гетерогенного катализа при высокой температуре с применением радиоактивных катализаторов и ионизирующих излучений / А.А. Баландин, В.И. Спицын, А.Д. Руденко // Кинетика и катализ. – 1961. Т.11. – Вып.4 – С.626 – 632.
- 16 Запорин, В.П. Закономерности карбонизации сернистого сырья при получении малосернистого кокса / В.П. Запорин, М.М. Ахметов, И.Г. Хатмуллин // Химия и технология топлив и масел. – 1977. - №5. – С.25 – 27.
- 17 Смидович, Е.В. Содержание серы в коксах полученных из сырья различного происхождения / Е.В. Смидович, Т.И. Бочарова, С.В. Герасимова // Химия и технология топлив и масел. – 1981. - №12. – С.18 – 21.
- 18 Сабадаш, Ю.С., Провкина Р.Г., Кочетова Т.В.// Химия и технология топлив и масел.-1981.-№12.-с.18-21
- 19 Казанская, Н.С. Динамика разрушения сернистых соединений при коксовании / Н.С. Казанская, Е.В. Смидович, Н.К. Горбатенко // Известия вузов. Нефть и газ
- 20 Kipling, J.J. The effect of sulphur on the graphitization of carbon derived from polyvinylchloride-sulphursystems/ J.J.Kipling, P.V.Shooter, R.N. Young// Carbon.-1966.- v.4.- P.333-341.
- 21 Rhee, B. Brennverhalten bei Verwendung von Pech mit

- Schwefelzusätzen als Matrixprecursor/ B.Rhee, E.Fitzer, M.Heym //High Temp.- High Pressures.-1976.- A.8.-№3.- S. 307- 316.
- 22 Whittaker, M.P. The irreversible expansion of carbon bodies during graphitization/ M.P.Whittaker, L.I.Grindstaff // Carbon.- 1969.- v. 7.-№5.- P. 615-621
- 23 Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс/ А.Ф.Красюков.- М.: Химия, 1966.- 264 с.
- 24 Об испытании пригодности электродных коксов, используемых в качестве сырья для изготовления углеродных материалов/ГосНИИЭП.-№1421/79.- Челябинск.- - 1979.-13 с.//Пер. ст. Ebel I.et.al.- Freiburger Forschungshefte.- 1976.- A.538.- S. 45-55.
- 25 Letizia, I. Вклад в изучение факторов, влияющих на необратимое расширение углеродистых изделий при графитации/ I. Letizia //The 10 th Carbon Conference, USA.-1992.
- 26 Пат. 3506745 США. Способ устранения вспучивания при изготовлении электродов из вспучивающегося нефтяного кокса /Creat Lakes Carbon Corp.- Заявл. 29.10.66 //Chem. Abs., 1970.- v.73.- №2.
- 27 Letizia, I., Wagner M.H. The Anomalous puffing Behaviour of needle cokes based on coal tar Pitch/ I.Letizia //The 16th Bennial Conf. on Carbon.- San Diego.- 1983.- P. 593-594.
- 28 Isuchiya, N. Puffing characteristics in heat treadet cokes / N.Isuchiya, A.Mimura et.al. //The 4 th Int. Carbon Conference.-1986.-P. 107-109.
- 29 Morris, E.G. Puffing differences in coal Tar and petrole-um based needle cokes/ E.G.Morris, K.W.Tucker, L.A. Joo //Proc. of the 16 th Bennial Conf. on Carbon.-1983.- P. 595-596.
- 30 Kakuta, M. Structural changes during graphitization of petroleum coke/ M. Kakuta //Там же.- P. 591-592.
- 31 Fujimoto, K. Различия в степени вспучивания смоляного и нефтяного игольчатых кок-сов / K.Fujimoto et al. //High. Temp.- High Pressures.- 1984.- v.16.- P. 669-675.

- 32 Wagner, M.N. Аномальное вспучивание игольчатого кокса. Влияние остаточного содержания азота на характеристики вспучивания / M.N. Wagner et. al. //The 18 th Bennial Conf. on Carbon.-1987.- P. 38-39.
- 33 Wagner M.N. Характеристики игольчатого кокса/ M.N. Wagner, G.Wilhelmi // The 17 th Bennial Conf. on Carbon.-1985.- P. 276.
- 34 Фиалков, А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / А.С.Фиалков.- М.: Металлургия,1965,-288 с.
- 35 Фитцер, Е. Необратимые свойства расширения серосодержащих коксов при прокаливании свыше 1400°C/ Е.Фитцер, Г.П.Яношек //2 Int. Kolenstofftag.- Baden-Baden.- 1976. - С. 313-316.
- 36 Machnikowski, I. Structural factors affecting the puffing of petroleum cokes / I.Machnikowski et al. //The 16 th Bennial Conf. on Carbon.- San-Diego.- 1983.- P. 597-598.
- 37 Letizia, I. Volume expansion of petroleum coke grains up to high temperatures/ I.Letizia, A. Di Pasquale, F.Calderone //High.Temp.-High Pressures.-1981.-v.13.- №3.-P. 303-306.
- 38 Loch, L.D. Влияние содержания серы и степени нагрева на растрескивание тела электрода/ L.D. Loch et al. //The 13 th Bennial Conf. on Carbon.-1977.- P. 191-192.
- 39 Смоленцева, В.А.Исследование игольчатых коксов различной природы /В.А.Смоленцева и др.//Производство электродной продукции: Сб.науч.тр./НИИграфит.- М.,1984.- С.3-10
- 40 Fitzer, E. Evidence of catalytic effect of sulfur on graphitization between 1400 and 2000 °C/ E. Fitzer, S.Weisenburger // Carbon.- 1976.- v.14.- №4.- P. 195-198.
- 41 Loch, L.D. Влияние грансостава кокса на характеристики вспучивания обожженного сырья / L.D. Loch et al. //Там же.- P. 193-194.

- 42 Weiser, L. Influence of Iron Oxide on the "Puffing" and Porosity of Carbon Bodies During Graphitization / L.Weiser, J.Machnikowski //Proc.of the 16 th Bennial Conf. on Carbon.- San Diego.- 1983.- P. 599-600.
- 43 Markovich V., Marsh H., Radan S. //Mater. Sci.- 1984.- V.19.- P.3287-3300.
- 44 Millet, J. Химсостав коксов и графитация/ J.Millet, A. Vivares //J. De chimie physique et de la physico-chimie biologique.- 1963.- 6.- №4.
- 45 Mochida, I. Вспучивание коксов. Возможный механизм/ I.Mochida, H.Marsh //The 17 th Bennial Conf. on Carbon.- 1985.- P. 276-277.
- 46 Гимаев Р.Н. Высокотемпературное обессеривание нефтяных коксов/Р.Н. Гимаев.- Свердловск.- 1966.- 180 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П.1.1 – Градация структурных составляющих в нефтяных коксах (ГОСТ 26132-84)

балл	градация структурных составляющих	размер волокна
1	изотропная (точечная), характеризуется однородной структурой с одновременным затуханием всех структурных элементов при скрещивании николей	менее 3
2	весьма мелковолокнистая, характеризуется однородной структурой с существованием границ между структурными элементами.	3 – 10
3	мелковолокнистая	10 – 15
4	средневолокнистая	15 – 35
5	крупноволокнистая (лепестковая) без какой-либо ориентации структурных элементов	35 – 70
6	мелкоигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон, в поле зрения расположенных хаотически	70 – 200
7	среднеигольчатая, характеризуется наличием групп ориентированных волокон	200 – 400
8	среднеигольчатая с большим размером волокон	400 – 600
9	крупноигольчатая с шириной волокон менее 3,0 мкм	более 600
10	крупноигольчатая с шириной волокон более 3,0 мкм	более 600