

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.

Дыскина Б.Ш. Дыскина
25.06 2016 г.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА
КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И ПОРИСТУЮ СТРУКТУРУ
ГРАФИТА

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ-240100.62.2016.355.05.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент
кафедры, к.т.н.

Нонишнева Н.П. Нонишнева
28 июня 2016 г.

Автор работы,
студент группы Хим-433

Кислова А.И. Кислова
28 июня 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

Смолякова К.Р. Смолякова
28 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 240100.62 «Химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой, с.н.с., д.т.н.

Анели Б.Ш. Дыскина
23 апреля 2016 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу студентки
Кисловой Анастасии Игоревны
Группа Хим-443

1. Тема работы

Влияние модифицирующих добавок на свойства каменноугольного пека и пористую структуру графита

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

2. Срок сдачи студентом законченной работы 16 июня 2016 г.

3. Исходные данные к работе

Низкая спекающая способность каменноугольных пеков-связующих для производства углеродной продукции, по причине дефицита каменноугольной смолы с высокой плотностью.

Повышение пористости углеграфитовых материалов из-за низкой спекающей способности пеков, снижение плотности и механической прочности углеродных материалов.

4. Перечень подлежащих разработке вопросов.

4.1. Литературный обзор - анализ известных отечественных и зарубежных исследований по способам модификации каменноугольного пека с помощью введения различных добавок с целью повышения его спекающей способности и улучшения свойств углеграфитовых материалов. Способы регулирования пористой структуры графита. Влияние свойств связующего на пористую структуру графита.

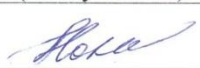
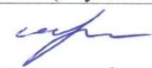




4.2. Специальная часть – методы исследования пористой структуры углеродных материалов, описание свойств и методов исследования каменноугольного пека при введении добавок, определение методом дериватографического анализа потери массы каменноугольного пека модифицированного различными добавками, определение свойств углеродных материалов с использованием модифицированного пека.

4.3. Безопасность жизнедеятельности

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

5.1. Презентация результатов работы в power point (цель работы, основные выводы из обзора литературных данных, графики и таблицы результатов по свойствам модифицированного каменноугольного пека добавками, увеличивающими его спекающую способность и результатам изменения пористости и физико-механических свойств углеродных материалов.

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

Раздел	Консультант	Дата, подпись	
		Задание выдал (консультант)	Задание принял (студент)
Литературный обзор	Нонишнева Н.П.		
Специальная часть.	Нонишнева Н.П.		
БЖД	Нонишнева Н.П.		

7. Дата выдачи задания – 1 марта 2016 г.

Руководитель _____  /Н.П.Нонишнева/

Задание принял к исполнению _____  /А.И.Кислова/

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование этапов ВКР	Срок выполнения этапов работы	Отметка о выполнении (отметка руководителя)
Литературный обзор	15 мая 2016	<i>Слова</i>
Специальная часть.	20 мая 2016	<i>Слова</i>
БЖД	10 июня 2016	<i>Слова</i>

Заведующий кафедрой *Фисел* /Б.Ш. Дыскина/

Руководитель работы *Слова* / Н.П.Нонишнева /

Студент *Слова* / А.И.Кислова/

АННОТАЦИЯ

Кислова А.И. Влияние модифицирующих добавок к пеку на формирование пористости углеграфитовых материалов – Челябинск: ЮУрГУ, Хим – 443, 2016.- 65 с., 40 ил., 30 табл., 30гр., библиогр. список – 20 наим.

Цель работы – Исследование влияния модифицирующих добавок к пеку на повышение выхода коксового остатка, улучшение физико-механических свойств и уменьшения размера пор углеграфитовых материалов.

Задачи:

- Исследование поведения модифицирующих добавок к пеку при нагревании и выход коксового остатка по сравнению с каменноугольным среднетемпературным пеком;
- Исследование влияния модифицирующей добавки к пеку CARBOREZ P на потерю массы при нагревании композиционного связующего, механическую прочность, плотность и размер пор углеграфитовых материалов на его основе;
- Исследование влияния модифицирующей добавки к пеку пульвербакелит (СФП) на потерю массы при нагревании композиционного связующего, механическую прочность, плотность и размер пор углеграфитовых материалов на его основе;

Объектами исследования являются

- пеки каменноугольные
- модифицирующие добавки CARBOREZ P и пульвербакелит (СФП)
- обожженные образцы, спрессованные на нефтяном коксе и термоантраците с использованием в качестве связующего каменноугольного пека, модифицированного коксообразующими добавками СФП и CARBOREZ P

Методом дериватографического анализа были изучены потеря массы и выход коксового остатка из каменноугольных пеков разных производителей в процессе их термообработки, а также потеря массы и выход коксового остатка при термообработке модифицирующих добавок СФП и CARBOREZ P.

Проведен сравнительный анализ каменноугольного среднетемпературного пека модифицированного коксообразующими добавками с определением влияния добавки на потерю массы при нагревании и выход коксового остатка.

Были изготовлены модельные образцы с использованием в качестве наполнителя нефтяного кокса и термоантрацита и модифицированного добавками каменноугольного пека. Изучены их физико-механические показатели и пористая структура с определением среднего диаметра пор.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	9
1 АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ СПОСОБОВ.....	11
1.1 Пористость углеграфитовых материалов как один из показателей, определяющих их свойства и эксплуатационную стойкость	11
1.2 Способы регулирования пористости углеграфитовых материалов.....	13
1.3 Состав и свойства каменноугольного пека – связующего для производства углеграфитовых материалов	17
1.3.1 Физические свойства пека.....	20
1.3.2 Химический и групповой состав пеков	22
1.3.3 Структура каменноугольного пека	25
1.3.4 Технологические свойства пека	26
1.4.Термохимические превращения пека при термообработке спрессованных заготовок.	29
1.5 Влияние свойств связующего на формирование пористой структуры углеграфитовых материалов	32
1.6 Использование модифицирующих добавок к пеку для улучшения его спекающей способности и снижения пористости углеграфитовых материалов...	34
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	44
2.1 Объекты исследования	44
2.1.1 Каменноугольные среднетемпературные пеки.....	44
2.1.2 Модифицирующие добавки	45
2.1.3 Образцы углеграфитовых материалов.....	46
2.2 Методы исследования пеков и модифицирующих добавок.....	49
2.2.1 Метод определения температуры размягчения каменноугольного пека модифицирующей добавки CARBOREZ P.....	49
2.2.2 Метод определения группового состава пека.....	49

2.2.3	Метод определения содержания летучих веществ в пеке	50
2.2.4	Метод определения выхода коксового остатка из пека	51
2.2.5	Метод дериватографического анализа пеков.....	52
2.2.6	Метод определения кажущейся плотности и общей пористости образцов углеграфитовых материалов.....	55
2.2.7	Метод определения среднего диаметра пор в образцах углеграфитовых материалов на ртутном порозиметре AutoPore IV9500.....	56
2.3	Методы определения физико-механических показателей обожженных образцов.....	57
2.3.1	Определение кажущейся плотности	57
2.3.2	Определение механической прочности на сжатие	58
2.3.3	Определение общей пористости.....	59
3	РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	60
3.1	Определение потери массы каменноугольных пеков и модифицирующих добавок методом дериватографического анализа	60
3.2	Определение потери массы каменноугольного пека модифицированного добавками методом дериватографического анализа.....	65
3.3	Определение физико-механических свойств углеграфитовых материалов с использованием модифицированного связующего	68
3.3.1	Обожженные образцы спрессованные на нефтяном коксе и среднетемпературном каменноугольном пеке модифицированном добавками	68
3.3.2	Обожженные образцы, спрессованные на термоантраците и каменноугольном среднетемпературном пеке модифицированном добавками.	70
3.4	Выводы по разделу три	71
4	БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	74
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	76
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	79

ВВЕДЕНИЕ

Производство угляграфитовых материалов является крупнейшим потребителем пека. Пористость угляграфитовых материалов является важнейшей характеристикой, определяющей их физико-механические и эксплуатационные показатели. Поэтому способы регулирования пористой структуры угляграфитовых материалов являются актуальными.

На формирование пористости угляграфитовых материалов оказывает влияние множество факторов. Одними из наиболее важных являются свойства связующих материалов, применяемых для производства УГМ и соотношение связующего и наполнителя.

Наблюдаемый, в последние годы, дефицит каменноугольных смол высокой плотности – сырья для получения каменноугольного пека – связующего, приводит к снижению выхода коксового остатка из пека. Использование в производстве угляграфитовых композитов каменноугольного пека с низким коксовым остатком проблематично, так как приводит к получению большого количества дефектов структуры и повышенной пористости, что отрицательно сказывается на качестве композита. Технология получения угляграфитовых материалов нового поколения с повышенными физико-механическими характеристиками требует создания модифицированной матрицы, обладающей улучшенными технологическими свойствами. К технологическим характеристикам, повышающимся при модифицировании связующего, относятся спекающая способность, выход коксового остатка, краевой угол смачивания, потеря массы при карбонизации и другие.

В настоящее время сырьевая база пеков связующих ограничена, в основном, пеками выпускаемыми коксохимическими заводами страны. Качество этих пеков часто не соответствует требованиям ГОСТ 10200. Следует отметить тенденцию изменения качества пека в направлении увеличения температуры размягчения, ухудшения смачивающей и спекающей способности.

Известен способ регулирования пористости путем введения в пек различных добавок, например, полиэтиленового воска. Однако, эта добавка приводит к росту пористости и уменьшению прочности материала.

В литературе также указана информация о модификации каменноугольного пека кислородом воздуха, а также различными добавками, такими как термореактивные смолы, сера, поверхностно-активные вещества, окислительные агенты, нанодисперсный углерод, ирганококк, нанотрубки и т.д. Однако все эти способы не нашли промышленного применения в действующих технологиях ввиду недостаточности исследования этих добавок и их высокой стоимости.

Известны модифицирующие добавки каменноугольного происхождения с высоким выходом коксового остатка, такие как CARBOREZ P – продукт перегонки каменноугольной смолы. Эти добавки используются в огнеупорной промышленности и позволяют повысить качество огнеупоров без применения дополнительных технологических операций. Однако в литературе отсутствует информация по использованию коксообразующих добавок к пеку при производстве углеродных материалов.

Учитывая вышеизложенное, для получения пека требуемого качества ввод модифицирующих добавок является актуальным и необходимым.

1 АНАЛИЗ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА И РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Пористость углеграфитовых материалов как один из показателей, определяющих их свойства и эксплуатационную стойкость

Пористость углеграфитовых материалов во многом определяет их физико-механические свойства и теплофизические свойства [1]. Для определения пористости углеграфитовых материалов существует несколько методов. Расчетным путем общую пористость определяют по величинам кажущейся и действительной плотности. Характер распределения пор по эффективным радиусам определяют методами ртутной порометрии, взаимного вытеснения жидкости, микроскопического анализа [2].

Углеграфитовые материалы, получаемые на основе нефтяных, пековых коксов и антрацитов, характеризуются достаточно высокой пористостью, которая оказывает влияние на физико - химические и эксплуатационные свойства.

К числу основных факторов, влияющих на формирование пористой структуры заготовок относятся: соотношение между наполнителем и связующим и их свойства, распределение связующего между частицами при смешивании и прессовании, гранулометрический состав твердого наполнителя, величина давления прессования, вид и количество порообразующих добавок, температура и продолжительность обжига, наличие дополнительной пропитки с последующим обжигом и, наконец, температура графитации. Повышение в шихте количества порообразующих добавок способствует увеличению пористости углеграфитовых материалов, повышение степени измельчения порообразующих добавок количество мелких пор увеличивается. Исследования пористой структуры углеграфитовых материалов, изготовленных с разным грансоставом наполнителя и при разных давлениях прессования показали, что на размеры пор большее влияние оказывает изменение грансостава, чем давления прессования [3].

Макропористая структура углеграфитовых материалов, полученных прессованием углеродного наполнителя и связующего, состоит из трех групп пор [4].

К первой группе относятся поры, находящиеся внутри частиц наполнителя – внутрочастичные поры. Их количество, размеры и конфигурация определяются природой исходного углеродного наполнителя и температурой его прокаливания. Так использование пекового кокса в качестве наполнителя приводит к получению более мелкопористого материала, чем при использовании нефтяного кокса.

Вторую группу пор образуют пустоты между частицами компонентов композиции – межчастичные поры. Характер межчастичной пористости определяется плотностью упаковки частиц наполнителя.

Третья группа пор образуется в результате термического разложения связующего. Природа и количество связующего влияют не только на характер пористой структуры кокса из связующего, но и на характер пористости всего материала.

По размерам поры разделяются на микропоры радиусом пор 40 ангстрем и менее, переходные поры 40...200 ангстрем и макропоры более 200 ангстрем

Поры различных размеров по-разному влияют на свойства материала. При адсорбционном взаимодействии порошка наполнителя со связующим наиболее активны микропоры. При объемном упрочнении графита металлами основное значение имеют макропоры [5]. Поры уменьшают коэффициент термического расширения материала за счет частичной компенсации расширения кристаллитов в направлении кристаллографической оси с порами.

Исследование пористой структуры отечественных и зарубежных угольных электродов большого диаметра (1205 мм) показали, что окисляемость графита зависит от величины открытой пористости и наличия крупных пор более 5 мкм в радиусе [6]. В отечественной и мировой практике получил широкое распространение способ непрерывного литья цветных металлов. Наиболее

ответственным узлом установки непрерывного литья является графитовый кристаллизатор, на стойкость которого большое влияние оказывает пористость графита, размер пор и характер их распределения [7]. Пористость и взаимное расположение пор углеграфитовых материалов оказывает большое влияние на плотность и модуль упругости [8].

Исследованиями Маккензи [9] установлено уравнение зависимости модуля упругости от пористости, которое имеет вид: $1 - E/E_0 = k\varepsilon$, а Хатчин и Прайс [10] экспериментально установили зависимость между удельным электросопротивлением и плотностью, а следовательно, и пористостью графита.

1.2 Способы регулирования пористости углеграфитовых материалов

Формированию пористой структуры в процессе производства углеродной продукции посвящено достаточно много научных работ [11 – 18]. Одним из способов уплотнения структуры материала и снижения объема и размеров пор является пропитка углеродных заготовок каменноугольным пеком. Формирование пористой структуры в процессе обжига коксопечковых композиций происходит в интервале температур интенсивного разложения связующего 300...600⁰С, сопровождающегося потерей массы. В обожженных заготовках преобладают поры радиусом 10...40 мкм. После пропитки пеком размеры пор уменьшаются и преобладающими становятся поры менее 10 мкм. При этом существует оптимальное сочетание температуры обжига до и после пропитки.

Исследования влияния пропитки пеком на изменение пористой структуры и свойства углеграфитовых материалов показали [19, 20], что в процессе пропитки и последующего обжига заготовок наблюдается значительное увеличение их плотности и уменьшение общей пористости: уменьшается величина открытой пористости и увеличивается доля закрытых пор и пор с размерами эквивалентных радиусов 1,36 мкм (таблица 1.1). За счет увеличения объема закрытых пор и микропор открытая пористость уменьшается в большей

степени, чем общая. Об уменьшении открытой пористости свидетельствует уменьшение газопроницаемости. Помимо изменения общих показателей пористой структуры материала происходит перераспределение объема пор по величинам эквивалентных радиусов. Все это свидетельствует о том, что в процессе пропитки и обжига произошло уменьшение содержания крупных пор и увеличение количества мелких и о смещении размера преобладающих пор в сторону мелких за счет заполнения пор пеком, который коксуется при последующем обжиге, уменьшая радиус пор. Свойства графитированных заготовок, представленные в таблице 1.2, подтверждают все сказанное выше. Сравнительный анализ данных показывает, что уменьшение пористости способствует улучшению таких физико-механических показателей как УЭС, механическая прочность. В тоже время увеличение плотности заготовок ухудшает теплофизические свойства материала за счет увеличения модуля упругости и КТЛР.

Недостатком способа регулирования пористости углеграфитовых материалов путем пропитки каменноугольным пеком является удлинение технологического цикла производства за счет дополнительной операции проведения повторного обжига после пропитки (обжиг, как известно, самая длительная технологическая операция), а соответственно уменьшение производительности и увеличение себестоимости продукции.

Уплотнение пироуглеродом, также является одним из способов регулирования пористой структуры [21], в результате чего плотность и прочность углеграфитовых материалов увеличивается. При этом скорость науглероживания зависит от газопроницаемости графита. Установлено, что наибольшее участие в процессе науглероживания принимают поры радиусом от 0,1 до 10 мкм. Однако, это также связано с введением дополнительной, дорогостоящей технологической операции насыщения пироуглеродом. Кроме того, этот способ в основном применяется в технологии специальных конструкционных графитов

Таблица 1.1 - Характеристика пористой структуры заготовок

Пропитка	Плотность кажущаяся, г/см ³	Плотность действ., г/см ³	Пористость общая, %	Пористость открытая, %	Пористость закрытая, в % от общей	Макс. радиус пор, мкм	Газопроницаемость, дарси
Без пропитки	1,582	2,044	22,4	187,7	16,5	50	0,32
Одна пропитка	1.665	2,024	17,7	13,3	25,8	35	0,22
Две пропитки	1,734	2,033	14,3	8,9	37,7	15	0,10

Таблица 1.2 – Физико - механические свойства графитированных заготовок

Пропитка	Плотность кажущаяся, г/см ³	Плотность действительная, г/см ³	УЭС, мкОм.м	Мехпрочность при изгибе, МПа	Мехпрочность при разрыве, МПа	Модуль упругости, ГПа	КТЛР, 10 ⁻⁶ /К-1
Без пропитки	1,601	2,189	14,6	11,9	4,0	5,3	2,8
Одна пропитка	1,670	2,182	12,7	18,2	7,6	7,3	3,2
Две пропитки	1,746	2,176	11,4	22,6	14,2	8,3	3,9

При производстве некоторых марок углеграфитовых изделий с целью регулирования пористости используют специальные сырьевые материалы. Так при изготовлении термографита, который служит сырьем для получения коллоидно - графитовых препаратов, используют в основном термоантрацит.

Однако при измельчении этого термографита из-за его высокой плотности не всегда обеспечивается высокий выход тонких фракций менее 5 мкм. Исследованиями установлено, что для снижения плотности термографита, повышения его пористости, необходимо использовать добавку сульфоугля – продукта обработки коксующихся углей олеумом [22]. При увеличении содержания добавки сульфоугля с 10 % до 60 % пористость термографита возрастает с 29% до 48%. В процессе термообработки термографита с добавкой сульфоугля происходит разрыв межатомных связей в сложных органических соединениях угля. Выделяющиеся при этом низкомолекулярные соединения, наряду с летучими веществами обуславливают резкое разрыхление структуры термографита и соответственно увеличение его пористости.

Известен способ регулирования пористости углеродных изделий [23] в соответствии с которым, для получения пористого углеродного материала используется модифицированный полиэтиленовым воском каменноугольный пек. Использование модифицированного связующего позволяет регулировать как открытую пористость, так и преобладающий размер пор в обожженном углеродном изделии.

Недостатком использования полиэтиленового воска как модифицирующей добавки, является низкая механическая прочность углеграфитовых материалов.

Углеграфитовые материалы, предназначенные для производства полупроводников имеют достаточно высокую пористость и низкую механическую прочность, а следовательно и низкую стойкость при эксплуатации. Расплавленные металлы проникая в поры разрушают изделия и поэтому необходимо уплотнять материал и снижать его пористость. Для

регулирования пористости используется метод поверхностного уплотнения графита пироуглеродом [24].

1.3 Состав и свойства каменноугольного пека – связующего для производства углеграфитовых материалов

В качестве связующих могут применяться материалы, которые в процессе обжига, коксуются и, оставляя достаточное количество прочного кокса, придают изделиям необходимую прочность и однородность. Это – важнейшая функция связующих материалов. Вторая функция заключается в том, что связующее должно сообщать связность формируемой массе, пластифицировать ее, т.е. делать возможным прессование из нее изделий. Прочность же спрессованных изделий должна быть настолько высокой, чтобы они не деформировались под собственной нагрузкой и при транспортировке. Эти две функции связующего не зависят одна от другой, но обязательны для любого вида связующего.

Роль связующих очень велика. Качественные характеристики изделий, их эксплуатационная стойкость, а также эффективность производства во многом зависят от того, насколько правильно выбран тип связующего.

Наилучшими связующими материалами, которые в настоящее время приняты для производства разнообразных видов изделий из графитового материала, являются продукты, получаемые при коксовании угля в виде смолы и пека.

Каменноугольный пек

Каменноугольный пек представляет собой остаток после разгонки смолы, твердость его может быть различной, как и температура размягчения. Наибольшее распространение получил пек, имеющий температуру размягчения 65...70 °С и плотность 1,2...1,3. Чем большее количество

фракций будет отогнано из смолы, тем меньше будет получено пека и тем выше будет, температура его размягчения.

Качество пека зависит от качества каменноугольной смолы и основным фактором получения каменноугольного пека стабильного качества является постоянство свойств смолы и соответствие ее указанным в таблице 1.3 требованиям.

Таблица 1.3 - Свойства каменноугольной смолы для производства пека [25]

Наименование показателей	Единица измерения	Сорт 1	Сорт 2
Плотность при 20°C (макс)	кг/м ³	1200	1220
Массовая доля воды (макс)	%	3	4
Массовая доля веществ не растворимых в толуоле (макс)	%	8	11
Массовая доля веществ не растворимых в хинолине (макс)	%	3	4
Массовая доля золы (макс)	%	0,08	0,1

На установках периодической разгонки смолы может быть получен пек с любой заданной температурой размягчения. Однако для этого потребуется значительно повысить температуру конца разгонки смолы, что приведет к быстрому износу куба. На смолперегонных установках непрерывного действия получить пек с температурой размягчения выше 90 °С не удастся.

Чтобы повысить температуру размягчения пека, полученного при обычных условиях разгонки смолы, применяют способ продувки горячего воздуха или пара через расплавленную массу пека. В настоящее время распространен способ продувки горячего воздуха. Этим способом получают пек с температурой размягчения 150 °С и выше. Процесс обработки пека воздухом, т. е. процесс окисления, сопровождается отщеплением водорода с образованием воды в результате соединения его с кислородом. Таким

образом роль кислорода сводится к дегидрированию.

М. А. Степаненко показала, что температура размягчения пека при обработке воздухом повышается в результате конденсации – полимеризации многокольчатых ароматических соединений, находящихся в пеке.

Поскольку пеки являются остатками от перегонки соответствующих смол, им частично присущи свойства этих смол. Чем сильнее отогнана смола и, значит, тем тверже пек по своей консистенции, тем больше характерных свойств, обусловленных составными химическими частями смол, исчезает. Еще больше на изменение индивидуальных свойств смолы влияет обработка пека воздухом.

В зависимости от температуры размягчения пеки разделяют на мягкие, средние и твердые. Мягкие пеки характеризуются температурой размягчения 40...55 °С средние 65...90 °С и твердые пеки имеют температуру размягчения выше 90 °С. В таблице 1.4 приведены характеристики пеков, которые используются в промышленности углеграфитовых материалов.

Температура размягчения пека – очень важная характеристика, так как она определяет температурный режим смешивания и прессования.

Вода, входящая в состав пека, содержится в нем в двух видах: капельно - жидком и тонко - распыленном. Капельно - жидкая вода довольно легко отделяется при расплавлении пека. Распыленная вода выделяется только при нагревании до 130 °С. Эта вода вызывает сильное вспенивание пека при сколько - нибудь быстром нагревании.

Между температурой размягчения и коксовым остатком (коксовое число) для пеков, полученных из одной и той же смолы, имеется определенная зависимость – повышение температуры размягчения приводит к увеличению коксового остатка. Однако для пеков, полученных из смол различного происхождения, коксовый остаток может резко отличаться, даже в том случае, когда они имеют одинаковую температуру размягчения.

Таблица 1.4 – Характеристика пеков, используемых в электродной и электроугольной промышленности

Наименование показателей	Ед. измерения	Марка А	Марка Б	Марка В
Температура размягчения	°С	66...75	72...76	85...90
Масс. доля веществ растворимых в толуоле	%	24...38	26...31	≥ 31
Масс. доля веществ не раствор. в хинолине (α -фракция), не более	%	7	10	12
Выход летучих веществ	%	59...63	Ма × 59	53...57
Зольность	%	0,3	0,3	0,3

1.3.1 Физические свойства пека

Плотность пеков выше единицы и колеблется в пределах 1,20...1,30 для пеков с температурой размягчена 65...90 °С и 1,30...1,34 для пеков с температурой размягчения 135...160 °С. С увеличением температуры размягчения возрастает плотность пеков. На плотность пека большое влияние оказывает количество нерастворимых веществ в пеке. Чем больше нерастворимых веществ, тем выше плотность. Например, для пеков, имеющих одинаковую температуру размягчения (74...75 °С), при содержании нерастворимых веществ 20 % плотность составляла 1,25, а при содержании 26 % – плотность возросла до 1,30. При нагревании плотность пека понижается. На рисунке 1.1 показана плотность пека в зависимости от температуры.

Одно из замечательных свойств пеков состоит в сильном изменении их вязкости с температурой. У твердых пеков при 20 °С вязкость составляет

порядка 10^{10} пз, а при температуре около $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10^2 пз, т. е. уменьшается в сто миллионов раз. Это объясняется агрегацией молекул при понижении температуры, в результате чего их подвижность уменьшается. Вязкость пека понижается не только потому, что замедляется тепловое движение, но и в результате укрупнения частиц. При нагревании происходит обратное – разукрупнение и увеличение их подвижности.

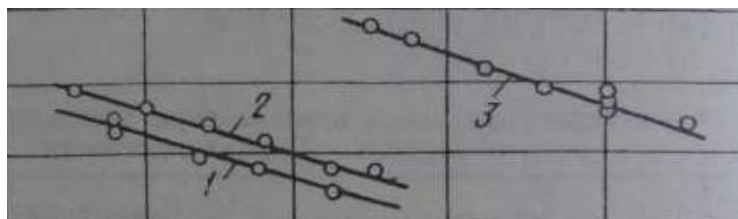


Рисунок 1.1 – Плотность пеков в зависимости от температуры размягчения:
1 – $65\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – $83\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $145\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Каменноугольный пек, как и смола, обладает незначительной теплопроводностью. В таблице 1.5 приводятся данные теплопроводности пеков при различных температурах.

Таблица 1.5 – Теплопроводность пеков

Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$	Нерастворимые вещества в толуоле, %	Теплопроводность, кал / (см·сек·град), при температуре, $^{\circ}\text{C}$		
		25	60	105
77,6	24,2	0,000345	0,000348	0,000365
81,0	27,4	0,000322	0,000325	0,000318

Для пеков отсутствует строго определенная температура плавления. Она заменяется интервалом размягчения или переходом из твердого состояния в жидкое. Этот интервал размягчения находится между температурой, при которой пек теряет свою хрупкость, и температурой перехода в жидкое состояние. В зависимости от метода определения

показатели температуры размягчения будут различны. В СССР принят метод «кольцо и шар» и все приведенные данные относятся к этому методу.

1.3.2 Химический и групповой состав пеков

Химический состав каменноугольных пеков мало изучен. Известно, что пек состоит в основном из высококипящих ароматических и гетероциклических соединений. Предполагают, что в состав пека входит около 5000 соединений. Количество же выделенных соединений значительно меньше – около 70. Примерно 90 % пека состоит из ароматических углеводородов, имеющих от трех до шести колец с молекулярной массой 170...370. Остальные 10 % пека – высокомолекулярные сажеподобные вещества, которые не поддаются дистилляции (выше 400 °С начинается их разложение), нерастворимы в известных растворителях, и поэтому их состав не может быть определен химическим путем.

Молекулярный состав каменноугольных пеков очень сложен и с большим трудом поддается исследованию. Поэтому чтобы характеризовать их состав, для упрощения задачи их разлагают не на химические индивидуальные вещества, а на группы веществ, сходных в каком-либо отношении.

Такое разложение называется групповым анализом, а его результат – групповым составом.

Каменноугольный пек состоит из различных веществ, которые обладают неодинаковой растворимостью в различных органических растворителях. Пользуясь этим, их разделяют на селективно (избирательно) растворимые группы более однородной химической природы. В практике промышленности углеграфитовых материалов принято выделять три селективно растворимые группы.

В качестве растворителей используют петролейный эфир и толуол. Пек разделяют на фракции последовательным экстрагированием этими

растворителями, причем каждый из них добавляют после удаления предыдущего.

Эффективность отдельных органических растворителей неодинакова, что иллюстрируется данными, помещенными в таблице 1.6. Воздействие растворителей следует понимать как их способность разрывать связи (силы) той или иной категории. Одни растворители способны преодолеть только сорбционные силы, другие разрывают межмицеллярные и межмолекулярные силы, третьи же разрывают внутримолекулярные связи. Последний процесс протекает при высоких температурах и едва ли может быть приписан действию только самого растворителя.

Таблица 1.6 – Отношение пеков к растворителям

Температура размягчения, °С	Нерастворимый остаток, %, при обработке				
	пиридином	анилином	хлороформом	толуолом	бензолом
79	7,76	8,32	9,85	24,73	24,73
150	35,86	39,68	47,43	52,63	52,62

Как указывалось выше, пеки разделяют на три следующие группы:

- 1) мальетны, или γ – вещества, растворимые в петролейном эфире;
- 2) асфальтены, или β – вещества, растворимые в толуоле, но нерастворимые в петролейном эфире;
- 3) нерастворимый остаток, или α – вещества, нерастворимые в толуоле.

Химические исследования показывают, что мальтены, асфальтены и нерастворимый остаток, выделенные из одного и того же пека, имеют сходный химический характер и отличаются один от другого степенью молекулярной ассоциированности. Это сходство химического характера селективно растворимых частей обусловлено общностью условий их образования в результате одних и тех же групповых реакций.

Вещества этих групп до некоторой степени могут взаимно превращаться. При легком нагревании мальтены часто превращаются в асфальтены. Асфальтены при хранении медленно, а на свету быстро теряют растворимость в толуоле, т. е. превращаются в нерастворимый остаток. При длительном нагревании содержание асфальтенов и нерастворимого остатка в пеке увеличивается, так как ассоциируются мелкие молекулы.

Нерастворимый остаток представлен в пеке наиболее высокомолекулярными ароматическими углеводородами. Сюда же входят частички угля, занесенные в смолу при коксовании и зольные примеси. По внешнему виду – это черный порошок, при нагревании не переходит в жидкое состояние.

Асфальтены представляют собой пекоподобное вещество черного цвета с блестящей поверхностью, способное размягчаться при нагревании. Фракция, растворимая в петролейном эфире (мальтены), представляет собой коричнево - красную массу, смесь масла и кристаллов.

В таблице 1.7 приведен элементарный состав среднетемпературного пека и его фракций.

Таблица 1.7 – Элементарный состав среднетемпературного пека и его отдельных фракций.

Наименование	Элементарный состав, %					$\frac{C}{H}$
	C	H	N	S	O	
Среднетемпературный пек	91,94	4,66	1,43	0,82	1,16	19,7
Фракция нерастворимая :						
в бензоле	92,48	3,49	1,53	0,95	1,15	23,7
в бензине	90,81	4,63	1,52	0,82	2,19	19,6
Фракция растворимая в бензоле и бензине	90,92	5,43	1,18	0,79	1,68	16,7

1.3.3 Структура каменноугольного пека

Типичные свойства пеков обусловлены их коллоидной природой.

Коллоидная природа обусловлена большой величиной молекул и их склонностью к агрегации. С увеличением степени окисленности, вместе с тем и полярности, возрастает склонность к агрегации молекул. Когда величина молекул и их агрегатов достигает порядка десятков ангстрем (0,001 мк), появляются особые свойства, называемые коллоидными.

Так, важнейшие механические свойства пеков объясняются именно их коллоидной природой. При повышенных температурах они текут почти как нормальные гомогенные жидкости, а при низких температурах затвердевают в стеклообразное тело, причем резко выраженная температура плавления отсутствует. Переход из жидкого состояния в твердое происходит постепенно. Твердые пеки сохраняют некоторые свойства жидкостей – при быстрых деформациях, например при ударе, они упруги и хрупки, а при медленных деформациях текут.

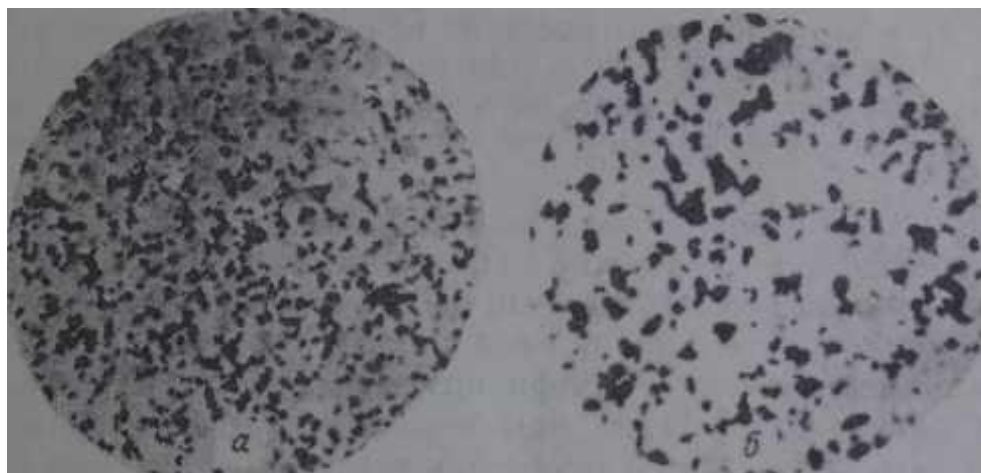
Микроскопические исследования пеков расширили наши представления о структуре пеков. Микроскопические исследования пеков как в отраженном, так и в проходящем свете при большом увеличении позволили наблюдать строение пеков. Нерастворимый остаток находится в пеке в суспензированном виде и оказывает большое влияние на физические свойства пеков. При исследовании шлифов можно различать пеки, как по некоторым изменениям тона поверхности, на которой наблюдаются мелкие вкрапления частиц в непрозрачной массе, так и по размерам частиц. Эти мелкие частицы и являются нерастворимым остатком в пеке. В зависимости от качества пека и его термической обработки наблюдается включения различных размеров: от 1...5 до 20 мк.

Исследования в проходящем свете (раствор пека в антраценовом масле 1 : 5) позволяют отчетливо выделить контуры оптически видимых частиц (рисунок 1.2). При чем размеры частиц для одинаковых пеков равны

по своим размерам, наблюдаемым как в отраженном, так и проходящем свете.

С точки зрения практического применения пеки, содержащие крупные включения, менее пригодны, для производства, чем то же количество, но в более мелкой дисперсии. Укрупнение структуры пеков может возникать только при обработке при высоких температурах.

Во время дистилляции смол параллельно с возрастанием коксового числа и нерастворимого остатка увеличиваются размеры дисперсных частиц, тогда как число их может даже несколько уменьшиться. Это может объясняться тем, что во время дистилляции происходит полимеризация, вследствие которой, с одной стороны, эти частицы соединяются друг с другом, образуя более крупные агрегаты, с другой стороны, вновь образовавшиеся нерастворимые соединения садятся на эти частички.



а)

б)

Рисунок 1.2– Микрофотография нерастворимой части каменноугольного пека в толуоле:

(а) – пек, полученный при более низкой температуре, чем пек (б)

1.3.4 Технологические свойства пека

Как указывалось выше, пек как связующий материал должен обладать высокими спекающими свойствами и одновременно высокими пластифицирующими свойствами.

Спекающие свойства принято определять по коксовому числу (коксовый остаток). Прочность спекания находится в прямой зависимости от величины коксового числа. Это положение верно для пека в целом. Отдельные группы соединений пека по этому показателю резко отличаются друг от друга и не подчинены этому положению.

При коксовании нерастворимого остатка выход кокса составляет около 80 %. Причем скорость нагревания не влияет на количественный выход кокса, тогда как для других групп соединений пека скорость нагревания имеет решающее значение. Графитируемость кокса из α - фракции значительно хуже, чем коксов из других фракций пека, что объясняется особенностями его структуры

В результате ряда исследований было установлено, что α - фракция в связующих материалах оказывает большое влияние на условия производства и на качественные характеристики углеграфитовых материалов. С увеличением α - фракции в пеке появляется необходимость увеличения связки в шихте. Смачивающая способность такого пека понижается. Требуется более высокие температуры при операциях смешивания и прессования. В процессе обжига усадка изделий уменьшается. Механические свойства обожженных и графитированных материалов возрастают, а электропроводность понижается.

Наибольшей способностью к спеканию обладают асфальтены (β - фракция). По мнению М. А. Степаненко, эта составляющая пека обладает наибольшей способностью к схватыванию и закоксовыванию мелкозернистого кокса. Кокс β - фракции имеет крупноволокнистую структуру, напоминающую структуру крекингового нефтяного кокса и отличается повышенной способностью к графитации.

Асфальтены являются веществами, получаемыми в виде аморфного порошка. Содержание асфальтенов в среднем пеке 32...39 %. Температура плавления их находится около 140...150 °С. В зависимости от скорости нагревания выход кокс колеблется в пределах 32...50 %. Экспериментально

установлено, что увеличение содержания асфальтенов в связующем улучшает свойства изделий, в особенности это относится к изделиям, требующим хорошей графитации. При увеличении содержания асфальтенов возрастает усадка при обжиге.

Что же касается мальтенов, то большинство исследователей считает, что мальтены создают благоприятные условия при смешивании шихтовых материалов и улучшают пластифицирующие свойства пека. Считают, что участие их в образовании коксового остатка ничтожно и отрицательно влияет при обжиге, увеличивая количество летучих веществ. Специально проведенные исследования показали, что мальтены принимают участие в увеличении коксового остатка, что зависит только от условий проведения обжига. Выдержка мальтенов при 180 °С в инертной атмосфере в течение 180...200 ч позволила увеличить выход кокса с 6 до 14...18 %.

В процессе обжига роль мальтенов также положительна, несмотря на увеличенный выход летучих веществ. Мальтены оказывают большое влияние на усадку изделий при обжиге, причем чем выше содержание мальтенов, тем выше усадка, тем плотнее изделия. На рисунке 1.3 показана зависимость усадки и угара изделий после обжига от содержания мальтенов. Удаление части мальтенов производилось экстрагированием массы петролейным эфиром при комнатной температуре из массы, прошедшей процесс смешивания. В этом случае сохранялись пластифицирующие свойства пека во всех случаях.

Таким образом, технологические свойства различны для разных составляющих пека. С переходом от низкомолекулярных к высокомолекулярным компонентам пека повышается способность к образованию коксового остатка, но ухудшаются пластифицирующие свойства.

Свойства пека определяются соотношением входящих в него составляющих, но не являются лишь арифметической суммой свойств отдельных компонентов.

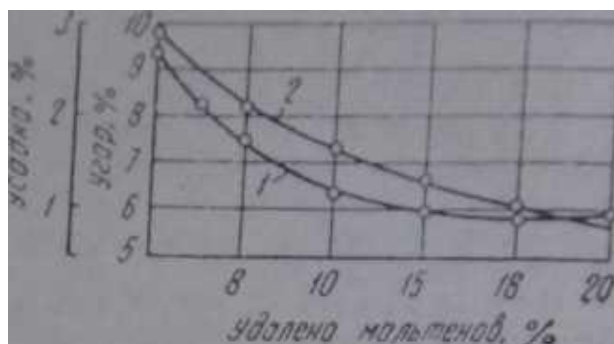


Рисунок 1.3– Влияние содержания мальтенов в пеке на угар (1) и на усадку (2) при обжиге

1.4.Термохимические превращения пека при термообработке спрессованных заготовок.

Переработка углеграфитовых материалов на основе каменноугольного пека осуществляется при высоких температурах, поэтому исследования термохимических превращений пека является очень важным.

Каменноугольный пек является реакционноспособным материалом. При действии температуры в присутствии кислорода в пеке протекают разные химические процессы, которые приводят к изменению его свойств.

Для исследования термохимических превращений пека в процессе его карбонизации определяют групповой состав продуктов на отдельных стадиях термического действия. Следует отметить, что на характер термохимических превращений значительно большее влияние оказывают технологические условия термической обработки, чем характеристика начального сырья. Характер изменения группового состава пека при нагреве в неизотермических условиях в принципе аналогичный характеру его изменений в изотермических условиях.

Общей для большинства работ является разбивка процесса термохимических превращений на стадии: первая стадия (200...400 °С) испарения легких компонентов; вторая стадия (400...480 °С) связана с интенсивной деструкцией со значительными скоростями разрыва связей; третья стадия (450...550 °С) охватывает поликонденсацию жидких и твердых

продуктов; четвертая стадия отвечает совокупности процессов дегидрирования и деметилирования полукокса выше 550 °С [26, 27].

Отличие в характере термохимических превращений отдельных фракций пека сводится в основном к постепенной замене эндотермического эффекта экзотермическим, свойственного сложным полиядерным ароматическим соединениям фракций. По характеру карбонизации и величине энергии активации бета – фракция занимает промежуточное положение между альфа – и гамма – фракциями, что согласовывается с существующими представлениями об их химическом составе и молекулярной структуре [28].

Изучение кинетики процесса термохимических превращений пека является очень сложным, поскольку состоит из ряда параллельно-последовательных реакций. Кинетические исследования, обычно, включают измерение скорости реакций и факторов влияющих на скорости. Для исследований обычно применяют дериватографический анализ. При комплексном термическом анализе на дериватографе записываются 4 кривые, характеризующие термохимические превращения: потеря массы, скорость потери массы, тепловые эффекты реакций и скорость повышения температуры нагрева. Температурные интервалы процессов деструкции и поликонденсации каменноугольных пеков определяются свойствами пеков и условиями проведения термообработки.

Итогом термохимических превращений каменноугольного пека является образование кокса, связывающего зерна наполнителя.

Процесс карбонизации связующего сопровождается образованием мезофазы – жидких кристаллов с ориентированной структурой [25]. Мезофаза состоит, преимущественно из конденсированных ароматических структур с числом бензольных колец от 10 до 15, соединенных алкильными или гидроалкильными группами и образуется в виде сферолитов при температуре более 350 °С. Мезофаза образуется в результате того, что многоядерные ароматические соединения с молекулярной массой 800 и выше

под действием сил дисперсии и сил Ван-дер-Ваальса начинают располагаться параллельно, гексагональными слоями и стремятся приобрести минимальную поверхность. Сначала сферолиты имеют небольшие размеры, но по мере повышения температуры начинается их интенсивный рост как за счет изотропной пековой фазы, так и в результате коагуляции.

При достижении стадии полукокса происходит формирование основы структуры кокса из пека. На структурирование мезофазы большое влияние оказывают вещества нерастворимые в хинолине, которые являются зародышами мезофазы. Нерастворимые в хинолине повышают число сферолитов, но мешают их росту. Именно поэтому содержание нерастворимых в хинолине в каменноугольных пеках ограничивается. Размер жидких кристаллитов, их способность к коалесценции и степень упорядоченности структуры определяются, также, свойствами пека.

Изучение влияния поверхности дисперсного углеродного наполнителя и скорости нагрева на кинетику термических процессов превращения каменноугольного пека методом термогравиметрического анализа показали, что термохимические превращения пека протекают в 3 стадии [29]. На первой стадии в температурном интервале 130...400 °С поверхность наполнителя не оказывает влияния на кинетику процесса, а эффективная энергия активации имеет низкое значение. На 2 стадии в температурном интервале 300...480 °С также не наблюдается влияния поверхности частиц на кинетику процесса. Для 3 стадии 400...600 °С влияние поверхности частиц наполнителя заключается в значительном снижении эффективной энергии активации для среднетемпературного каменноугольного пека. В то же время кинетические параметры для высокотемпературного пека практически не изменяются от поверхности частиц наполнителя. Скорость нагревания на 1 стадии также не оказывает значительного влияния на кинетические параметры термохимических превращений пека. На 2 и 3 стадии отмечается значительное влияние скорости нагрева на кинетику термохимических превращений пека.

Анализ литературных источников [26, 27, 28] показал, что при действии на каменноугольный пек высоких температур, его состав и свойства изменяются и это необходимо учитывать при обработке композиционных материалов на их основе.

1.5 Влияние свойств связующего на формирование пористой структуры углеграфитовых материалов

Структура и свойства углеграфитовых изделий определяются составом исходных компонентов – наполнителя и связующего. При производстве углеграфитовых материалов наполнитель (нефтяной кокс, антрацит) предварительно прокаливается при температуре 1200...1300 °С и в процессе обжига практически не изменяется. Связующее – каменноугольный пек претерпевает глубокие, необратимые структурные изменения.

Увеличение количества связующего приводит к увеличению доли свободного, неструктурированного пека, что в свою очередь приводит к росту пластичности заготовок, относительного удлинения в интервале температур до 300 °С. Значительные релаксационные и деформационные процессы в заготовке разрыхляют структуру материала и способствуют увеличению пористости заготовок при обжиге.

Анализ линейных изменений углеграфитовых материалов в процессе нагрева показывает, что с увеличением количества связующего возрастает абсолютное значение максимального удлинения при нагревании до 200...250 °С. Скорость удлинения также растет с увеличением количества связующего. Увеличение количества продуктов пиролиза при низкой газопроницаемости образцов приводит к повышению давления, создаваемого ими, удлинения в интервале температур 250...450 °С и пористости. Физико - механические показатели обожженных и графитированных заготовок резко уменьшаются при отклонении содержания связующего от оптимального значения.

Пористость обожженных заготовок зависит от свойств связующего, его группового и химического состава. При одинаковом количестве связующего, чем выше содержание летучих веществ в пеке и меньше его спекающая способность, тем выше пористость обожженных заготовок. При оптимальном количестве связующего и одинаковом уровне пористости, физико - механические показатели обожженного и графитированного материала зависят от прочности спекания наполнителя и связующего и характера пористости.

В работе [30] изучалось влияние состава связующего на изменение пористой структуры и физико - механические свойства углеграфитовых материалов. Установлено, что для снижения общей пористости, увеличения плотности и прочности углеграфитового материала, необходимо модифицировать состав связующего специальными добавками в виде терморезистивных смол. Применение композиционного связующего приводит к снижению линейных изменений заготовок в процессе нагрева и снижению пористости.

Изучение влияния группового состава пека на формирование физико - механических показателей углеграфитовых материалов показали, что наибольшее влияние на изменение объемной плотности спрессованных заготовок оказывает содержание веществ нерастворимых в изооктане (γ -фракция), а обожженных и графитированных содержание веществ нерастворимых в хинолине (α_1 - фракция) [31]. Уменьшение объемной плотности и увеличение пористости углеграфитовых материалов на пеках с низким содержанием α_1 - фракции можно объяснить, в основном, большим угаром, меньшим выходом кокса из пека.

1.6 Использование модифицирующих добавок к пеку для улучшения его спекающей способности и снижения пористости углеграфитовых материалов

Одним из способов модификации связующего с целью повышения степени ароматизации пека, снижения пористости углеграфитовых материалов, увеличения их плотности и прочности является обработка его воздухом при температуре 220...320 °С [32]. Кислород способствует дегидрогенизации и конденсации молекул углеводородов и происходит изменение группового состава связующего. Однако, технология термоокисления не способна обеспечивать стабильное производство качественных пеков и этот метод не пользуется успехом у потребителей электродного пека вследствие понижения термической стабильности пека.

Более эффективным способом повышения выхода коксового остатка из пека является использование различных добавок к пеку, таких как сера, поверхностно активные вещества, окислительные агенты [33].

Эти добавки не оказывают заметного влияния на вязкость пека, но повышают его коксующую способность, повышая свойства углеграфитовых материалов.

В работе [34] изучены возможные направления модификации свойств электродных пеков с целью наращивания содержания высокомолекулярных фракций группового состава. Такими направлениями являются термообработка в присутствии химически - активных добавок и термообработка под повышенным давлением. На основе комплекса исследований разработаны: технология термообработки пека в присутствии сульфата аммония; технология производства модифицирующей добавки на основе сульфированной антраценовой фракции; технология модификации электродного пека, включающая термообработку исходного пека под повышенным давлением и резкий сброс рабочего давления для снижения содержания низкомолекулярных компонентов.

Известен способ получения графитированных конструкционных материалов нового поколения с повышенными физико - механическими характеристиками при изготовлении которых использовался наноструктурированный каменноугольный пек, модифицированный добавкой нанодисперсного углерода в количестве 0,3...1,0 мас. % [35,36]. В таблице 1.8 представлены характеристики нанодисперсного углерода, используемого в качестве модифицирующей добавки к пеку. Высокая удельная поверхность, а также малые размеры частиц модифицирующей добавки делают этот материал, по мнению авторов, одним из перспективных в качестве модифицирующей добавки. Введенный в каменноугольный пек нанодисперсный углерод образует при смешивании связующего с наполнителем на поверхности раздела фаз наполнитель-связующее, а также в самом связующем наноструктурные элементы, которые определенным образом влияют на формирование пористой структуры и физико - механических свойств всей композиции.

Таблица 1.8 – Свойства нанодисперсного углерода

Показатели	Среднее значение	Метод определения
Пикнометрическая плотность, г/см ³	2,007	Автопикнометр «Micrometrics»
Удельная поверхность, м ² /г	300	МИ 00200851-311-2006
Сорбционная емкость, см ³ /г	214	–
Размеры частиц, нм	67	Сканирование кантилевером NSG03 с резонансной частотой 96кГц
Размеры наноструктурных образований частиц, нм	605	–

Модифицирующая добавка, обладающая высокой удельной поверхностью, сорбирует легколетучие вещества пека, способствуя их более высокой карбонизации в процессе термообработки, что приводит к увеличению выхода коксового остатка из пека снижению пористости и увеличению физико-механических показателей углеграфитовых материалов. В таблицах 1.9; 1.10 приведены данные по изменению свойств пека при его модификации нанодисперсным углеродом и сравнительная характеристика физико – механических свойств углеграфитового материала.

Исходя из таблиц форма и структурные свойства этой добавки исследованы недостаточно подробно и технология получения этой добавки сложна и дорогостояща.

Таблица 1.9 – Сравнение свойств модифицированного и не модифицированного каменноугольного пека

Показатели	Немодифицированный пек	Модифицированный пек
Содержание летучих веществ, %	63	62
Краевой угол смачивания, град	35	37
Потеря массы до 360 °С, %	21	18
Выход коксового остатка, %	40	43

Таблица 1.10 – Сравнительная характеристика физико - механических показателей образцов графита

Показатели	Образцы на немодифицированном пеке	Образцы на модифицированном пеке
Объемная плотность, %	100	110
Пористость, %	100	90
Объемная усадка при термообработке, %	100	100
Потеря массы при термообработке, %	100	96
Удельное электросопротивление, %	100	75
Предел прочности при сжатии, %	100	125

В институте «НИИГрафит» в течение последних 20 лет проводятся исследования закономерностей формирования спекающей и коксующей способности пеков в присутствии углеродных нанотрубок и углеродных волокон [37]. Разработаны способы модификации пеков, особенности взаимодействия их с модифицирующими добавками и влияние добавок на пористую структуру и свойства углеродных материалов.

В качестве модифицирующих добавок использовались малослойные и многослойные углеродные нанотрубки, полученные из газовой фазы (метана, пропан - бутановой фракции) с использованием различных катализаторов. Наиболее перспективной модифицирующей добавкой авторы [37] считают нанодисперсный углерод GNC, полученный термическим гидрохлорированием метана. Наноструктурированный каменноугольный пек получали введением в его состав разными способами (смешивание порошков с дальнейшим заправлением смесей, электростатическое напыление и другие

способы) малых добавок GNC. Эффект от введения в пек до 0,3 % GNC с высокой удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$ приводит к увеличению коксового остатка на 15,2 % и спекающих свойств связующего на 45,7 %. Графит, изготовленный с использованием модифицированного связующего имеет на 22 % ниже удельное электросопротивление и на 25...50% выше механическую прочность на сжатие за счет снижения пористости и увеличения плотности углеродных материалов. Однако, для подтверждения полученных результатов необходимо провести расширенные испытания использования этой модифицирующей добавки в углеграфитовых материалах в опытно-промышленных условиях.

В работах [38, 39] было изучено влияние стабилизатора – ирганокс - 1010 (продукта конденсации фенолов) на термодеструкцию каменноугольного пека и углеграфитовых материалов на его основе. На рисунке 1.4 представлены данные по влиянию добавки ирганокса на потерю массы каменноугольного пека и углеродного композита от времени термической обработки. Из полученных данных видно, что потери массы каменноугольного пека в присутствии ирганокса меньше, чем без него. Это свидетельствует о том, что при термической обработке пека и пекокомпозитов с ирганоксом происходят термохимические превращения, в результате которых выделяются низкомолекулярные вещества.

Исследования влияния добавок углеродных нанотрубок (УНТ) на вязкость низкотемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков показали, что модификация пека УНТ уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего. При этом выход летучих веществ из пека снижается, выход коксового остатка увеличивается и улучшаются свойства углеграфитовых материалов [40].

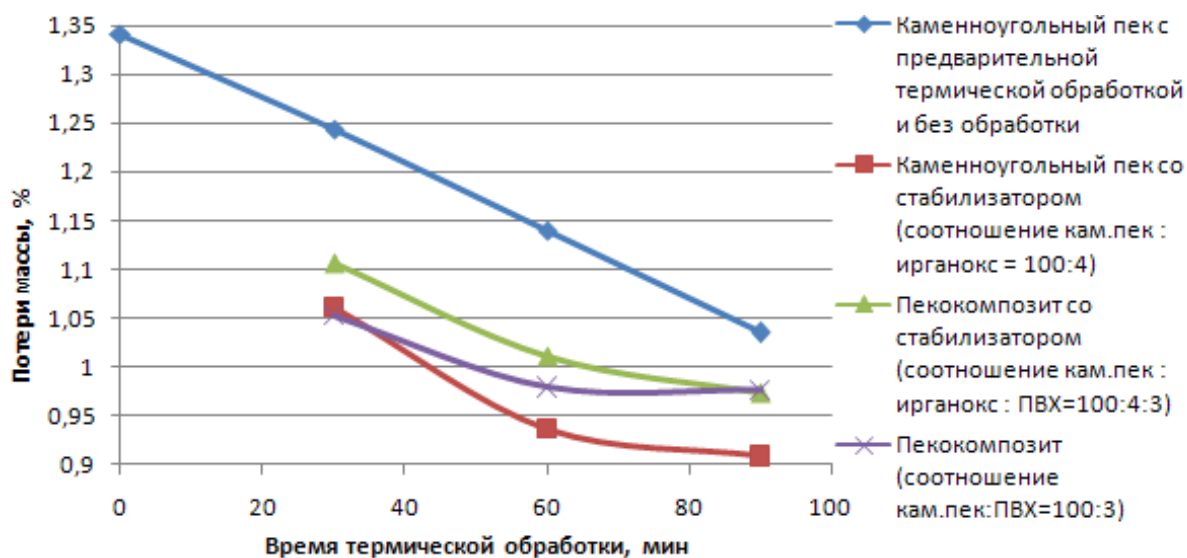


Рисунок 1.4 – Зависимость потери массы каменноугольного пека с добавкой ирганокса и пекокомпозита от времени термической обработки

Исследования влияния добавок углеродных нанотрубок (УНТ) на вязкость низкотемпературных и высокотемпературным каменноугольных пеков показали, что модификация пека УНТ уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не повышает вязкость, не уменьшает температурный диапазон вязко - текучего состояния связующего. При этом выход летучих веществ из пека снижается, выход коксового остатка увеличивается и улучшаются свойства углеграфитовых материалов [40].

Исследованиями влияние композиционного состава связующего на формирование пористой структуры углеродных материалов установлено [34], что существенное влияние на объемно - структурные изменения углеродных материалов оказывает добавка в связующее термореактивной смолы. В процессе термообработки углеродных материалов с композиционным связующим происходят не только химические реакции, но и физико - химические изменения структуры. При нагреве до 200 °С изменяется физико - химическая структура смолы, что связано с образованием и слиянием микропор и уменьшается величина линейных изменений материала. Добавка смолы в связующее в количестве 1,5...2,5 % смещает

структурные превращения пека в сторону низких температур на 50 °С и снижает их интенсивность, что положительно сказывается на условиях формирования структуры. Как видно из таблицы 1.11, объем открытых пор углеграфитовых материалов с использованием композиционного связующего с добавкой термореактивной фенольной смолы значительно уменьшается. С увеличением количества добавки смолы до 3,5 % происходит более интенсивный разрыв межатомных связей, увеличение выхода летучих веществ и увеличение открытой пористости, однако величина открытой пористости тем не менее ниже, чем при использовании связующего без добавки.

Таблица 1.11 – Характеристика поровой структуры углеродного материала с добавкой термореактивной смолы

Количество смолы, %	Открытая пористость, %	Объем пор по радиусам мкм, %			
		50...20	20...10	10...5	5...2,5
Без добавки	13,19	1,3	2,13	3,84	5,92
1,5	7,54	0,53	0,71	1,88	4,56
2,5	8,03	0,65	0,8	2,24	4,34
3,5	10,88	1,08	2,37	2,26	5,18

Добавка 1,5...2,5 % смолы оказалась наиболее оптимальной, количество крупных пор уменьшается, а мелких возрастает. Введение 1,5 % добавки приводит к уплотнению материала с развитием изолированных пор, структура материала становится однороднее, формируются более узкие поры. Это обеспечивает получение изделий с высокой механической прочностью, низкой пористостью и высокой стойкостью к абразивному износу.

Известны способы модификации пека органическими присадками с целью регулирования группового состава пека, а именно содержания нерастворимых в хинолине (α_1 - фракции) с целью улучшения качества пека и повышения его коксующей способности [41].

Проведены исследования по выявлению возможности направленного изменения свойств каменноугольного пека путем модификации их синтетическими полимерами фенолформальдегидной и фурановой групп [42]. В литературе приведены данные по использованию в качестве модифицирующих добавок к пеку дифурфурилиденацетона, который получают в промышленных условиях. Оптимальное содержание данной модифицирующей добавки в пек составляет 10...20 %. Такое количество добавки обеспечивает снижение реакционной способности кокса из модифицированного пека, увеличение прочности и выхода коксового остатка из пека на 8...10 % в сравнении с пек без добавки. Результаты дериватографического анализа показали, что в отличие от добавки в пек фенолформальдегидной смолы, синтетический полимер вступает в химическое взаимодействие с пек. Процесс химического взаимодействия протекает с истощением карбонильных и гидроксильных групп, имеющих как в исходных пеках, так и в фурановых полимерах. Рентгеноструктурные исследования показали, что модификация пека синтетическими полимерами приводит к образованию более совершенной графитоподобной структуры. При использовании пеко - полимерных связующих, без усложнения технологии можно направленно регулировать пористость, плотность, механическую прочность, теплопроводность, удельное электросопротивление.

Выводы по разделу один

1 Анализ литературных данных показал, что пористость углеграфитовых материалов является одной из важнейших характеристик структуры и свойств материалов. На формирование пористой структуры УГМ влияет множество факторов, таких как грансостав наполнителя, соотношение наполнителя и связующего, свойства связующего, технологические режимы смешивания, прессования, обжига и графитации.

2 Одним из способов регулирования пористости УГМ является пропитка каменноугольным пеком, позволяющая снизить средний диаметр пор и повысить прочность и плотность материала. Однако пропитка удлиняет технологический цикл производства УГМ и повышается их себестоимость.

3 Уплотнение пироуглеродом, также является одним из способов регулирования пористой структуры, но это тоже дополнительная технологическая операция.

4 Известны способы регулирования пористости путем введения различных добавок к пеку, например, полиэтиленового воска. Эта добавка приводит к росту пористости и уменьшению прочности материала.

5 В настоящее время основным связующим веществом при производстве УГМ является каменноугольный пек, а выход коксового остатка из пека является тем показателем, который влияет на плотность и прочность УГМ.

6 При термообработке в каменноугольном пеке протекают различные химические процессы, которые влияют на свойства пека и свойства УГМ на его основе. Поэтому изучение кинетики процесса термохимических превращений пека при термообработке является очень важным. Одним из методов изучения процесса термохимических превращений пека является термогравиметрический анализ.

7 В литературе известны способы модификации каменноугольного пека кислородом воздуха, а также различными добавками, такими как терморезактивные смолы, сера, поверхностно-активные вещества, окислительные агенты, нанодисперсный углерод, ирванококк, нанотрубки и т.д. Однако все эти способы не нашли промышленного применения в действующих технологиях ввиду недостаточности исследования этих добавок и их высокой стоимости.

8 Известны модифицирующие добавки каменноугольного происхождения с высоким выходом коксового остатка, такие как CARBOREZ P - продукт перегонки каменноугольной смолы. Эти добавки

используются в огнеупорной промышленности и позволяют повысить качество огнеупоров без применения дополнительных технологических операций. Однако в литературе отсутствует информация по использованию коксообразующих добавок к пеку при производстве УГМ.

9 В литературных источниках нет информации об использовании модифицирующих добавок, таких как, пульвербакелит (СПФ) и CARBOREZ P в углеродных материалах, известна только об использовании данных добавок в огнеупорной промышленности. Учитывая вышеизложенное, изучение влияния вида и количества добавок к каменноугольному пеку на свойства и пористость углеграфитовых композиционных материалов является актуальной и необходимой.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Каменноугольные среднетемпературные пеки

Для проведения исследований влияния модифицирующих добавок к пеку на свойства пека и углеграфитовых материалов на их основе были взяты каменноугольные пеки разных производителей: Губахинского коксохимического завода (ОАО «Губахинский кокс», Магнитогорского металлургического комбината (ОАО «ММК») и Русской металлургической компании (ЗАО «РМК» является дочерним предприятием ОАО «ММК»). Свойства пеков представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Свойства каменноугольных пеков

Наименование	ГОСТ 10200 (марка А)	Требование электродных заводов	Фактические показатели пека, полученные с завода		
			ОАО «Губахинский кокс»	ЗАО «РМК»	«ММК»
Температура размягчения по КИС, °С	65...70	68...73	70	73	71
Летучие вещества, %	59...63	58...61	62	62	64
Вещества нерастворимые в толуоле, %	24...28	25...31	28	26	25
Вещества нерастворимые в хинолине, %	Не более 7	5...8	4	6	6
Коксовый остаток, %	–	Не менее 51 %	50	50,5	48
Зола, %	Не более 0,3	Не более 0,3	0,2	0,25	0,15

Как сказано в литературных источниках производители углеграфитовой продукции выдвигают свои требования по величине выхода коксового остатка из пека и определяют его при входном контроле пека.

2.1.2 Модифицирующие добавки

В качестве модифицирующих добавок были взяты CARBOREZ P и пульвербакелит (СФП), свойства которых представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 – Свойства модифицирующей добавки пульвербакелит (СФП)

Свойства ГОСТ 3552 - 47	Единицы измерения	Значения
Массовая доля уротропина	%	6...10
Подвижность расплава	мм	40...90
Остаток на сите с сеткой №0112, не более	%	2,0
Летучесть, не более	%	5,1
Содержание свободного фенола, не более	%	3,5

Пульвербакелит (СФП) представляет собой смесь порошка термопластичной фенолформальдегидной смолы (продукта поликонденсации фенолов с формальдегидом) и отвердителя (уротропина). Механизм действия модифицирующей добавки пульвербакелита основан на создании полимером пространственных структур, направленных на увеличение выхода кокса из пека и прочности углеграфитовых материалов на их основе.

Таблица 2.3 – Свойства модифицирующей добавки CARBOREZ P

Свойства	Ед. измере- ния	Значения	
		Типичное значение	Согласно спецификации
Температура размягчения по Меттлеру (DIN 51920)	°С	235	мин. 200
Доля зерен <0,400 мм (DIN 51938)	%		90

Доля зерен <0,080 мм (DIN 51938)	%		50
Коксовый остаток (DIN 51905)	%	85	мин. 80
Содержание бенз(а)пирена (HPLC)	ppm	300	макс. 500

Модифицирующая добавка CARBOREZ P является продуктом перегонки каменноугольной смолы и имеет высокий выход коксового остатка (85 %) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пеком (51...56 %).

2.1.3 Образцы углеграфитовых материалов

Для проведения исследований были изготовлены 2 партии модельных образцов.

Для изготовления первой партии углеграфитовых материалов был использован нефтяной малосернистый кокс, каменноугольный среднетемпературный пек, а также пек модифицированный добавками СФП и CARBOREZ P в количестве 5 % и 14 %. Рецепт подготовки лабораторных моделей представлен в Таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Рецепт изготовления лабораторных моделей образцов

Материал	Фракция, мм	Контрольный грансостав фракции	Содержание фракции в рецепте, %
Нефтяной прокаленный кокс	– 2,5 + 1,25	+ 2,5 мм, не более 10 % – 2,5 + 1,25 мм, 85±5%	14
Нефтяной прокаленный кокс	– 1,25 + 0,5	+ 1,25 мм, не более 10% – 1,25 + 0,5 мм, 85±5%	8

Нефтяной прокаленный кокс	- 0,5 + 0,0	+ 0,5 мм, не более 20 % - 0,071 мм, не более 20 %	13
Нефтяной прокаленный кокс	Тонкий помол	-0,071 мм, 62 ± 4%	60
Среднетемпературный пек	—	—	25 ± 1 %
Добавка СФП и CARBOREZ P	—	—	5% и 14% от массы пека

Подготовленные в необходимом количестве фракции нефтяного кокса смешивали с пеком без добавок, а также с пеком модифицированным добавками. В рецептах с коксообразующими добавками количество пека снижали на 1...2 %.

Для изготовления второй партии модельных образцов в качестве твердого сырья был использован термоантрацит с добавлением графита и карбида кремния. Этот рецепт использовался для разработки технологии изготовления микропористых доменных блоков, для которых очень важна пористая структура. В качестве связующего был использован среднетемпературный каменноугольный пек, а также пек модифицированный добавками СФП и CARBOREZ P в количестве 1...3 % от количества пека. При этом добавки вводили в сухую шихту при ее составлении перед смешиванием. В таблице 2.5 представлены рецепты изготовления лабораторных моделей.

Таблица 2.5 – рецепты изготовления лабораторных моделей на основе термоантрацита и модифицированного среднетемпературного каменноугольного пека.

Материал	Фракция, мм	Содержание фракции в пеке, %			
		Без добавок	С добавкой СФП	С добавкой СФП	С добавкой CARBOREZ Р
Термо- антрацит	– 4,0 + 1,25	11	11	11	11
	– 1,25 + 0,0	22	22	22	22
	– 0,5 + 0	17	17	17	17
Графит	– 1,25 + 0	20	20	20	20
	– 0,5 + 0	10	10	10	10
Карбид кремния	– 0,071	20	20	20	20
Пек	–	21	20	18	20
Добавки		–	1	3	1

Смешивание проводили в лабораторной смесильной машине при температуре 140...150 °С. Время смешивания сухой шихты без пека составляло 15 минут, с пеком смешивали в течение 45 минут. Из углеродной массы на лабораторном гидравлическом прессе были спрессованы образцы методом экструзии (выдавливания) диаметром 40 мм. Обжиг образцов проводился в среде пересыпочногo материала – каменноугольного кокса, в лабораторной печи со скоростью 5 °С/час до максимальной температуры 900 °С. Далее были определены физико - механические свойства обожженных моделей, такие как кажущаяся и истинная плотность, общая пористость, механическая прочность на сжатие, а также средний диаметр пор методом ртутной порометрии.

2.2 Методы исследования пеков и модифицирующих добавок

2.2.1 Метод определения температуры размягчения каменноугольного пека модифицирующей добавки CARBOREZ P

Существует несколько методов измерения температуры размягчения пека, одним из которых является метод определения по кольцу и стержню. Этот метод и используется в России. Сущность метода заключается в нагревании навески пека, запрессованной в металлическое кольцо, которое устанавливается на специальную подставку. Вся конструкция помещается в ванну с водой и подогревается на электроплите. На пековую пластину в центре устанавливают металлический стержень определенного веса. Температура воды поднимается по установленному графику и стержень постепенно продавливает пековую пластину. Температура при которой нижний конец стержня коснется дна колбы и принимается за температуру размягчения пека.

2.2.2 Метод определения группового состава пека

Определение в каменноугольном пеке веществ нерастворимых в хинолине.

Вещества, содержащиеся в пробе, которые растворяются в хинолине, выделяются при температуре 80 °С. Нерастворимые вещества фильтруются, сушатся и взвешиваются. Содержание нерастворимого в хинолине вещества рассчитывается как пропорция массы нерастворимых веществ к массе изначальной пробы, выражаемая как доля массы в процентах.

Определение содержания веществ нерастворимых в толуоле.

Метод служит для определения нерастворимых в толуоле (толуолах) компонентах смол, пеков и подобных продуктов.

Нерастворимый в толуоле остаток содержит также золообразующие компоненты исследуемого материала. Нерастворимый в толуоле остаток, из высоко- и средномолекулярных смол, для обозначения которых используются названия α - и β - смолы или Н - и М - смолы.

Компоненты исследуемой пробы, растворившиеся в кипящем толуоле, экстрагируют. Нерастворимые компоненты отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Нерастворимый в толуоле осадок рассчитывают как отношение массы нерастворимых компонентов к массе пробы и выражают в виде массовой доли в %.

2.2.3 Метод определения содержания летучих веществ в пеке

Содержание летучих составляющих определяется по потере в массе на количество содержащейся воды, которая происходит вследствие нагревания образца при стандартизированных условиях.

Минеральные составляющие, содержащиеся в образце, могут под воздействием условий испытания также терять в массе, при этом уменьшение массы зависит как от вида, так и от количества содержащихся минералов.

Аналитически влажный образец топлива при отсутствии доступа воздуха нагревается 7 мин. до 900 °С. Доля летучих составляющих рассчитывается, корректируется на потерю в массе образца, обусловленной выделением влаги.

2.2.4 Метод определения выхода коксового остатка из пека

Сущность метода заключается в нагревании навески материала пека при температуре 550 ± 10 °С и определении массы образующегося коксового остатка.

Для выполнения анализа используются фарфоровые тигли с крышками диаметром 600 мм и высотой 60 мм, печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до 900 °С.

Две пробы пека массой по 1 г каждая фракции – $0,315 + 0,2$ мм помещаются в тигли, предварительно прокаленные до постоянного веса. Взвешивание пробы пека производят с погрешностью не более 2 мг. Тигли с навесками пека помещаются в металлические тигли и упаковываются пересыпкой из прокаленного нефтяного кокса фракции – $0,5 + 0,2$ мм. Далее тигли устанавливаются в муфельную печь нагретую до 550 ± 10 °С и нагревают пробы пека в течение 2,5 часа. Затем пробы вынимаются из муфельной печи и охлаждаются в течение 1,5 часа.

Выход коксового остатка определяют по формуле:

$$КО = m_1/m \cdot 100 \% ,$$

где m_1 – масса остатка после коксования в г, определяемая как разность между массой тигля с крышкой и остатком и массой пустого тигля с крышкой, г;

m – масса навески пека, г.

Результаты двух параллельных определений вычисляются до первого знака после запятой.

За результат измерения принимают средне арифметическое двух параллельных определений, округленное до целого числа.

Результаты двух параллельных определений не должны отличаться более чем на 1 %.

2.2.5 Метод дериватографического анализа пеков

Общим свойством практически всех органических высокомолекулярных соединений, в том числе и каменноугольного пека, является их термическая неустойчивость. При нагревании они разлагаются с выделением летучих веществ. В первую очередь деструкции подвергаются связи с наименьшей энергией. В результате изучения процессов термического разложения было установлено, что эти процессы представляют собой совокупность физико-химических реакций, протекающих в определенных температурных интервалах.

Большое количество одновременных взаимодействий последовательно – параллельного типа, а также разнообразие неидентифицированных веществ, которые участвуют в них, делают невозможным изучение таких процессов классическими методами химической кинетики.

Одним из методов лабораторного моделирования и изучения кинетики термического разложения веществ неопределенного состава, таких как каменноугольный пек (с модифицирующими добавками и без них), является термогравиметрия, которая основана на измерении потери массы исследуемого образца за счет выделения летучих веществ при изменении его температуры.

Сущность метода заключается в следующем: образец исследуемого пека нагревают с постоянной скоростью до заданной конечной температуры, фиксируя при этом изменение массы. По достижении образцом определенной температуры, зависящей от свойств пека, начинают происходить реакции, скорость которых заметна при данной температуре. При этом скорость потери массы увеличивается и вновь падает после завершения реакций. Таких стадий при термодеструкции одного образца может быть несколько.

Эти стадии могут протекать с выделением или поглощением тепла, поэтому при постоянной скорости подвода тепла рост температуры образца

может ускоряться (в случае экзотермического эффекта, проходящего с выделением тепла) или замедляться (если тепловой эффект эндотермический, проходящий с поглощением тепла).

Иногда бывает важно знать и величину скорости химических реакций, для чего применяют запись скоростей потери массы и изменения температуры. Таким образом, при термогравиметрическом анализе получают кривые потери массы образца и подъема температуры, а также кривые скорости потери массы и скорости подъема температуры. Первые две кривые называются интегральными, вторые дифференциальными.

Анализ в ходе которого определяют связь потери массы и ее производной с изменением температуры, называют термогравиметрией. При установлении связи скорости изменения температуры с температурным режимом говорят о термографическом анализе. Методика, включающая одновременно термогравиметрический и термографический анализы, называется совмещенным термическим анализом. Приборы для его проведения называются дериватографами, которые позволяют одновременно автоматически регистрировать четыре кривые, характеризующие процесс термических превращений вещества:

- потерю массы (ТГ);
- подъем температуры образца (Т);
- скорость потери массы (ДТГ), которая характеризует кинетику термической деструкции;
- скорость изменения температуры (ДТА), которая отражает изменение энтальпии, т.е. тепловые эффекты реакций, протекающих в массе вещества и структурно-фазовых перестроек.

При проведении дериватографического анализа в два одинаковых тигля (платиновых или керамических), конструкция которых обеспечивает замер температуры непосредственно в навеске вещества, загружается исследуемый образец пека и инертное в условиях анализа вещество (Al_2O_3 или MgO). Оба тигля помещаются в электропечь дериватографа. Печь

снабжена термовесами и дифференциальной термопарой для измерения потери веса и температуры.

Чтобы исключить реакции окисления термический анализ проводится в инертной атмосфере азота. Чтобы избежать накопления летучих веществ, в дериватографе предусмотрен их отсос.

При проведении сравнительного анализа пека и пека с модифицирующими добавками масса образцов и их грансостав должны быть идентичны.

В результате нагрева масса исследуемого образца изменяется и стрелка весов отклоняется от равновесного состояния. Движение коромысла весов фиксируется регистрирующим устройством. По величине перемещения коромысла весов оценивается потеря массы (кривая ТГ), а по скорости перемещения строится кривая ДТГ.

Дифференциальная термопара для измерения температуры и скорости нагрева образована путем соединения двух одинаковых термопар навстречу друг другу по направлению ЭДС. Один спай термопар помещают в исследуемый образец, другой в инертное вещество, в котором не наблюдается тепловых эффектов в выбранном интервале температур.

В случае отсутствия тепловых эффектов суммарная ЭДС будет равняться нулю за счет взаимной компенсации ЭДС термопар. При протекании в образце процессов с выделением или поглощением тепла темп нагрева либо ускоряется, либо замедляется, соответственно, а баланс ЭДС нарушается. Появление суммарной ЭДС фиксируется гальванометром, подсоединенным к термопаре. Величина отклонения стрелки гальванометра пропорциональна разности температур образцов, а знак отклонения определяется знаком теплового эффекта наблюдаемой реакции. Таким образом по температуре образца строится кривая Т, а исходя из ЭДС дифференциальной термопары строится кривая ДТА.

При проведении дериватографического анализа каменноугольного пека и пека с модифицирующими добавками масса образца составляла 0,2 г., скорость нагрева 20 °С /мин, а температура нагрева 900 °С.

2.2.6 Метод определения кажущейся плотности и общей пористости образцов углеграфитовых материалов

Сущность метода определения кажущейся плотности заключается в определении отношения массы образца к его объему, включающему объем всех пор.

Для определения массы образцы взвешиваются на электронных весах с точностью до 0,01 г. Для вычисления объема образцы кубической формы (20 × 20 × 20 мм или 40 × 40 × 40 мм) измеряют в трех взаимно-перпендикулярных направлениях. В каждом направлении осуществляют 3 измерения по углам, расположенным по диагоналям и в середине каждой пары граней. Для образца цилиндрической формы измеряют высоту и диаметр в трех точках. Для образцов прямоугольной формы осуществляют по три замера для каждой пары граней и три замера по длине образца. По произведенным замерам на каждой грани образца находят среднее арифметическое значение. Далее определяют объем образца по формулам в зависимости от геометрии образцов.

Разделив вес образца на его объем получают кажущуюся плотность. Расчет проводят до 3 знака после запятой. Погрешность метода определения составляет ± 2 %.

Общую пористость определяют как отношение суммарного объема открытых и закрытых пор к объему образца, выраженное в процентах, по формуле:

$$П = (D_{и} - D_{к}) / D_{и} \cdot 100, \%$$

2.2.7 Метод определения среднего диаметра пор в образцах углеграфитовых материалов на ртутном порозиметре AutoPore IV9500

Сущность метода основана на свойстве ртути не смачивать твердые тела и заполнять поры только при соответствующем гидростатическом давлении. Каждому значению давления соответствует определенный радиус пор заполненных ртутью.

Для проведения испытаний образец углеграфитового материала размерами 2,5×2,5×2,5 мм взвешивается и помещается в пенетрометр, который в свою очередь помещается в порт низкого давления порозиметра. Затем из пробы откачивается воздух. Проводится анализ в условиях низкого давления 0,05...20 psia (300 Па...150 КПа) по заданной программе.

По завершению анализа пенетрометр извлекается из порта низкого давления и взвешивается. Далее пенетрометр помещается в порт высокого давления 20...30000 psia (150 Кпа...207 КПа) и проводится анализ. После проведения анализа перентрометр извлекается из порта высокого давления, разгружается в вытяжном шкафу над поддоном с водой и помещается в емкость для чистки пенетрометра моющим средством и изопропиловым спиртом. После промывки пенетрометр помещается в сушильный шкаф для высушивания при температуре 100 °С в течение 1 часа.

Обработка результатов измерения проводится специально разработанной программой. В отчете программы выводятся следующие параметры: основные показатели, таблица данных и график распределения пор по размерам.

В состав основных показателей входят:

- полный объем внедрения ртути в мл/г;
- площадь поверхности пор в м²/г;
- средний диаметр пор (объем), мкм;
- средний диаметр пор (площадь), мкм;
- средний диаметр пор, мкм;
- действительная плотность, г/мл;

- кажущаяся плотность, г/мл;
- пористость, %.

В состав таблицы входят данные по диаметру пор в мм, дифференциальному распределению пор по объему в % и интегральному распределению пор по объему в %.

На графике распределения пор по размерам должны быть представлены дифференциальная кривая распределения пор в виде гистограммы и интегральная кривая распределения пор по размерам.

2.3 Методы определения физико-механических показателей обожженных образцов

2.3.1 Определение кажущейся плотности

Определение кажущейся плотности заключается в определении отношения массы образца к его объему, включающему объем пор. Для определения массы образца взвешивают с точностью до 0,01 г. Образцы кубической формы измеряют в трех взаимно-перпендикулярных направлениях. В каждом направлении осуществляют 3 измерения по углам, расположенным по диагоналям и в середине каждой пары граней. Для образцов цилиндрической формы замеряют высоту и диаметр в трех точках. Для образцов прямоугольной формы осуществляют по три замера для каждой пары граней и три замера по длине.

По проведенным замерам для каждой грани образца находят среднеарифметическое значение.

Объем образца вычисляют по формулам:

$$V_{\text{куба}} = a \cdot b \cdot c, V_{\text{прямоугольника}} = a \cdot b \cdot l, V_{\text{цилиндра}} = \pi D^2 / 4 \times h, \text{ см}^3,$$

где a, b, c размеры граней образца, см, l длина образца, см, h высота образца, см, D диаметр образца, см.

Объем вычисляют с точностью до 0,01 мм³. Кажущуюся плотность вычисляют по формуле:

$$D_k = P/V \text{ г/см}^3.$$

Значение кажущейся плотности рассчитывают до 3 знака после запятой с последующим округлением до 2 знака. За окончательный результат определения плотности принимают среднее арифметическое значение всех производимых определений. Погрешность метода составляет $\pm 2 \%$.

2.3.2 Определение механической прочности на сжатие

Сущность метода заключается в приложении к образцу сжимающей нагрузки при постоянной скорости перемещения активной траверсы испытательной машины до его разрушения, с измерением максимальной нагрузки, выдерживаемой образцом и определением предела прочности как частного от деления значения нагрузки на площадь поперечного сечения образца. Определение предела прочности проводят на образцах диаметром $60 \pm 0,4$ мм, высотой $30 \pm 0,4$ мм, либо на образцах диаметром $30 \pm 0,2$ мм, высотой $30 \pm 0,2$ мм.

Грани образцов должны быть изготовлены без сколов, трещин, выкрошенных зерен. Грани должны быть взаимно перпендикулярны в пределах допускаемых отклонений по размерам образцов. Ось симметрии образца должна совпадать с направлением оси прессования.

Площадь поперечного сечения определяется по формуле:

$$S = \pi D^2/4 = 0,785 D^2$$

Площадь поперечного сечения вычисляется с точностью до 0,01 см².

Шкалу силоизмерителя (диапазон нагрузки) выбирают так, чтобы ожидаемая величина разрушающей нагрузки находилась в пределах

от 20 до 80 % от максимального значения выбранной шкалы. Образец устанавливают торцом в центр нижней опоры. Устанавливают стрелку указателя на нуль, включают машину и при скорости нагружения 4...10 мм/мин доводят установленный образец до разрушения. Машину выключают и снимают показания по шкале силоизмерителя. Величину разрушающей нагрузки отсчитывают с погрешностью одного наименьшего деления шкалы силоизмерителя.

Мехпрочность на сжатие рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{\text{сж}} = P / S \text{ кг/см}^2,$$

где P – разрушающая нагрузка, S площадь поперечного сечения образца.

Вычисление производится с точностью до 2 знака после запятой с последующим округлением до 1 знака. За окончательный результат принимают среднее арифметическое из всех произведенных измерений. Погрешность измерения не более 3 %.

2.3.3 Определение общей пористости

Общая пористость определяется как отношение суммарного объема открытых и закрытых пор к объему образца, выраженная в %. Пористость определяется расчетным методом с использованием результата средней кажущейся плотности и результата определения действительной плотности по формуле:

$$П = (1 - D_{\text{к}}/D_{\text{н}}) \times 100, \%$$

где $D_{\text{к}}$ и $D_{\text{н}}$ кажущаяся и действительная плотность образца.

Величину пористости рассчитывают с точностью до первого знака после запятой с последующим округлением до целого числа.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Определение потери массы каменноугольных пеков и модифицирующих добавок методом дериватографического анализа

Для производства углеграфитовой продукции электродные заводы России используют в основном среднетемпературные каменноугольные пеки различных поставщиков, свойства которых, в соответствии с требованиями ГОСТ (таблица 2.1). По требованиям ГОСТ не нормируется показатель выхода коксового остатка, от которого зависят плотность и прочность углеграфитовых материалов.

Производители углеграфитовой продукции выдвигают свои требования по величине выхода коксового остатка из пека и определяют его при входном контроле пека.

Сравнительный анализ свойств каменноугольного пека показывает, что пеки фактически имеют высокий выход летучих веществ 62...64 %, низкий выход коксового остатка 48...50 %, что приводит к снижению плотности, теплопроводности, механической прочности, повышению пористости, а соответственно к снижению эксплуатационных свойств углеграфитовых материалов.

Наряду с общепринятыми методами определения качества пеков по ГОСТ 10200 - 83 на первом этапе работы были проведены исследования пеков с использованием дериватографического метода анализа, проведенного на приборе термогравиметрического и дифференциально-термического анализа американской фирмы «Меттлер Толедо».

На рисунке 3.1 представлены данные термогравиметрического анализа каменноугольных пеков разных производителей.

Термогравиметрический анализ пеков показал, что температура начала потери массы для всех пеков одинаковая и составляет приблизительно 160...165 °С. Резкое изменение массы для всех рассмотренных пеков начинается ориентировочно при 240 °С, завершение

интенсивного газовыделения при термообработке для всех пеков происходит при температурах близких к 600 °С.

Основные отличия характера газовыделения отмечены в интервале температур 360...600 °С (Рисунок 3.2).

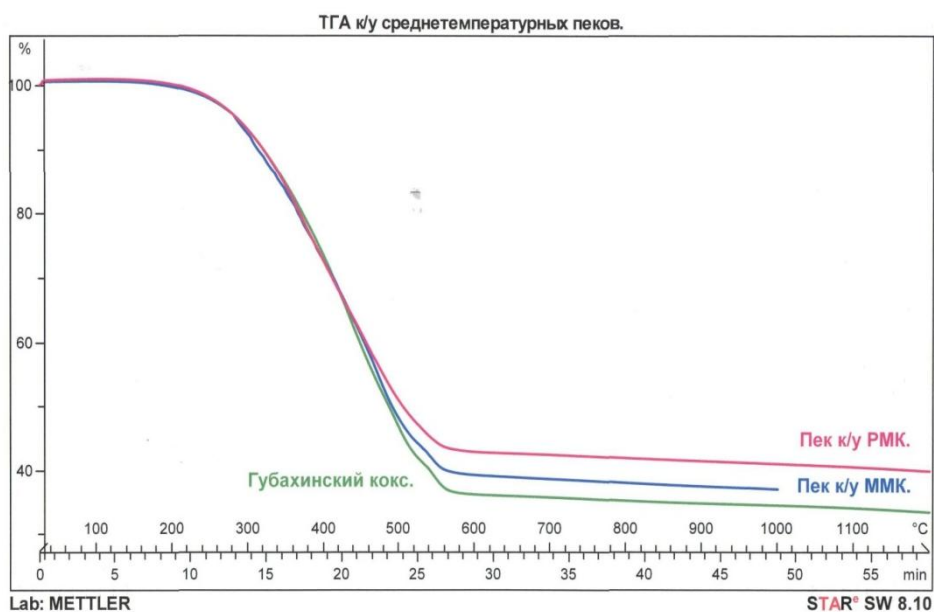


Рисунок 3.1 – Результаты термогравиметрического анализа каменноугольных пеков разных производителей

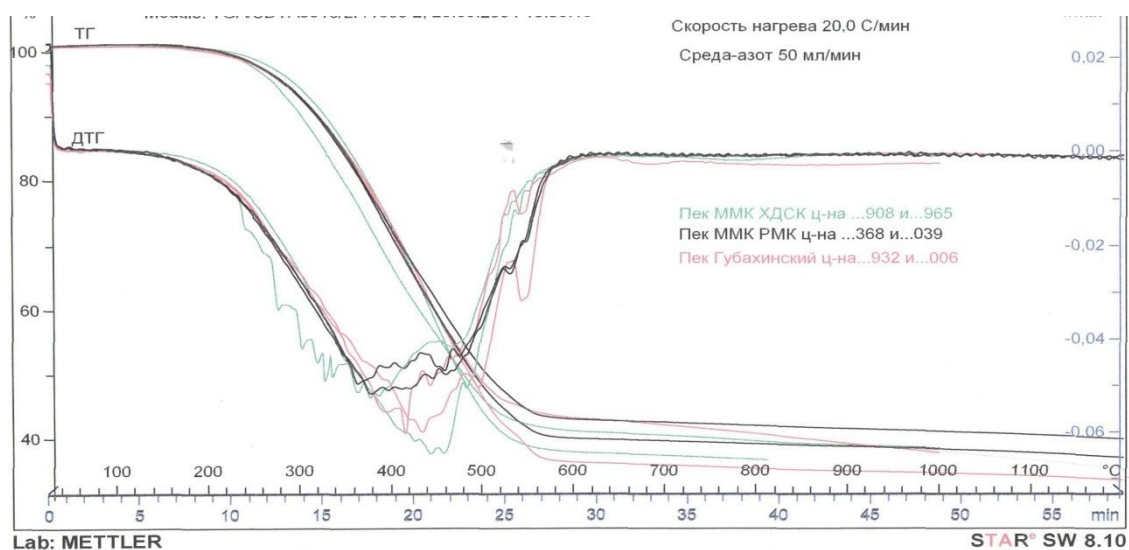


Рисунок 3.2 – Дифференциально-термический анализ пеков разных производителей

Для всех пеков наблюдается увеличение скорости газовыделения при температурах 240...460 °С, но интенсивность газовыделения в этом интервале температур максимальная для пеков Губахинского и ММК. Коксовый остаток этих пеков составляет 34 и 36 % соответственно. Максимальные скорости потери массы для пека ЗАО «РМК» сдвинуты в область более низких температур (360 °С) и на 60 °С меньше, чем для Губахинского пека (420 °С), на 80 °С меньше, чем для пека ММК (440 °С). То есть для пека ЗАО «РМК» процесс коксообразования начинается при более низкой температуре и поэтому коксовый остаток его выше, чем у пеков ОАО «ММК» и «Губахинский кокс» и составляет 40 %. На Рисунке 3.3 представлена зависимость выхода коксового остатка из пеков (по дериватографическому анализу) от производителей пека.



Рисунок 3.3 – Зависимость выхода коксового остатка от вида пека

Максимальный выход коксового остатка 40 % имеет пек «РМК». Минимальный выход коксового остатка 34 % у пека «Губахинский кокс».

Однако сырьевая база среднетемпературного каменноугольного пека такова, что рассчитывать на получения пека с высоким коксовым остатком не приходится.

Использование в производстве углеграфитовой продукции каменноугольных пеков с низким коксовым остатком приводит к снижению плотности, прочности, теплопроводности и других физико - механических показателей, увеличению количества дефектов в заготовках и снижению выходов годной продукции.

С целью улучшения структуры углеграфитовых композитов, снижения пористости и повышения физико - механических показателей, в настоящей работе использовались добавки к пеку, повышающие коксовый остаток, такие как CARBOREZ P и порошок бакелита (СФП).

Дериватографический анализ добавок к пеку CARBOREZ P и порошка бакелита (СФП) показал (рисунок 3.4), что температура начала потери массы добавки CARBOREZ P составляет ориентировочно 400 °С, и завершается процесс потери массы при температуре 570...590 °С.

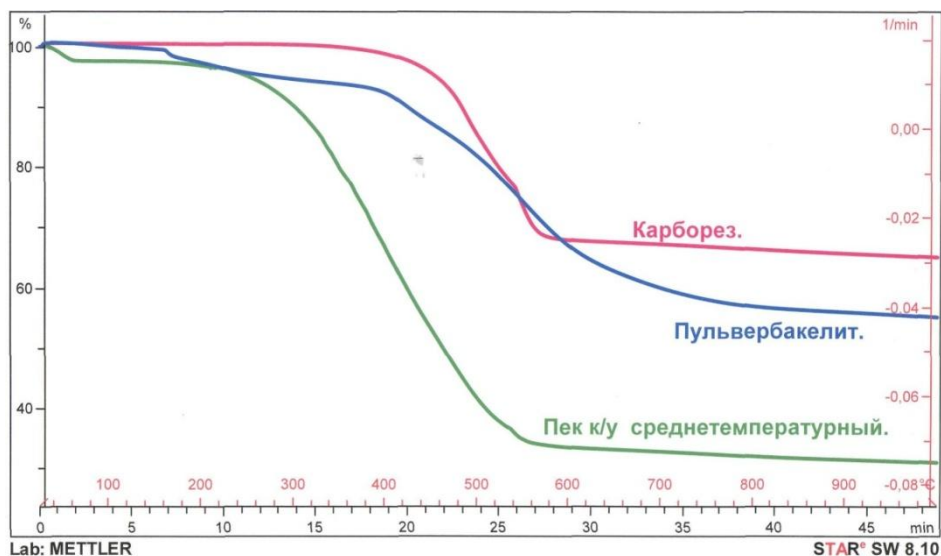


Рисунок 3.4 – Сравнительный термогравиметрический анализ среднетемпературного пека и добавок к пеку

Для добавки пульвербакелита температура начала потери массы составляет ориентировочно 180 °С, однако до 400 °С скорость потери массы невелика. Завершение процесса интенсивного газовыделения достигается у пульвербакелита при более высокой температуре, порядка 800 °С.

Температура начала потери массы среднетемпературного каменноугольного пека составляет ориентировочно 240 °С. Завершается процесс газовыделения при температуре 550 °С.

На рисунке 3.5 представлена зависимость температур начала и завершения процесса потери массы от вида связующего.

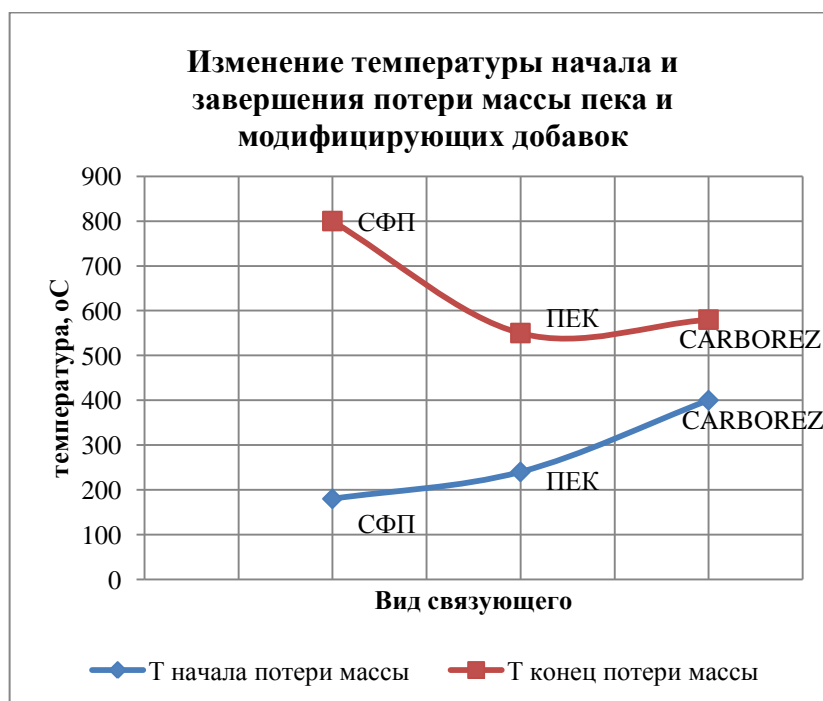


Рисунок 3.5 – Зависимость температур начала и завершения процесса потери массы

Температура начала потери массы возрастает в ряду СФП, пек, CARBOREZ Р, температура завершения процесса потери массы максимальная 800 °С у добавки СФП, минимальная 550 °С у пека. Следует отметить, что пек и CARBOREZ Р имеют близкие значения температуры завершения процесса потери массы.

Выход коксового остатка модифицирующих добавок и пека представлен на рисунке 3.6. Как видно из рисунка выход коксового остатка модифицирующих добавок, таких как CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) равен 67 и 56 % соответственно, выше чем у каменноугольного среднетемпературного пека (34 %) на 33 % и на 22 %, что подтверждает правильность выбранного направления увеличения выхода коксового остатка путем модификации пека.

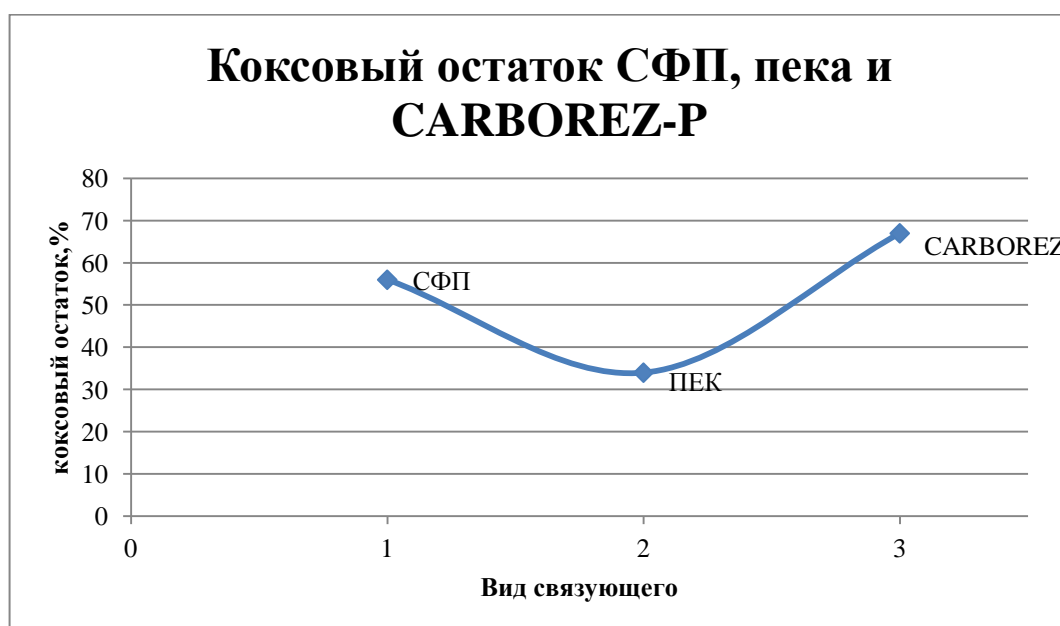


Рисунок 3.6 – Выход коксового остатка в зависимости от вида связующего

3.2 Определение потери массы каменноугольного пека модифицированного добавками методом дериватографического анализа

На втором этапе работы были проведены исследования свойств модифицированного добавками каменноугольного среднетемпературного пека. Модифицирующие добавки CARBOREZ P и пульвербакелит (СФП) добавляли к среднетемпературному каменноугольному пеку ОАО «Губахинский кокс» в количестве 5 % и 14 %, а также 5 %, 14 %, 24 % и 48 % соответственно. Результаты дериватографического анализа композиций каменноугольного пека и добавок представлены на рисунке 3.7.

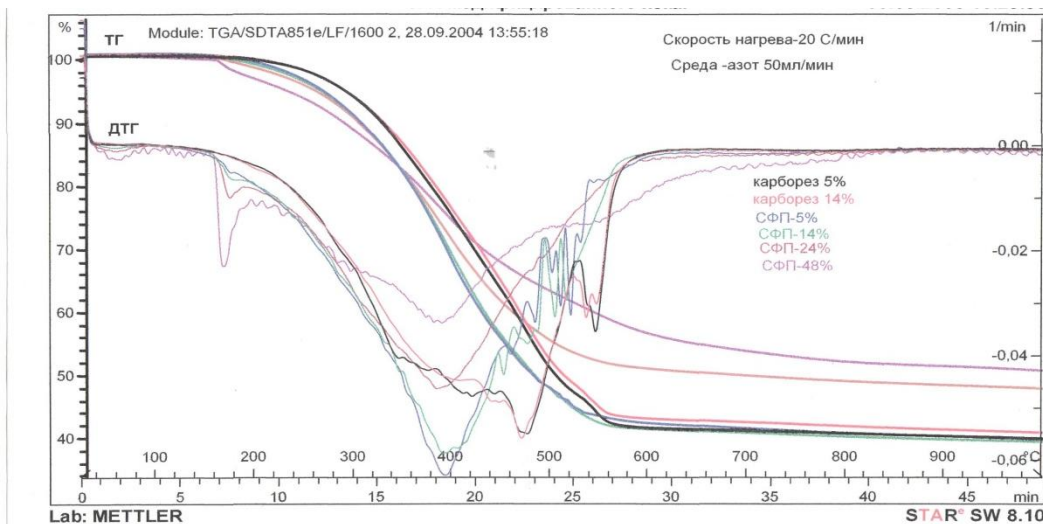


Рисунок 3.7 – Сравнительный термогравиметрический и дифференциально-термический анализ среднетемпературного пека с добавками CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП)

Как видно из анализа кривой потери массы образца (кривая ТГ, рисунок 3.7) использование модифицирующей добавки CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) в количестве 5 и 14 % приводит к увеличению выхода коксового остатка среднетемпературного пека на 8...10 % и 6...7 % соответственно. Полученные данные показывают, что изменение количества добавки к пеку от 5 до 14 % приводит к увеличению выхода коксового остатка на 2 % для CARBOREZ P и на 0,5 % для СФП. Увеличение же количества добавки пульвербакелита (СФП) до 24 % приводит к существенному росту выхода коксового остатка на 14 %, добавка СФП до 48 % приводит к росту выхода коксового остатка на 18 %.

Из-за ограниченного количества добавки CARBOREZ P не были проведены исследования свойств каменноугольного пека с содержанием данной добавки 24 % и 48 %.

Если сравнить две модифицирующие добавки, то добавка их в количестве 5 и 14 % приводит к не существенной разнице в увеличении выхода коксового остатка 0,5...2 %. Учитывая, что модифицирующие

добавки CARBOREZ P и СФП имеют высокую стоимость по сравнению с каменноугольным пеком (цена CARBOREZ P составляет 110000 руб/т, цена СФП 92000 руб/т, цена каменноугольного пека 13500 руб/т), то к промышленному применению следует рекомендовать содержание добавки 5 %.

На кривой скорости потери массы образца пека с добавкой СФП (кривая ДТГ, рисунок 3.7) в количестве 24 и особенно 48 % четко выражен первый пик потери массы при низкой температуре порядка 160 °С. Это свидетельствует о протекании процессов поликонденсации в композиции пека с добавкой. Поликонденсация модифицированного пека при температуре близкой к температуре смешивания может привести к увеличению вязкости массы и нарушению режима смешивания, вплоть до остановки смесильной машины. Завершение интенсивного газовыделения образцов пека с добавкой СФП в количестве 24 и 48 % сдвинуто в область более высоких температур 840...860 °С, что вероятно потребует увеличения продолжительности графика обжига изделий на модифицированном СФП пеке.

В связи с этим образцы углеграфитовых материалов были изготовлены с использованием модифицированного пека с содержанием модифицирующей добавки СФП в количестве 5 %.

Анализ скорости потери массы для пека модифицированного добавкой CARBOREZ P в количестве 5 % показал наличие двух четко выраженных пиков увеличения скорости газовыделения. Первый пик \approx на 20° смещен в область более низких температур по сравнению с чистым CARBORES P, второй пик совпадает по температуре со вторым пиком для чистого CARBORES P, но интенсивность газовыделения значительно ниже. Для пековой композиции с CARBORES P в количестве 14 % характерно наличие трех пиков увеличения скорости газовыделения. Первый пик по температурной шкале совпадает с аналогичным пиком для композиции с 5 % CARBORES P, второй пик смещен \approx на 10° по отношению ко второму пику

для CARBORES P в сторону снижения температуры и значительно ниже по интенсивности, третий пик совпадает со вторым пиком для CARBORES P, но газовыделение ниже по интенсивности. Завершение интенсивного газовыделения при термообработке композиций с CARBORES P соответствует температуре ≈ 600 °С (т.е. соответствует завершению интенсивного газовыделения чистого пека и чистого CARBORES P). В области более низких температур (менее 460 °С) процессы газовыделения по характеру ближе к процессам газовыделения пека.

Для пековых композиций с СФП в количестве 5 % и 14 % основное отличие наблюдается в области температур 420...530 °С, где для композиций отмечено чередование снижения и увеличения скоростей газовыделения, а для чистого пека отмечено снижение газовыделения. В других температурных интервалах характер газовыделения близок к характеру газовыделения чистого пека, а именно: первый низкотемпературный пик, характерный процессам поликонденсации, сглажен, максимальное газовыделение отмечено при температуре близкой к 400 °С, завершение интенсивного газовыделения при термообработке наблюдается \approx при 600 °С.

3.3 Определение физико-механических свойств углеграфитовых материалов с использованием модифицированного связующего

3.3.1 Обожженные образцы спрессованные на нефтяном коксе и среднетемпературном каменноугольном пеке модифицированном добавками

На третьем этапе проведения работы были исследованы свойства обожженных образцов, изготовленных с использованием модифицированного связующего. Физико-механические свойства модельных обожженных образцов на нефтяном коксе с использованием добавок к среднетемпературному каменноугольному пеку в количестве 5 % представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Физико-механические свойства модельных обожженных образцов на нефтяном коксе и модифицированном связующем.

Наименование показателей	Ед. измерения	Пек без добавок	Добавка CARBOREZ P 5%	Добавка СФП 5%
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,54	1,60	1,56
Действительная плотность	г/см ³	1,96	1,97	1,96
Пористость общая	%	21	19	20
Мехпрочность на сжатие	МПа	34,8	36,5	36,0
Средний диаметр пор	мкм	10	6	8

Полученные данные показывают, что введение в пек добавки CARBOREZ P в количестве – 5 % приводит к увеличению плотности с 1,54 г/см³ до 1,60 г/см³, механической прочности на сжатие с 34,8 МПа до 36,5 МПа, уменьшению общей пористости с 21 % до 19 % и снижению среднего диаметра пор с 10 до 6 микрон. Добавка пульвербакелита (СФП) в количестве 5 %, также оказывает положительное влияние на структуру и свойства обожженного материала. Механическая прочность и плотность обожженного материала с использованием модифицированного связующего увеличивается, общая пористость снижается, а средний диаметр пор уменьшается с 10 до 8 мкм.

Как показывают результаты, степень влияния при введении добавки СФП меньше, чем при введении добавки CARBOREZ P.

3.3.2 Обоженные образцы, спрессованные на термоантраците и каменноугольном среднетемпературном пеке модифицированном добавками.

В таблице 3.9 представлены физико-механические свойства обоженных образцов на основе термоантрацита.

Таблица 3.9 – Физико-механические свойства обоженных образцов

Наименование показателей	Един. изм.	Пек без добавок	Добавка СФП 5%	Добавка CARBOREZ P 5%
Кажущаяся плотность	г/см ³	1,57	1,58	1,65
Действительная плотность	г/см ³	1,98	1,96	1,97
Пористость общая	%	21	19	16
Мехпрочность на сжатие	МПа	53,0	67,3	69,6
Средний диаметр пор	мкм	2,6	2,2	2,0

Анализ физико-механических свойств обоженных образцов показывает, что коксообразующие добавки оказывают влияние как на плотность и механическую прочность так и на средний диаметр пор. Добавка СФП в количестве 5 % приводит к снижению пористости на 2 %, увеличению механической прочности на сжатие на 14,3 МПа и снижению среднего диаметра пор на 0,4 мкм.

Добавка CARBOREZ P в количестве 5 % способствует уменьшению пористости на 5 %, увеличению механической прочности на сжатие на 16,6 Ма и снижению среднего диаметра пор на 0,6 мкм.

Полученные данные по влиянию коксообразующих добавок на физико - механические свойства и пористость обоженных образцов на

основе термоантрацита, также как и на основе нефтяного кокса свидетельствуют о преимуществе косообразующей добавки CARBOREZ P.

Выводы по разделу три

1 Анализ выхода коксового остатка из среднетемпературных каменноугольных пеков разных производителей показал, что пеки имеют низкий выход коксового остатка 48 – 50 %, в то время как для получения углеграфитовых материалов с высокой плотностью и прочностью коксовый остаток из пека (по требованиям потребителей) должен быть не менее 51 %.

2 Сравнительный дериватографический анализ каменноугольных пеков ЗАО «РМК», ОАО «Губахинский кокс», ОАО «ММК» показал, что для пека ЗАО «РМК» процесс коксообразования начинается при более низкой температуре (360 °С) по сравнению с пеками Губахинский кокс (420 °С) и ММК (440 °С) а коксовый остаток из этого пека выше и составляет 40 % по сравнению с 34,35 % соответственно для пека Губахинский кокс и ММК.

3 Сравнительный дериватографический анализ модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП), а также среднетемпературного пека показал, что температура начала потери массы добавки CARBOREZ P выше (400 °С) по сравнению добавкой СФП(180 °С) и пеком (240 °С), а соответственно добавка CARBOREZ P имеет выше выход коксового остатка 67 % по сравнению с СФП 56 %, пеком 34 %.

4 Сравнительный дериватографический анализ каменноугольного среднетемпературного пека ОАО «Губахинский кокс», модифицированного добавками CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) показал, что использование добавок в количестве 5 % приводит к росту выхода коксового остатка на 6 % для добавки CARBOREZ P (выход коксового остатка составляет 40 %) и на 5 % для добавки СФП (выход коксового остатка составляет 39 %) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пеком без добавок (выход коксового остатка составляет 34 %).

5 Увеличение количества модифицирующих добавок до 14 % приводит к росту выхода коксового остатка на 8 % для добавки CARBOREZ P (выход коксового остатка составляет 42 %) и на 5,5 % для добавки СФП (выход коксового остатка составляет 39,5 %) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пеком без добавок (выход коксового остатка составляет 34 %).

6 Результаты исследования показали, что существенное увеличение количества модифицирующих добавок к пеку с 5 % до 14 % не приводит к существенному росту выхода коксового остатка из пека. Для добавки CARBOREZ P увеличение выхода коксового остатка составляет 2 %, для СФП 0,5 %.

7 Увеличение количества добавки СФП до 24 и 48 % приводит к существенному увеличению выхода коксового остатка на 14,3 % и 18 % соответственно. Однако, по данным дериватографического анализа этих пеков, процессы поликонденсации с образованием кокса начинаются при температуре 160 °С, близкой к температуре смешивания массы. Это может привести к увеличению вязкости пека и нарушению режима смешивания.

8 Результаты исследования свойств обожженных образцов на нефтяном коксе показали, что введение добавки CARBOREZ P в количестве 5 % к среднетемпературному каменноугольному пеку позволяет не только повысить выход коксового остатка из пека, но и увеличить плотность с 1,54 г/см³ до 1,60 г/см³, механическую прочность на сжатие с 34,8 МПа до 36,5 МПа, снизить общую пористость с 21 % до 19 % и уменьшить средний диаметр пор с 10 до 6 мкм по сравнению с обожженными образцами на пеке без добавок.

9 Использование коксообразующей добавки СФП в количестве 5 %, также приводит к увеличению плотности с 1,54 до 1,56, и механической прочности на сжатие с 34,8 МПа до 36,0 МПа обожженных образцов на нефтяном коксе. Средний диаметр пор уменьшается с 10 до 8 мкм по сравнению с обожженными образцами на пеке без добавок.

10 Анализ физико-механических свойств обожженных образцов на термоантраците показывает, что введение в пек коксообразующей добавки СФП в количестве 5 % приводит к снижению пористости на 2 %, увеличению механической прочности на сжатие на 14,3 МПа и снижению среднего диаметра пор на 0,4 мкм.

11 Добавка CARBOREZ P в среднетемпературный каменноугольный пек в количестве 5 % для обожженных образцов на термоантраците способствует уменьшению пористости на 5 %, увеличению механической прочности на сжатие на 16,6 МПа и снижению среднего диаметра пор на 0,6 мкм.

12 Полученные данные по влиянию коксообразующих добавок на физико-механические свойства и пористость обожженных образцов на основе термоантрацита, также как и на основе нефтяного кокса свидетельствуют о преимуществе коксообразующей добавки CARBOREZ P.

13 По результатам работы, учитывая не существенный рост выхода коксового остатка из пека с увеличением количества добавок CARBOREZ P и СФП от 5 % до 14 %, высокую стоимость добавок по сравнению с пеком (цена CARBOREZ P составляет 110000 руб/т, цена СФП составляет 92000 руб/т, цена пека составляет 13 500 руб/т), а также литературные данные по улучшению структуры УГМ даже при увеличении выхода коксового остатка из пека на 3 – 4 %, для промышленного применения рекомендуется применение модифицирующих добавок в количестве не более 5 %, при этом содержание пека можно снизить на 1 – 2 %.

14 Учитывая проблемы с производством и использованием высокотемпературных пеков для изготовления углеграфитовых композитов данное направление работ по введению модифицирующих добавок для регулирования структуры и свойств является перспективным.

4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Анализ вредных и опасных факторов

При производстве углеграфитовых материалов в качестве сырья применяют каменноугольный пек, нефтяные и пековые коксы и антрацит. При термообработке спрессованных углеродных изделий из каменноугольного пека выделяются смолистые летучие вещества, содержащие высокомолекулярные органические соединения.

Весь производственный персонал должен быть охвачен системой обучения и периодической проверкой знаний и инструктажей по охране труда.

Основные источники и участки вредных и опасных факторов при ведении технологического процесса производства углеродных материалов:

Пыль – склады сырья, прокалочное и дробильно-размольное оборудование, транспортеры, печи обжига (открытого и закрытого типа), станки отбора проб, станки для чистки

Пары пека – склад пека, пекоплавители, емкости, дозировочные баки, смесильные машины, вибропресс

Шум – дробилки (щековые, молотковые, зубчатая), шаровые мельницы, сортировки, смесильные машины, смеситель усреднитель, грузоподъемные краны, станки, вибропресс

Вибрация – виброустановка, дробилки, шаровые мельницы, сортировки, смесильные машины, смеситель - усреднитель, дымососы, грузоподъемные краны

Поражение электрическим током – подъемно-транспортное оборудование, транспортирующие машины, трансформаторы, токоподводящие приспособления.

Пек каменноугольный электродный ГОСТ 10200. ПДК паров пека в воздухе рабочей зоны производственных помещений – 0,2 мг/м³. Пек каменноугольный электродный (высокотемпературный) – твердое горючее

токсичное вещество. Пек – не взрывоопасное вещество. Температура вспышки не ниже 2100 °С, температура воспламенения 5700 °С, температурные пределы воспламенения паров 125...1450 °С.

Для тушения пека используются тонко распыленная вода со смачивателем, воздушно-механическая пена с высокой кратностью и большой интенсивностью подачи.

По степени воздействия на организм человека пек относится к 2 классу опасности по ГОСТ 12.1.007. При превышении ПДК и систематическом воздействии высоких концентраций аэрозолей и паров поражаются кожные покровы, верхние дыхательные пути, нервная система, желудочно-кишечный тракт. Пек обладает канцерогенными свойствами. Воздействие солнечных лучей вызывает фотодинамическое воздействие.

При работе с пеком использовать индивидуальные средства защиты: спецодежду, спец обувь, перчатки, защитные очки, респираторы «Кама» и др., противогаз, защитные мази.

Модифицирующая добавка Карборез является продуктом переработки каменноугольной смолы и также как из каменноугольного пека при термообработке карбореза выделяются пары, содержащие высокомолекулярные органические соединения. например, 3,4 бенз (а) пирен, опасные для здоровья человека.

СФП – смесь новолачной смолы и уротропина. При термообработке выделяются формальдегидные смолы, фенол(ПДК 1 мг/м³), формальдегид, аммиак и пыль, опасные для здоровья человека.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ литературных данных показал, что пористость углеграфитовых материалов является одной из важнейших характеристик структуры и свойств материалов. На формирование пористой структуры УГМ влияет множество факторов, таких как грансостав наполнителя, соотношение наполнителя и связующего, свойства связующего, технологические режимы смешивания, прессования, обжига и графитации.

Одним из способов регулирования пористости УГМ является пропитка каменноугольным пеком, позволяющая снизить средний диаметр пор и повысить прочность и плотность материала. Однако пропитка удлиняет технологический цикл производства УГМ и повышается их себестоимость.

Известны способы регулирования пористости путем введения различных добавок к пеку, например, полиэтиленового воска, кислорода воздуха, терморезактивных смол, серы, поверхностно-активных веществ, окислительных агентов, нанодисперсного углерода, ирванококса, нанотрубок. Однако все эти способы не нашли промышленного применения в действующих технологиях ввиду недостаточности исследования этих добавок и их высокой стоимости.

В результате проведения исследований по влиянию модифицирующих добавок на свойства каменноугольного пека установлено, выход коксового остатка из среднетемпературных каменноугольных пеков разных производителей показал низкий и составляет 48...50 %, в то время как для получения углеграфитовых материалов с высокой плотностью и прочностью коксовый остаток из пека (по требованиям потребителей) должен быть не менее 51 %.

Сравнительный дериватографический анализ модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП), а также среднетемпературного пека показал, что температура начала потери массы добавки CARBOREZ P выше (400 °С) по сравнению добавкой СФП(180 °С) и

пеком (240 °С), а соответственно добавка CARBOREZ P имеет выше выход коксового остатка 67 % по сравнению с СФП 56 %, пеком 34 %.

Сравнительный дериватографический анализ каменноугольного среднетемпературного пека ОАО «Губахинский кокс», модифицированного добавками CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) показал, что использование добавок в количестве 5 % приводит к росту выхода коксового остатка на 6 % для добавки CARBOREZ P (выход коксового остатка составляет 40 %) и на 5 % для добавки СФП (выход коксового остатка составляет 39 %) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пекем без добавок (выход коксового остатка составляет 34 %).

Увеличение количества модифицирующих добавок до 14 % приводит к росту выхода коксового остатка на 8 % для добавки CARBOREZ P (выход коксового остатка составляет 42 %) и на 5,5 % для добавки СФП (выход коксового остатка составляет 39,5 %) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пекем без добавок (выход коксового остатка составляет 34 %).

Результаты исследования показали, что существенное увеличение количества модифицирующих добавок к пеку с 5 % до 14 % не приводит к существенному росту выхода коксового остатка из пека. Для добавки CARBOREZ P увеличение выхода коксового остатка составляет 2 %, для СФП 0,5 %.

Результаты исследования свойств обожженных образцов на нефтяном коксе показали, что введение добавки CARBOREZ P в количестве 5 % к среднетемпературному каменноугольному пеку позволяет не только повысить выход коксового остатка из пека, но и увеличить плотность с 1,54 г/см³ до 1,60 г/см³, механическую прочность на сжатие с 34,8 МПа до 36,5 МПа, снизить общую пористость с 21 % до 19 % и уменьшить средний диаметр пор с 10 до 6 мкм по сравнению с обожженными образцами на пеке без добавок.

Использование коксообразующей добавки СФП в количестве 5 %, также приводит к увеличению плотности с 1,54 до 1,56, и механической прочности на сжатие с 34,8 МПа до 36,0 МПа обожженных образцов на нефтяном коксе. Средний диаметр пор уменьшается с 10 до 8 мкм по сравнению с обожженными образцами на пеке без добавок.

Анализ физико-механических свойств обожженных образцов на термоантраците показывает, что введение в пек коксообразующей добавки СФП в количестве 5 % приводит к снижению пористости на 2 %, увеличению механической прочности на сжатие на 14,3 МПа и снижению среднего диаметра пор на 0,4 мкм.

Добавка CARBOREZ P в среднетемпературный каменноугольный пек в количестве 5 % для обожженных образцов на термоантраците способствует уменьшению пористости на 5 %, увеличению механической прочности на сжатие на 16,6 МПа и снижению среднего диаметра пор на 0,6 мкм.

Полученные данные по влиянию коксообразующих добавок на физико-механические свойства и пористость обожженных образцов на основе термоантрацита, также как и на основе нефтяного кокса свидетельствуют о преимуществе коксообразующей добавки CARBOREZ P.

Учитывая проблемы с производством и использованием высокотемпературных пеков для изготовления углеграфитовых композитов данное направление работ по введению модифицирующих добавок для регулирования структуры и свойств является перспективным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Черных, В.А. Некоторые закономерности формирования пористости в искусственном графите / В.А.Черных, А.М.Сигарев, В.Л.Соляков // Конструкционные материалы на основе графита: сб.науч. тр. – М.: 1964. – №1. - С 26-28.

2 Соляков, В.К. Определение размеров пор в искусственном графите методом взаимного вытеснения жидкостей / В.К. Соляков, В.А.Черных // Конструкционные материалы на основе углерода: сб.науч. тр. – М., 1964. – №1. - С. 67-74.

3 Тарабанов, А.С. Влияние технологических факторов на формирование пористой структуры в углеграфитовых материалах / А.С. Тарабанов, П.Н. Махалов, Г.А. Соккер, Ж.М. Бутырин // Конструкционные материалы на основе углерода: сб.науч. тр. – М., 1966. – №2. - С. 44-52.

4 Тарабанов, А.С. / О макропористой структуре углеродных материалов / А.С.Тарабанов, П.Н.Махалов, Г.М.Бутырин // Конструкционные материалы на основе углерода: сб.науч. тр. – М., 1970. – №5. - С. 45-51.

5 Чурилов, Ю.С. Исследования микропористости углеграфитовых материалов / Чурилов Ю.С., Виргильев Ю.С. // Конструкционные материалы на основе графита: сб.науч. тр. – М., 1969. – №4. - С. 156-161.

6 Ружевская, Л.Н. Открытая пористость и окисление обожженного материала в низкотемпературном режиме / Л.Н. Ружевская, Н.Ф. Кондрашенкова, Л.В. Храмова // Разработка и освоение новых видов углеродной продукции: сб.научн. тр. – Челябинск: изд-во Челябинский рабочий, 1987. – С.20-25.

7 Островская, Т.А. Изучение микроструктуры и пористости поликристаллических графитов для кристаллизаторов установок непрерывного литья / Т.А. Островская, Г.М. Бутырин, А.В. Харитонов, Н.Н.Шипков // Разработка и исследование конструкционных углеродных материалов: сб.научн. тр. – Москва: изд-во Металлургия, 1988. – С.101-108.

8 Котосонов, А.С. О влиянии пористой структуры на модуль упругости поликристаллических графитов / А.С. Котосонов, И.Я. Левинтович, В.Я. Котосонов // Структура и свойства углеродных материалов: сб. научн. тр. – Москва: изд-во Металлургия, 1984. – С.93-97.

9 Mackenzie, K. The elastic constants of a solids containing spherical holes // Proceedings physical society, Lond, 1950. – V.63. – P.31.

10 Hutcheon, M. The dependence of the properties of graphite on porosity / M. Hutcheon, M.S.T.Price // In: The 4th conference on carbon.N.Y.; Lond: Pergamon Press,1961. – P. 665.

11 Островский, В.С. О пористости и пропитке углеродных материалов холодного прессования / В.С.Островский, В.К.Смолякова, А.А.Зими́на // Цветные металлы. – 1973. - №5. – С.54-56.

12 Бутырин, Г.М. Влияние скорости обжига на формирование пористой структуры и свойств углеграфитовых материалов / Г.М.Бутырин, Е.Ф.Чалых, Н.И.Рогайлин // Химия твердого топлива. – 1970. - №4. – с. 118-128.

13 Бутырин, Г.М. Пористая структура искусственного графита и ее классификация по удельному объему и размерам пор / Г.М.Бутырин, Н.И.Рогайлин, Е.Ф.Чалых // Химия твердого топлива. – 1971. - №1. – С.131-146.

14 Островский, В.С. Развитие пористости в углеродных материалах / В.С.Островский, А.А.Зими́на, В.К.Смолякова // Цветные металлы. – 1974. - №12. - С. 31-33

15 Фиалков, А.С. О формировании структуры пор в углеграфитовых материалах / А.С. Фиалков // Материалы к совещанию об улучшении техники и технологии в электродной промышленности: сб. науч. тр. – М.:, 1963. – С.98-106.

16 Бутырин, Г.М. Влияние пропиток на изменение пористой структуры графитов / Г.М. Бутырин, Н.П. Бутылева, В.С.Островский // Химия твердого топлива. – 1968. - №6. – С.169-174.

17 Островский, В.С. Закономерности развития пористости в углеродных материалах при термической обработке / В.С.Островский // Химия твердого топлива. – 1991. - №6. – С.118.

18 Аверина, Н.В. распределение импрегната в порах пропитанных заготовок / Н.В.Аверина // Конструкционные материалы на основе углерода: сб.науч. тр. – М., 1981. – №3. - С. 26-28.

19 Плевин, Г.В. Изменение пористой структуры и свойств углеграфитовых материалов в процессе пропитки пеками и последующей термообработки / Г.Н.Плевин, Л.И.Сычева // Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции: сб. науч. тр. - Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во , 1974. –№6. - С.30-39.

20 Фиалков, А.С. Процессы и аппараты производства порошковых углеграфитовых материалов / А.С.Фиалков. – М: Аспект Пресс, 2008. – 687 с.

21 Власов, Е.Г. Изменение пористой структуры и скорости науглероживания графита в процессе объемного уплотнения пиролизическим углеродом / Е.Г.Власов, А.Н.Деев, Л.Б.Непомнящий // Конструкционные материалы на основе графита: сб.науч. тр. – М., 1971. – №6. - С. 95-100.

22 Атманский, А.И. Влияние исходного сырья на формирование пористой структуры и свойств формованного термографита / А.И.Атманский, Л.К.Антимирова, Н.В.Конух, В.А.Шапошникова, Н.А.Ионина // Сырьевые материалы электродного производства: сб. науч. тр. – М. – 1986.- С. 96-101.

23 Пат. 2096319 Российская Федерация, МПК В01D1 С01В. Способ получения углеродных изделий с контролируемыми характеристиками пористой структуры / В.В.Скудин, С.В.Куфельд, Н.Г.Дигуров. №2096319; заявл.16.01.1996; опубл. 20.11.1997.

24 Ларионов, В.В. Поверхностное уплотнение конструкционного графита различной плотности и пористости методом термического разложения углеводородов // В.В.Ларионов, А.И.Козырев, М.А.Авдеенко // Конструкционные материалы на основе графита: сб.науч. тр. – М., 1967. – №3. - С. 55-62.

25 Янко, Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров / Э.А.Янко. – Москва: Издательский дом «Руда и металлы», 2001. – 671 с.

26 Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е.Привалов, М.А. Степаненко. – Москва: Изд-во Metallургия, 1981. – 208 с.

27 Fitzer, E. The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon / E.Fitzer, K.Mueller, W.N.Schaefer // Chemistry and Physics of Carbon. Ed. By P.L. Walker, New York: M. Dekker. - - 1971. – V.7. – P. 237-383.

28 Huttinger, K. // Bitumen, Teere, Asphalte, Peche. – 1973. –N. 6. – P. 255-261.

29 Шахина, Н.П. Влияние некоторых факторов на термохимические превращения каменноугольных пеков / Н.П.Шахина, Э.М.Бабенко // Тезисы докладов и сообщений 5 всесоюзной научно-технической конференции электродной промышленности «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции», 1983. – С.142-146.

30 Атманский, А.И. Влияние композиционного состава связующего на структуру свойства обожженных углеродных изделий / А.И.Атманский, Л.К.Антимирова, Н.Ф.Кондрашенкова, В.А.Лыков // Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции: сб. науч. тр. - Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во , 1976. – № 8. - С.140-145.

31 Ерохина, В.М. Влияние состава каменноугольного пека на формирование свойств углеграфитовых изделий / В.М.Ерохина, И.Ф.Сухоруков, Н.С.Леонтьева // Совершенствование технологии и улучшение качества электродной продукции: сб. науч. тр. - Челябинск: Южно-Уральское книжное изд-во , 1974. –№6. - С.76-86.

32 Фиалков, А.С. Углеграфитовые материалы / А.С.Фиалков. – Москва: Изд-во Энергия, 1979. – 320 с.

33 Huttinger, K.J Optische Mesophasen-Mikrostrukturen beider Flussigphasenpyrolyse von Pechen / K.J.Huttinger. – Bitumen, Teer, Fspphalt, Peche. – 1973. – №6. – S.255-262.

34 Клешня, Г.Г. Модификация свойств электродных пеков-связующих на основе каменноугольных смол низкой степени пиролизованности: дис.... Канд. Техн. Наук / Г.Г.Клешня. – Харьков, 2010. – 161 с.

35 Пат. 2394870 Российская Федерация, МПК C10C3/10 B82B1/00. Наноструктурированный каменноугольный пек и способ его получения / Н.Ю Бейлина, Н.В.Липкина, А.В.Петров, А.А.Рощина, Н.С.Стариченко. №2394870; заявл.10.12.2008; опубл. 20.07.2010.

36 Yanhong, Hu. Carbon nanostructures for advanced composites / Hu. Yanhong, O.A.Shenderova, Hu. Zushou, W.Clifford, Pagett and Donald W. Brenner // Departament of Material Science and Engineering. – NC 27695-7907.

37 Бейлина, н.ю. Роль нанотехнологий в производстве конструкционных графитов и углерод-углеродных композиционных материалов / Н.Ю Бейлина, Н.В. Липкина, Н.М. Черненко, А.В. Петров, Н.С.Стариченко,К.Б.Галицейский // Современное состояние и перспективы развития электродной продукции, конструкционных и композиционных углеродных материалов: сб. докладов международной конференции 25-26 ноября 2010 г. – Челябинск: Энциклопедия, 2010. – С. 244-247.

38 Явир, Е Тепловая стабилизация полимерных композитов на основе каменноугольного пека / Е. Явир. – <http://masters.donutu.edu.ua/2013/feht/yavir/diss/index.htm/> 2013. – С.10.

39 Irganox 1010 / <http://www.telko.com/>.

40 Хакимов, Р.Р. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками / Р.Р.Хакимов, В.П.Бервено, Т.В.Толмачева // Ползуновский вестник, -2011. - №4-1. - С. 229-231.

41 Гнилоквас, О.П. Улучшение группового состава электродного пека путем обработки органическими присадками / О.П.Гнилоквас, И.Ф.Мишин, В.В. Мочалов, Н.Д. Русьянова // Тезисы докладов и сообщений 5 всесоюзной

научно-технической конференции электродной промышленности «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции», 1983. – С.217-219.

42 Костиков, В.И. Модификация среднетемпературного каменноугольного пека синтетическими полимерами и ее влияние на свойства углеродных конструкционных материалов / В.И.Костиков, В.В. Кулаков, И.М. Цирулева // Тезисы докладов и сообщений 5 всесоюзной научно-технической конференции электродной промышленности «Повышение качества и эксплуатационной стойкости углеродной продукции», 1983. – С.231-233.

43 Штигерт, Д. Новая связующая система для огнеупоров / Д. Штигерт, Х.Л. Якоб // Новые огнеупоры. - 2004. - №4.- С.140-142.

44 Бутырин, Г.М. / Г.М. Бутырин, М.И. Рогайлин, Е.Ф. Чалых // Химия твердого топлива. -1971. - №1. - С. 131-146.

45Тарабанов, А.С. Силицированный графит / А.С.Тарабанов, В.И.Костиков. - М.:Металлургия,1977.–208 с.

46 Деев, А.И. О формировании пористой структуры углеграфитовых материалов / А.И. Деев, Г.Я. Багров, Т.В. Лукина // Конструкционные материалы на основе графита: сб.научн. тр. №3. – Москва: Metallurgia, 1967. – С.55-62.