

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.  
*Б.Ш. Дыскина* Б.Ш. Дыскина  
03.06 2016 г.

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИЁМОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ИЗОТРОПНОГО ПЕКОВОГО КОКСА

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ-240100.62.2016.365.16.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, доцент  
кафедры, к.т.н.  
*А.В. Фролов* А.В. Фролов  
03 июня 2016 г.

Автор работы,  
студент группы Хим-443  
*А.О. Щелоков* А.О. Щелоков  
03 июня 2016 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,  
к.х.н.  
*К.Р. Смолякова* К.Р. Смолякова  
03 июня 2016 г.

Челябинск 2016

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФГБОУ ВПО ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
(НИУ)

Химический факультет  
Кафедра «Химическая технология»  
Направление 240100.62 «Химическая технология»

### ЗАДАНИЕ

на выпускную квалификационную работу (проект) студента

Щелоков Артем Олегович

1. Тема: «Отработка технологических приемов получения изотропного кокса»

утверждена приказом по университету от “\_15\_”\_04\_2016 г. № 661

2. Срок сдачи студентом законченного проекта 22 мая 2016 г.

3. Исходные данные

- 1) Сырье и технология изготовления конструкционного графита в патентной и технической литературе
- 2) Способы получения и регулирования структуры изотропного пекового кокса

4. Содержание расчетно-пояснительной записки (перечень подлежащих разработке вопросов)

- 1) Анализ патентной и технической литературы
  - 2) Изготовить опытную лабораторную партию пековых коксов с введением сажи П-803
  - 3) Исследовать опытные образцы коксов и сравнить с промышленными коксами
  - 3) Разработать рекомендации по оптимизации технологии получения изотропного кокса
5. Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):
- 1) влияние содержания сажи на выход и качество полукокса
  - 2) влияние содержания сажи в полукоксе на показатели качества графита на его основе
  - 3) разработать рекомендации по внедрению полученных результатов

Презентация в Power Point

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

Раздел	Консультант	Подпись, дата	
		задание выдал	задание принял
Литературный обзор	Дыскина Б.Ш.	<i>Фролов</i>	<i>Щелоков</i>
Экспериментальная часть	Дыскина Б.Ш.	<i>Фролов</i>	<i>Щелоков</i>

7. Дата выдачи задания 15 апреля 2016

Руководитель

Задание принял к исполнению

*Фролов*  
*Щелоков*

Фролов А.В.

Щелоков А.О.

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

	Наименование этапов проекта (работы)	Срок выполнения этапов	Отметка о выполнении
1	Выполнить литературный обзор	30.04.2016	<i>Фролов</i>
2	Выполнить экспериментальную часть	15.05.2016	<i>Фролов</i>
3	Оформить ВКР	22.05.2016	<i>Фролов</i>
4	Предзащита	03.06.2016	<i>Фролов</i>
5	Защита ВКР	06.06.2016	<i>Фролов</i>

Зав. кафедрой *Фролов* / Б.Ш. Дыскина  
 Руководитель *Фролов* / А.В. Фролов  
 Студент-дипломник *Ву* / А.О. Щелоков

## АННОТАЦИЯ

Щелоков А.О. Отработка технологических приёмов получения изотропного пекового кокса. – Челябинск: ЮУрГУ, ХИМ-443, 2016. – 78 с., 12 ил., библиогр. список – 42 наименования.

В выпускной квалификационной работе исследовано влияние сажи на получение изотропного пекового кокса.

Рассмотрено влияние сажи П-803 на свойства и структуру пекового полукокса и кокса. Экспериментально опробовано введение сажи в среднетемпературный каменноугольный пек перед коксованием. Отмечено, что на структуру кокса может влиять не только наличие, но и состав сажи.

Показано, что опытные коксы по всем показателям качества превосходят стандартные пековые, соответствуют требованиям к коксам марки КНПС. Графиты на основе опытных сажепековых коксов отличаются более низкой плотностью и содержанием золы.

Рассмотрен вопрос безопасности при получении изотропного пекового кокса в лаборатории.

Рекомендовано продолжить работу по использованию сажи П-803 в целях получения изотропного пекового кокса, провести промышленное опробование; применять сажу с более низким содержанием серы и золы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 КОКС И ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ.....	9
1.1 Кокс и технология его получения.....	9
1.1.1 Область применения различных типов кокса.....	9
1.1.2 Технология получения пекового кокса в камерных печах коксовых батарей.....	10
1.1.3 Технология получения кокса методами замедленного и непрерывного коксования.....	15
1.1.4 Продукты коксования.....	16
1.2 Элементный состав кокса.....	17
1.3 Структурные составляющие пекового изотропного кокса.....	20
1.4 Технологические факторы, влияющие на получение коксов с различными структурными составляющими и свойствами.....	21
1.5 Влияние свойств структурных составляющих на свойства конечного продукта.....	26
1.6 Свойства кокса, пригодного для получения конструкционного графита ...	33
1.7 Сравнение отечественных и зарубежных технологий получения изотропного пекового кокса.....	33
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	35
2.1 Объект исследования.....	35
2.2 Методы исследования.....	36
2.2.1 Определение массовой доли общей серы в пековом коксе.....	36
2.2.2 Определение действительной плотности пекового кокса и полукокса....	37
2.2.3 Определение зольности пекового полукокса.....	38
2.2.4 Определение массовой доли летучих веществ в полукоксе.....	39
2.2.5 Определение удельного электрического сопротивления пекового кокса	39
2.2.6 Определение действительной плотности графита.....	41
2.2.7 Определение золы в графите.....	42
2.2.8 Подготовка пекового кокса к оценке микроструктуры.....	42
2.2.9 Проведение анализа микроструктуры пекового кокса.....	44
2.2.10 Проведение элементного анализа пекового полукокса.....	44

3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ПЕКОВЫХ КОКСОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ) .....	45
3.1 Схема проведения эксперимента .....	45
3.2 Исследование полукокса.....	46
3.2.1 Исследование свойств опытных пековых полукокса с добавкой сажи ..	46
3.2.2 Исследование элементного состава полукокса .....	48
3.2.3 Исследование структуры пекового полукокса .....	49
3.3 Исследование свойств пекового кокса .....	51
3.3.1 Исследование действительной плотности .....	51
3.3.2 Определение содержания серы .....	52
3.3.3 Определение удельного электрического сопротивления .....	53
3.4 Сравнение исследованных свойств пекового кокса с нормированными показателями .....	54
3.5 Исследование действительной плотности опытного графитированного пекового кокса .....	55
3.6 Сравнительная характеристика полученного кокса с нефтяным коксом и пековым коксом без добавления сажи .....	56
3.7 Рекомендации по использованию сажи .....	56
4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ .....	58
4.1 Техника безопасности .....	58
4.2 Безопасность веществ и материалов.....	58
4.3 Правила безопасности при работе с пеками, полукоксами и коксами .....	62
4.4 Пожаробезопасность .....	63
4.5 Электробезопасность.....	64
4.6 Шум.....	66
4.7 Микроклимат помещения.....	67
4.8 Производственное освещение .....	69
4.9 Охрана окружающей среды .....	69
4.9.1 Очистка сточных вод.....	69
4.9.2 Очистка выбросов в атмосферу .....	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	71
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	73

## ВВЕДЕНИЕ

Кокс нефтяной пиролизный специальный (КНПС) – важнейшее сырьё для производства графитов конструкционного назначения, которые применяются во многих областях отраслях промышленности. В связи с экономическими проблемами в России на рубеже XX и XXI веков выпуск данной марки кокса прекращен. В качестве альтернативы нефтяному коксу на практике применяют пековый электродный кокс.

**Актуальность темы.** Физико-химические и эксплуатационные показатели конструкционного графита из пекового кокса, прежде всего, зависят от микроструктуры исходного материала. Пековый кокс, пригодный для изготовления графитов конструкционного назначения, должен быть изотропен, так как именно изотропная структура позволяет получить пригодные для изготовления графитовых изделий параметры, что не всегда выполнимо в силу различных факторов. Поэтому на сегодняшний день очень важно разработать технологию получения изотропного пекового кокса, с наименьшим количеством брака, характеристики, которого будут удовлетворять производителей конструкционных графитовых изделий.

**Объект исследования** – пековые полукокс и кокс, нефтяной кокс и графит.

**Предмет исследования** – технология получения изотропного пекового кокса.

**Цель** – получение изотропного пекового кокса и регулирование его структуры.

Для выполнения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1) Поиск и анализ литературы по данной тематике; изучить область применения различных коксов; выяснить какими свойствами должен обладать пековый кокс для получения изделий из конструкционных графитов; изучить влияние различных технологических факторов на структуру получаемого кокса.

2) Исследовать влияние сажи на свойства и структуру полукокса, кокса и графита.

3) Сравнить микроструктуры опытного пекового кокса, нефтяного кокса замедленного коксования и промышленного пекового кокса.

4) Разработать рекомендации по регулированию микроструктуры пекового кокса.

**Результаты** работы могут быть использованы для дальнейшего изучения влияния различных факторов на структуру пековых коксов, а также могут быть применены на производстве в целях совершенствования технологии получения конструкционных графитов.

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, списка используемых источников, приложений.

В первой главе раскрываются теоретические основы процесса коксования, описаны различные типы коксов и их применение, рассмотрен состав пекового кокса и факторы влияющие на его микроструктуру.

Во второй главе представлены методики, используемые в ходе эксперимента

В третьей главе проведён анализ влияния сажи на структуру полукокса, исследованы некоторые свойства полукокса, кокса и графита, рассмотрен элементный состав пекового полукокса, даны рекомендации по регулированию изотропности коксов.

В четвёртой главе рассмотрен вопрос безопасности жизнедеятельности при работе в лаборатории.



# 1 КОКС И ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ

## 1.1 Кокс и технология его получения

В источнике [1] дано следующее определение понятию «кокс» – это искусственное твёрдое топливо повышенной прочности; получается при нагревании до высоких температур (950...1050 °С) без доступа воздуха природных топлив или продуктов их переработки. Сам процесс переработки жидкого и твёрдого топлива нагреванием без доступа кислорода называется коксованием. Существует множество видов и типов кокса. В зависимости от вида сырья различают каменноугольный, электродный, пековый, нефтяной, торфяной и другие коксы.

### 1.1.1 Область применения различных типов кокса

Кокс – это продукт, который применяется в различных производственных процессах. Каменноугольный кокс используется при выплавке чугуна (доменный кокс) как высококачественное бездымное топливо, восстановитель железной руды, разрыхлитель шихтовых материалов. Его также используют в качестве ваграночного топлива в литейном производстве (литейный кокс). Нефтяной кокс используется для изготовления электродов и коррозионно-стойкой аппаратуры, абразивов, графитированной продукции, при производстве алюминия, а также в роли восстановителя при получении ферросплавов. Пековый кокс применяется для изготовления анодной массы, обожжённых анодов, конструкционных материалов; малозольный пековый кокс используется в цветной металлургии. Применение пекового кокса характеризуется следующими цифрами [4]: цветная металлургия – 97,0; химическая промышленность – 0,3; электротехническая промышленность – 1,4; черная металлургия – 0,8; прочие потребители – 0,3 %.

Торфяной кокс применяется в качестве сорбента, в кузнечном деле для сварки и поковки металла, при выплавке чугуна в домнах, при получении ферросплавов. Торфяной кокс является сырьём для агломерации железных руд. Другие различные специальные виды коксов используются в химической и ферросплавной промышленности.

### 1.1.2 Технология получения пекового кокса в камерных печах коксовых батарей

Как уже было упомянуто выше, одним из видов кокса является пековый кокс. Основными стадиями получения высокотемпературного пекового кокса являются подготовка каменноугольного пека к коксованию и сам процесс коксования. На рисунке 1.1 приведена принципиальная схема получения пековых коксов из каменноугольного пека. В схеме предусмотрены два варианта коксования каменноугольного пека способом замедленного коксования и в камерных печах коксовых батарей металлургических производств. Каменноугольные смолы, из которых получают пек, являются продуктом конденсации летучих веществ, выделяющихся при коксовании каменных углей [3].

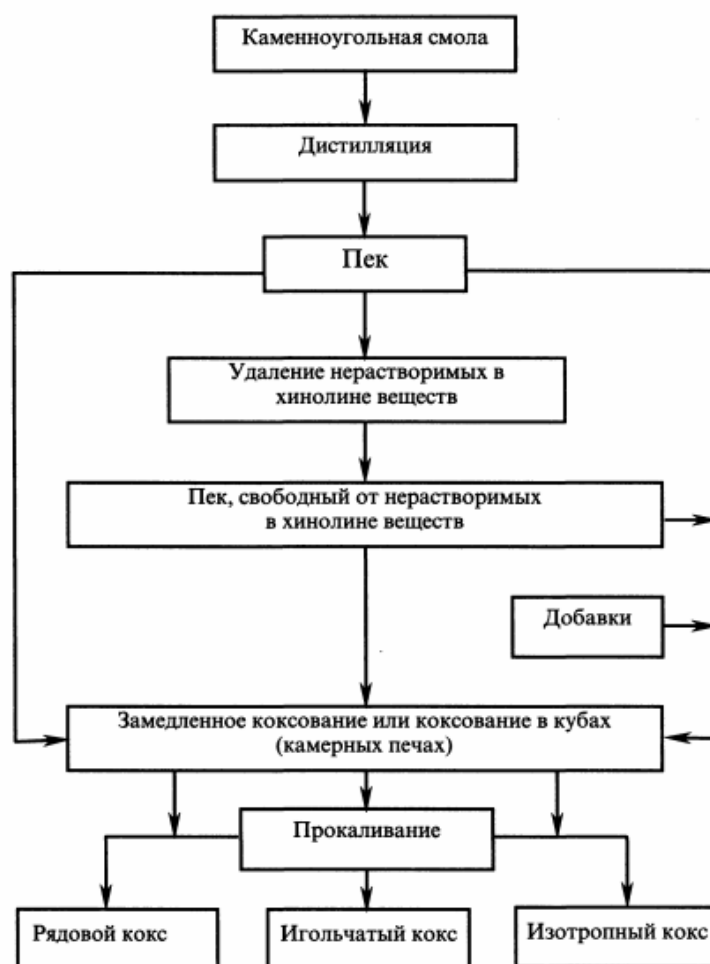


Рисунок 1.1 – Схема производства пекового кокса различной структуры из каменноугольной смолы

Каменноугольная смола отличается высокой вязкостью и частично растворяет воду, что значительно затрудняет выделение из неё воды и фусов (смесь твёрдых веществ, на поверхности которых сорбирована смола). Это объясняется присутствием в смоле полярных соединений (фенолов, оснований), а также способностью полициклических ароматических соединений к донорно-акцепторному взаимодействию с водой и содержащимися в ней солями. Этому также способствует наличие в смоле твердых частиц, стабилизирующих эмульсии, и высокая вязкость смолы; твердые частицы угля, полукокса и кокса имеют большие размеры (0,1 мм и менее), и отделение их от смолы затрудняется вследствие малого различия плотностей смолы ( $1180...1220 \text{ кг/м}^3$ ) и фусов ( $1250 \text{ кг/м}^3$ ) [4].

Разделение воды, смолы и фусов проводят при температуре  $80...90 \text{ }^\circ\text{C}$ , что позволяет снизить вязкость смолы и улучшить степень отстаивания. Для улучшения разделения смолы, воды и фусов используют отстаивание под давлением, разделение в центробежном поле и смывание смолы надсмольной водой с последующим отстаиванием. При отстаивании под давлением температура процесса может быть увеличена до  $120...140 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом испарение воды исключается. Эффективность отстаивания резко возрастает благодаря снижению вязкости смолы. В центробежном поле многократно увеличивается движущая сила сепарации и повышается степень отделения фусов от смолы. Многократная промывка смолы надсмольной водой с последующим ее удалением дает возможность уменьшить содержание в смоле фусов и воды.

В дальнейшем при получении пека дистилляция смолы в смолоперерабатывающих цехах производится на агрегатах различных конструкций. В основном используются аппараты непрерывного действия, оснащённые трубчатыми агрегатами, но имеются и кубовые установки периодического и непрерывного действия.

По температурам размягчения пек можно разделить на два вида: среднетемпературный ( $60...75 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературный ( $135...150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Некоторые характерные данные для данных пеков представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Сравнительные характеристики пеков с разными температурами размягчения [4]

Температура размягчения, °С	60...75	135...150
Выход веществ, %: нерастворимых в толуоле летучих кокса	22...31 58...60 40...42	44...48 47...49 65...69
Одинаковая текучесть при температуре, °С	230...250	380...390
Температура максимального газовыделения, °С	450	475
Интервал максимального газовыделения, °С	330...510	420...520

Для повышения выхода пекового кокса пек с температурой размягчения 60...90 °С подвергают термоокислительной обработке. В качестве исходных компонентов для получения высокотемпературного пека служат пековые смолы, среднетемпературный пек и пековые дистилляторы, которые образуются в процессе подготовки высокотемпературного пека. Необходимым условием протекания реакции окисления является высокая температура смеси компонентов – не менее 270 °С. С этой целью указанный состав перед дозировкой ее в первый реактор подвергается нагреву в трубчатой печи до температур 320...380 °С.

Важно отметить, что избирательная растворимость пека в органических растворителях позволяет разделить его на фракции:

1)  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фракции, нерастворимые в толуоле или бензоле, но нерастворимая и растворимая в хинолине (или в смеси антраценого масла с пиридином) соответственно;

2)  $\beta$ -фракция, нерастворимая в петролейном эфире и бензине, но растворимая в бензоле и хинолине;

3)  $\gamma$ -фракция, растворимая в петролейном эфире, бензине, бензоле, декалине.

Следующей стадией производства является коксование каменноугольного пека в пекококсовых печах (камерные печи коксовых батарей). Пекококсовые

динасовые печи (рисунок 1.2 и 1.3) подобны обычным коксовым печам, но имеют ряд конструктивных отличий, определяемых свойствами пека [5]:

- размеры камеры коксования уменьшены: длина 13,12 м; высота 3 м, ширина 0,45 м; полный объем камеры 17,0 м<sup>3</sup>; полезный объем 12 м<sup>3</sup>. Загрузка камеры с учетом догрузок 16,5...18,5 т пека;
- кладка выполнена с учетом увеличения ее в период эксплуатации;
- стены камеры имеют большую толщину (170 вместо 105 мм) и выполнены с дополнительной перевязкой швов;
- в перекрытии кладки имеются отверстия для загрузки жидкого пека, подачи пара и газа для обезграфичивания;
- центральная перегородка регенератора, разделяющая разноименные потоки, выполнена массивной, герметичной;
- основания стояков имеют больший диаметр;
- температура в обогревательных простенках увеличена до 1240 °С с машинной и до 1260 °С – с коксовой стороны;
- период коксования составляет около 17,5 ч. Печи сгруппированы в блоки по пять – семь печей.

Непрерывная загрузка печей жидким пеком осуществляется в течение 3...5 ч. Увеличение продолжительности загрузки печей пеком с постепенным

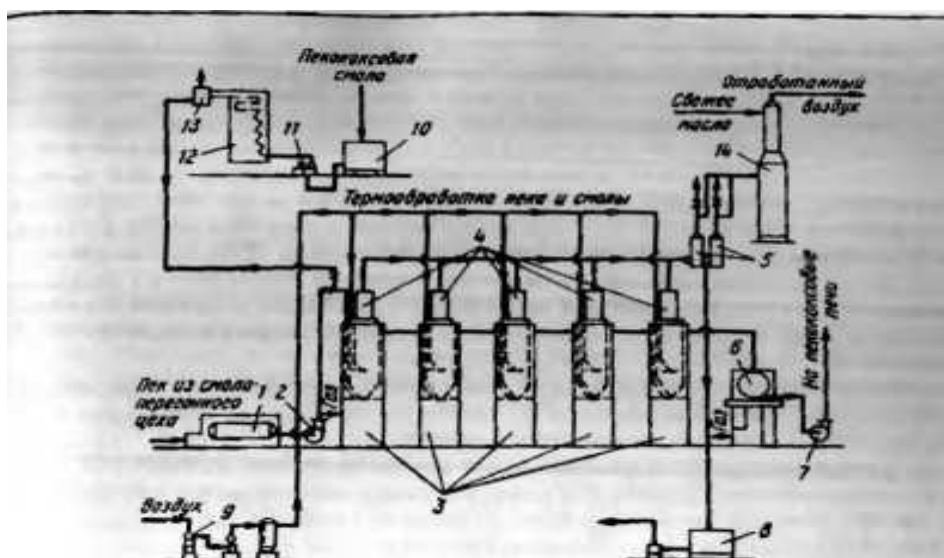


Рисунок 1.2 – Пекококсовые динасовые печи

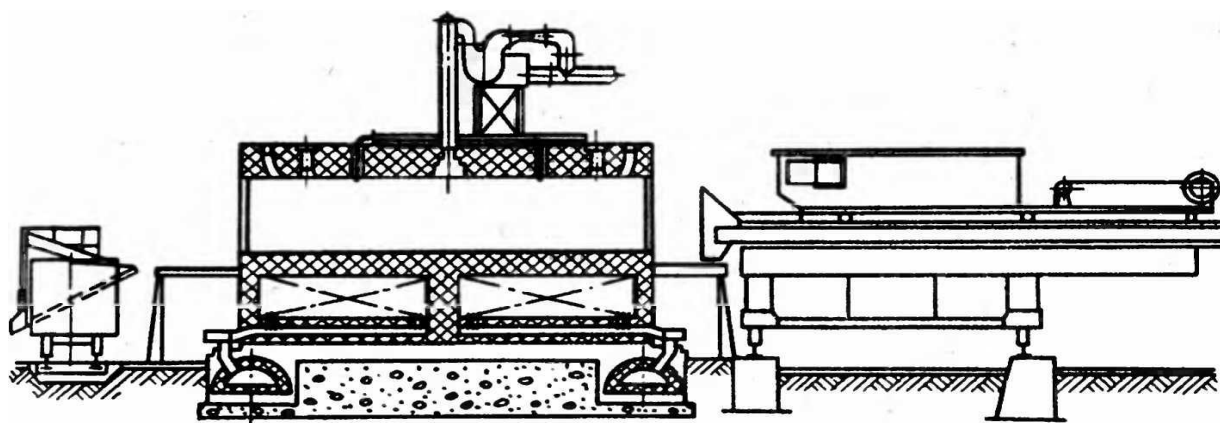


Рисунок 1.3 – Схема пекококсовой печи системы Гипрококса

уменьшением скорости его подачи расширяет (по времени) период интенсивного выделения летучих продуктов из коксующегося пека и тем самым снижает его вспучивание и уменьшает нагрузку на кладку. Оптимальной считают подачу пека по центру камеры, что обеспечивает более равномерный прогрев коксового пирога по длине печи [3].

Наиболее ответственным с точки зрения формирования структуры и свойств пекового кокса является диапазон температур 450...550 °С. При достижении по оси коксового пирога 900...1000 °С пековый кокс приобретает свойства готового продукта.

Далее, как отмечалось выше, идёт тушение кокса. В нашей стране на производствах пековый кокс тушат в основном мокрым способом, однако данный способ имеет много недостатков: куски кокса испытывают термоудар, при тушении загрязнёнными стоками образуется мощный выброс вредных веществ в атмосферу. Охлаждение кокса в установках сухого тушения решает вопрос утилизации тепла кокса, выносимого из коксовых камер, кроме того изотермическая выдержка кокса в зонах высоких температур перед охлаждением выравнивает степень его готовности по массе и способствует стабилизации его свойств. Из недостатков сухого тушения можно отметить не решённую проблему очистки и обезвреживания избыточного рециркулирующего газа [6]. Следует отметить, что в производстве имеет место практика совмещения процессов тушения и прокаливания кокса в одном агрегате. Это позволяет проводить коксование пека при более пониженной температуре (900...950 °С) и последующей обработкой пекового кокса до температуры 1200 °С, с использованием коксового газа в качестве топлива [7].

### 1.1.3 Технология получения кокса методами замедленного и непрерывного коксования

Способ замедленного коксования – не менее распространённая по сравнению с классическим методом камерного коксования технология изготовления пекового кокса. Под термином "замедленное" понимают процесс коксования с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. В процессе замедленного коксования сырьё предварительно нагревают в печи до высокой температуры (470...510 °С), затем подают в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем. Структура получаемых коксов получается более однородной по сравнению с пековым коксом, получаемым традиционным методом [8].

Основными технологическими параметрами процесса замедленного коксования являются: температура, давление, коэффициент рециркуляции, скорость подачи сырья в коксовую камеру, количество подаваемого турбулизатора. Каждый из этих параметров оказывает существенное влияние не только на выход продуктов коксования, но и на изменение гидродинамических условий, способствующих или, наоборот, препятствующих формированию высокоструктурированного игольчатого кокса. Таким образом, правильный выбор оптимальных для различных видов сырья технологических параметров коксования позволяет в максимальной степени «проявиться» присущим каждому виду сырья свойствам с целью обеспечения требуемых показателей качества игольчатого кокса.

Другой тип коксования – непрерывное коксование (или контактное коксование, термоконтактный крекинг). Это процесс, сопровождаемый движением слоев кокса, который протекает при больших температурах, нежели замедленное коксование. Во время этого процесса расщепление молекул происходит под влиянием тепла, передаваемой сырью от горячих, переработанных слоёв кокса в специальном смесителе (реакторе) под давлением 50 фунтов на квадратный дюйм. Газы и испарения выкачиваются из реактора, охлаждаются, чтобы предотвратить продолжение реакции, и попадают в ректификационную колонну.

Отработанный кокс поступает в распределительный бак и поднимается к подающему механизму и сортировочной машине, которая отделяет крупные

куски кокса как продукт. Оставшийся кокс сбрасывается в подогреватель для повторной переработки с другим сырьем. Процесс коксования происходит и в реакторе, и в распределительном баке. Процесс является автоматическим, пока существует непрерывный поток кокса и сырья [8].

#### 1.1.4 Продукты коксования

Основной продукт, образующийся в результате коксования каменного угля – кокс. Также в процессе термической деструкции углей образуются газо- и парообразные продукты, которые претерпевают различные превращения, связанные как с процессом спекания, так и с процессом разложения при их эвакуации. На процесс разложения влияют технологический и теплотехнический режимы коксования. Выход и качество химических продуктов коксования зависят от ряда факторов: степени метаморфизма, петрографического состава углей, выхода летучих веществ, влажности, температурного режима коксования и других [9].

Важнейшим фактором, определяющим выход и качество химических продуктов коксования, является температурный режим коксования. Температура в подсводовом пространстве печей зависит от времени коксования, величины загрузки, высоты подсводового пространства и других факторов.

Количество и состав летучих продуктов коксования и коксового газа изменяются во времени. Постепенно повышается содержание водорода в газе, в результате чего снижается его плотность. Одновременно уменьшается количество тяжелых углеводородов и метана. На изменение состава коксового газа влияют качество шихты, температура подсводового пространства и стен камер коксования, вдоль которых поднимаются газы, а также период коксования, что учитывается при расчете материального баланса процесса коксования (таблица 1.2). Таблица показывает выход основных продуктов коксования, ресурсы химических продуктов, которые можно извлечь из коксового газа, пирогенетическую воду, из которой можно извлечь фенолы и невязку баланса. Анализируя таблицу 1.2, видно, что одним из главных побочных продуктов коксования является каменноугольная смола, являющаяся сырьём для получения пека и пекового кокса.



Таблица 1.2 – Материальный баланс коксования угольной шихты

Статья	Масса, кг	Массовая доля, %	
		к влажной шихте	к сухой шихте
Приходная часть			
Сухая шихта	913	91,3	100
Влага шихты	87	8,7	–
Итого	1000	100,0	100,0
Расходная часть			
Кокс валовый	702,2	70,22	77
Коксовый газ	135,4	13,54	14,8
Смола безводная	32,7	3,27	3,55
Сырой бензол	9,95	0,995	1,09
Аммиак 100 %-ый	2,76	0,276	0,30
Сера в пересчёте на H <sub>2</sub> S	4,69	0,469	0,50
Влага шихты	87,0	8,7	–
Пирогенетическая вода	24,4	2,44	2,66
Невязка баланса	0,9	0,09	0,1
Итого	1000	100,0	100,0

### 1.2 Элементный состав кокса

Кокс содержит сульфиды, получающиеся главным образом при разложении пирита, и серу, связанную в трехмерной решетке углерода, получающуюся в основном из органической серы угля, но которая может частично образоваться из пиритной серы. Для использования кокса различие этих двух типов серы не имеет практического значения, и обычно удовлетворяются определением общей серы. Содержание серы очень заметно влияет на работу доменной печи. Увеличение содержания серы на 1 % приводит к увеличению расхода кокса на несколько процентов [10]. Уменьшить сернистость можно соответствующим подбором углей для коксования. Так как сера углей распределяется между их органическим

веществом и золой, то более глубокое обогащение, которому подвергаются угли для коксования, снижает сернистость кокса. Также, часть серы угля удаляется с летучими веществами, так что только 50...60 % ее остается в коксе. С учетом выхода кокса сернистость его всегда несколько меньше сернистости угля [10].

Влага в коксе понижает теплоту его сгорания, так как при этом уменьшается содержание горючих компонентов, а также увеличивается расход теплоты на её испарение; обычно влажность товарного крупного кокса размером  $> 25$  мм составляет 2...3 % с колебаниями в отдельных партиях не более  $\pm 1$  %. Влажность кокса повышается с уменьшением размера кусков, что связано с более развитой удельной поверхностью мелких классов.

Зола кокса (зольность) характеризуется суммой минеральных веществ, входящих в состав углей и не претерпевших сколько-нибудь существенных изменений в процессе коксования. Зола в коксе является балластом, так как, во-первых, она уменьшает содержание углерода и, во-вторых, в доменном процессе должна выводиться в шлак, на что затрачивается определенное количество флюсов и тепла [9]. Повышение зольности металлургического кокса на 1 % увеличивает расход флюсов при выплавке чугуна примерно до 1,5 %, расход кокса на 1,5...2,5 % и снижает производительность доменных печей примерно на 1,5...2,5 % [11].

Выход летучих веществ кокса определяет степень завершенности процесса коксования или степень готовности кокса. В крупном коксе выход летучих веществ составляет от 0,6 до 1,0 %.

Фосфористые соединения углей при коксовании полностью переходят в кокс в виде фосфатов. Фосфористость кокса определяется фосфористостью исходных углей и может быть изменена только при изменении сырьевой базы коксования.

Содержание углерода в коксе увеличивается с повышением конечной температуры коксования, так как летучие вещества кокса образуются за счет выделения водорода и кислорода с частью углерода. Углерод и водород определяются сжиганием в кислороде. Затем определяют количество образовавшейся воды и углекислого газа. Содержание азота и кислорода определяется редко. Стоит отметить, что общий элементный анализ кокса вследствие сложности методики и длительности определения делают сравнительно редко [10].

Элементный состав промышленного кокса, отнесенный к горючей массе, колеблется примерно в следующих пределах, %: 96...98 углерода, 0,5...2,0 азота, 0,5...1,0 водорода и 0,2...1,5 кислорода [9].

Изменение химического состава пека в процессе коксообразования, выражающееся в нарастании содержания углерода и уменьшении водорода, можно проследить по данным таблицы 1.3.

Таблица 1.3 – Изменение элементного состава в процессе перехода высокоплавкого пека в полукокс и кокс [12]

Наименование	Содержание, %				
	С	Н	N	S	O
Высокоплавкий пек	92,73	4,42	1,43	0,82	0,60
Полукокс	93,81	3,28	1,39	0,68	0,84
Кокс	96,52	0,98	1,22	0,58	0,70

Некоторая часть азотсодержащих соединений пека при коксовании остается в первоначальном состоянии или превращается в аммиак. Значительная же часть азота остается в коксе в виде новых азотистых соединений. Всего в коксе остается около 50 % азота. Сера пека частично выделяется в виде сероводорода, частично распределяется в коксе и пековой смоле в виде сероорганических соединений. Около 40 % серы (от исходного содержания ее в пеке) переходит в пековый кокс.

Нелетучий остаток – полукокс, образовавшийся в период разложения пека, с повышением температуры претерпевает дальнейшие изменения; с уменьшением содержания летучих веществ повышается твердость кокса и обогащённость углеродными атомами, о чем свидетельствует рост истинного удельного веса.

В интервале температур 550...600 °С наблюдается уменьшение электросопротивления кокса. Авторы [3] утверждают, что именно при этих температурах весьма активно протекают процессы внутреннего структурирования вещества – упаковка ароматических молекул в пакеты.

Выход твердого остатка с ростом температуры коксования в пределах 550...1050 °С изменяется незначительно в сторону уменьшения. Низкая температура коксования (около 550 °С) дает больший выход кокса (70,6 %), который имеет повышенный выход летучих веществ (2,4 %) против

соответствующих значений для кокса, получаемого при температуре 1050 °С (соответственно 68,7 % и 0,7 %) [3].

Прочность пекового кокса формируется в основном процессами, протекающими в температурном интервале 450...550 °С. Происходящие при дальнейшем повышении температуры процессы внутренних перестроек вещества кокса не являются определяющими для прочности кокса.

### 1.3 Структурные составляющие пекового изотропного кокса

Основные компоненты изотропного пекового кокса – сферолиты и ламели или струйчатые составляющие. Сферолиты образуются из карбоидов – веществ, нерастворимых в толуоле.

Наличие сферолитов и струйчатых составляющих по-разному отражается на свойствах пекового кокса. В таблице 1.4 приведены усреднённые свойства микроструктурных компонентов пекового электродного кокса.

Таблица 1.4 – Свойства микроструктурных компонентов пекового электродного кокса

Свойство	Компонент	Состояние кокса		
		Непрокаленный	Прокаленный	Графитированный
Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Струйчатый	1,40	2,10	2,25
	Сферолитовый	1,42	2,02	2,20
Микротвёрдость, МПа	Струйчатый	430	1450	78
	Сферолитовый	620	2040	225
Микропрочность, МПа	Струйчатый	410	790	–
	Сферолитовый	560	1590	–
Анизометричность частиц*	Струйчатый	2,9/4,0	4,3/12,9	5,5/14,3
	Сферолитовый	1,9/4,8	1,9/3,0	3,0/2,5

\* Отношение длины к толщине

При равномерном распределении сферолитов образуются структуры с нетекстурированным расположением продуктов коксования мезофазы или текстурированным вследствие газо- и паровыделения при коксовании [15]. При агрегировании сферолитов образуется тонкозернистая мозаичная микроструктура.

По данным автора [16], изотропные коксы с содержанием сферолитовых составляющих и сажевых частиц более 35...40 % обладают достаточной стабильностью размеров в процессе радиационного воздействия при температурах около 300...315 °С.

#### 1.4 Технологические факторы, влияющие на получение коксов с различными структурными составляющими и свойствами

Одним из технологических факторов, влияющих на свойства пекового кокса, является температура. В таблице 1.5 показан характер изменения свойств нелетучего остатка при переходе от полукокса к коксу с повышением температуры.

Таблица 1.5 – Изменение свойств пекового кокса с повышением температуры коксования

Температура по оси камеры коксования, °С	Выход летучих веществ, %	Истинный удельный вес, $\cdot 10^{-3}$ гк/м <sup>3</sup>	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Механическая прочность на		Твёрдость, мг	Межплоскостное расстояние, $\cdot 10^{-1}$ нм
				истираемость	сжатие		
				ВЫХОД КЛАССА			
				> 1 мм	2...3 мм		
550	2,4	1,515	$5,1 \cdot 10^6$	85,7	30,0	24,8	3,49
650	2,2	1,553	1990	82,1	26,7	60,9	3,47
850	1,0	1,817	529	80,0	25,1	80,6	3,50
1050	0,7	1,945	252	79,5	27,5	83,2	3,48

Продолжительность выдержки при конечной температуре коксования ( $1030 \pm 20$  °С) в некоторой степени сказывается на выходе летучих веществ в сторону их уменьшения и на истинном удельном весе – в сторону повышения. Характер выделения летучих веществ, физико-химические показатели нелетучего

остатка, а также выход последнего обуславливаются скоростью повышения температуры при нагреве. Если нагрев производится быстро, то в период структурирования полукокса выделяется большое количество низкомолекулярных летучих веществ, которые выводятся на сферы коксообразования и снижают выход твердого остатка, в то время как при более медленном нагреве они вовлекаются в процесс образования полукокса и увеличивают его выход (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Зависимость свойств пекового кокса от продолжительности процесса коксования

Продолжительность выдержки, час	Выход летучих веществ, %	Истинный удельный вес, $\cdot 10^{-3}$ г/м <sup>3</sup>	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Механическая прочность на		Твёрдость, мг	Межплоскостное расстояние, $\cdot 10^{-1}$ нм
				истираемость	сжатие		
				выход класса			
				> 1 мм	2-3 мм		
1	0,73	1,945	251	79,5	27,5	83,2	3,48
3	0,62	1,968	256	82,8	28,9	78,6	3,48
5	0,52	1,978	240	81,9	28,9	88,4	3,48

Летучие вещества, вызывая вспучивание расплавленной вязкой массы пека, формируют структуру полукокса, причем особенности её проявляются в дальнейшем и в структуре кокса. Из основных показателей, характеризующих структуру кокса при пониженной скорости коксования, следует отметить заметно повышающийся истинный удельный вес.

В таблице 1.7 приведены данные о влиянии скорости нагрева пека (скорость подъема температуры 0,5 – пониженная; 1,0 – средняя; 2,0 – повышенная °С/мин. при нагреве до 600 °С) на выход и свойства кокса с конечной температурой его коксования при 1050 °С.

Таблица 1.7 – Влияние скорости нагрева на выход кокса и его свойства [12]

Скорость нагрева	Выход кокса, %	Выход летучих веществ, %	Истинный удельный вес, $\cdot 10^{-3}$ гк/м <sup>3</sup>	Удельное электросопротивление, мкОм·м	Механическая прочность на		Твёрдость, мг	Межплоскостное расстояние, $\cdot 10^{-1}$ нм
					истираемость	сжатие		
					выход класса			
					> 1 мм	2...3 мм		
Повышенная	62,1	0,6	1,950	280	82,3	16,5	86,0	3,49
Средняя	68,2	0,7	1,945	251	80,5	27,5	83,2	3,48
Пониженная	75,6	0,6	1,974	244	82,2	29,1	87,8	3,49

Изменение свойств пекового кокса от скорости нагрева связано в первую очередь с процессами, происходящими с участием мезофазы – агрегатным промежуточным состоянием вещества между и жидкостью и твёрдым телом. При больших скоростях нагрева образующиеся сферы мезофазы обладают высокой изотропностью и практически не способны к деформации. При замедленном нагревании частички мезофазы достигают относительно больших размеров. За счет деформации и, возможно, последующего разрушения (коллапса) они приобретают способность к образованию текстуры и к высокой степени трехмерного упорядочения при графитации.

На развитие мезофазы, соответственно и свойства пекового кокса влияет сажа. Она является эффективной добавкой, тормозящей коалесценцию мезофазы и способствующей образованию изотропного кокса, являются частички сажи. Они концентрируются на поверхности мезофазных сфер, блокируют их рост. Также утверждается, что добавление различных видов коксов к исходному пеку может повысить плотность и понизить микротвёрдость пекового кокса.

Физико-химические свойства пекового кокса зависят также от вида используемого сырья. В наибольшей степени свойства сырья влияют на объемный

вес кокса. В таблице 1.8 приведены данные о влиянии вида сырья на свойства получаемого кокса.

Таблица 1.8 – Влияние вида сырья на свойства кокса [12]

Показатели	Смесь высокотемпературных пеков из среднетемпературного пека и пековой смолы	Высокотемпературный пек из среднетемпературного пека
Механическая прочность:		
– истираемость	83,4	81,9
– сжатие	30,0	27,3
Объёмный вес, кг/м <sup>3</sup>		
– у стен камеры	1480	1280
– в центре камеры	1090	960

Существенным недостатком процесса коксования пека в камерных печах является неравномерность свойств получаемого кокса.

Из приведенных таблиц видно, что свойства получаемого пекового кокса определяются не только различиями в видах сырья коксования, но и условиями проведения самого процесса коксования, объемом и конструкцией камеры.

В таблице 1.9 приведены физико-химические показатели пековых коксов, полученных при различных условиях процесса коксования.

Приведенные в таблицах данные по влиянию параметров коксования на свойства кокса косвенно подтверждают неравномерность его свойств, связанную как с возможными колебаниями режимных параметров коксования, так и с несовершенством конструктивного оформления самого процесса коксования.



Таблица 1.9 – Физико-химические показатели коксов в зависимости от условий коксования

Показатель	Номер кокса		
	1	2	3
Условия коксования. Средняя температура, °С: – в отопительных простенках, – по оси камеры	1350 1100	1260 1050	900 –
Способ загрузки пека	Непрерывно в течение 3 часов		Порционно
Состояние загружаемого пека	Жидкий, нагретый до 330 °С		Твёрдый
Продолжительность коксования, час	18,5	17,5	50,0
Элементный состав, % (на органическую массу)			
С	97,95	97,64	97,68
Н	0,33	0,48	0,46
S	0,26	0,58	0,56
N	0,91	1,03	1,02
O	0,55	0,27	0,28
Истинный удельный вес·10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>3</sup>	2,00	1,95	1,91
Выход летучих веществ, %	0,0	0,7	1,8
Удельное электросопротивление, мкОм·м (давление 15·10 <sup>3</sup> кПа)	195	250	280
Механическая прочность:			
Истираемость (выход класса более 1 мм, %)	80,4	81,0	70,8
Сжатие (выход класса 2...3 мм, %)	28,5	30,8	24,4
Твёрдость, мг	76	80	71

Авторами [2] оценено влияние кислорода на микроструктуру пекового кокса. Отмечено, что введение кислорода оказывает решающее влияние на микроструктуру кокса вследствие перехода мезофазы после достижения содержания 8,5...9 % кислорода в неплавкое состояние или торможения ее образования. Отмечено влияние гидрогенизации на выход кокса из пека. Утверждается, что выход кокса при гидрогенизации пека заметно снижается, кроме того, реакция дегидрирования в начальной стадии коксования подавляет образование мезофазы.

Источник [17] указывает, что структура пекового кокса, зависит от показателя зольности. Отмечено, что с ростом содержания золы в пеке наблюдается исчезновение ламелярной микроструктуры коксов, сопровождающееся уменьшением их плотности и электропроводности. Одновременно с этим наблюдается рост коэффициента термического расширения и изотропности пекового кокса (таблицы 2.2...2.8). Особенно резко изменяется оптическая анизотропия. Наиболее заметные изменения показателей при зольности до 1 %. С ростом содержания золы наблюдается уменьшение плотности прокаленного и графитированного коксов. Это сопровождается уменьшением способности пекового кокса к графитируемости. В связи с этим содержание золы в пековом коксе регламентируется на уровне 0,3...0,4 %.

Свойства пекового кокса зависят также от технологической операции – тушение. На отечественных производствах в основном применяют мокрое тушение, поэтому пековый кокс содержит влагу, не превышающую 3 % по ГОСТ. В реальности же содержание в 1,5...2 раза выше [12].

### 1.5 Влияние свойств структурных составляющих на свойства конечного продукта

Авторы [18, 19] для выявления зависимости свойств коксов от их структуры провели исследования коксов с наиболее четкими типами структур, отличающимися по размеру структурных элементов степенью их взаимной ориентации.

Изучали коксы нефтяных марок КНПС и КНПЭ, кокс из «газовой» смолы КГС, пековый КПЭ, сланцевые КСНС и КСОС.

Как уже было упомянуто выше, пековый электродный кокс (КПЭ) имеет неоднородное строение и состоит из участков мелкозернистой (сферолитовой) и струйчатой структур.

Обнаружено, что в коксах, состоящих из относительно изометричных или короткоструйчатых беспорядочно ориентированных структурных элементов (КСОС, КНПС), усадочные процессы происходят равномерно во всем объеме и непрерывно на всех стадиях термической обработки. В коксах, для которых характерно наличие текстурированных пучков, интенсивные усадочные процессы, происходящие в направлении, перпендикулярном преимущественной ориентации базисных углеродных сеток, сопровождаются некоторым выравниванием и удлинением сеток в их плоскости. В макрообъемах это вызывает удлинение пучков, состоящих из струйчатых структурных элементов.

По возрастанию анизометричности структурных элементов и анизотропности их макроскопических агрегатов (текстурированности) вышеперечисленные коксы были расположены в следующем порядке от изотропных к анизотропным: КСОС, КНПС, КНПЭ, КПЭ, КСНС, КГС (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Характеристика различных коксов

Показатели	КСОС	КНПС	КНПЭ	КПЭ	КСНС	КГС
Объемная усадка (1300...2400 °С), %	2,2	5,1...1,8	- 1,7	- 1,8	- 1,7	- 4,8
Потеря массы (1300...2400 °С), %	0,9	1,6	1,4	-	0,8	0,6
Увеличение открытой пористости (1300...2400 °С), %	2	2	3,4	-	10	9,6
Плотность, г/см <sup>3</sup> : пикнометрическая при - 1300 °С - 2400 °С - рентгеновская при 2400 °С	2,05 2,195 2,252	2,06 2,195 2,244	2,09 2,23 -	2,10 - -	2,12 2,24 2,257	2,11 2,255 2,258
Замкнутая пористость и дефекты структуры при 2400 °С, %	2,53	2,18	-	-	1,19	0,13
Межслоевое расстояние при 2400 °С, А	3,376	3,388	3,385/3,369	3,388	3,369	3,362

Показатели	КСОС	КНПС	КНПЭ	КПЭ	КСНС	КГС
Степень графитации при 2400 °С, %	74	60	–	60	82	91
Электросопротивление, Ом·мм <sup>2</sup> /м:						
– при 1300 °С	600	550– 600	540	560	390	420
– при 2400 °С	–	270	230	–	225	–
Микротвёрдость, кг/мм <sup>2</sup>						
– при 1300 °С	198	180	195/124	190	129	127
– при 2400 °С	20	21,5	30,2/10,5	15,9	15,2	15,0

Пикнометрическая плотность коксов определяется характером упаковки углеродных сеток. По мере возрастания в структуре коксов доли струйчатых структурных элементов, в которых взаимно параллельная ориентация базисных углеродных сеток наиболее высокая пикнометрическая плотность коксов увеличивается. Сравнение рентгеноструктурных характеристик коксов, термообработанных в одинаковых условиях, показывает их отчетливо выраженную взаимосвязь с микроструктурой и внутренним строением структурных элементов. Наибольшее межслоевое расстояние количество замкнутых пор и дефектов структуры и наименьшие размеры кристаллитов характерны для коксов с изометричными или сферолитовыми структурными элементами, а наименьшее межслоевое расстояние и количество пор и дефектов структуры наибольшие размеры кристаллитов – для коксов струйчатой структуры. Эти данные хорошо согласуются с представлениями о внутреннем строении структурных элементов, полученными ранее [20].

В струйчатых структурных элементах базисные углеродные сетки ориентированы на значительных участках примерно параллельно и условия для максимально возможного сближения сеток наиболее благоприятны.

Электропроводность поликристаллических графитов зависит, прежде всего, от совершенства кристаллической структуры, то есть от величины межслоевого расстояния, размеров кристаллитов и количества дефектов структуры. Электропроводность коксов, определяемая по стандартной методике на порошках

определенного гранулометрического состава, зависит, кроме того, от формы частиц, степени их уплотнения, наличия или отсутствия внутрочастичных пор и трещин, направления пропускания тока относительно преимущественной ориентации структурных элементов.

Для изученных коксов наблюдается уменьшение удельного электросопротивления (УЭС) от «изотропных» коксов с изометричными структурными элементами к коксам «анизотропным», характеризующимся наличием высокотекстурированных структурных элементов. Вместе с этим, полного соответствия изменения УЭС с изменением микроструктурных и рентгеноструктурных показателей нет.

Микротвердость коксов изменяется в соответствии с размерами и строением структурных элементов и зависит от температуры термообработки.

В интервале температур 1300...2400 °С микротвердость коксов снижается с 120...200 до 15...22 кг/мм<sup>2</sup>. Наиболее высокая микротвердость характерна для коксов сферолитовой и мозаичной структуры, наименьшая – для коксов струйчатой структуры. Таким образом, микротвердость кокса увеличивается по мере уменьшения размеров структурных элементов коксов.

Авторами [19, 21] доказано, что структура кокса оказывает решающее влияние на форму частиц, образующихся при измельчении. Доказано, что анизометричность частиц всех коксов увеличивается с уменьшением их размеров и с повышением температуры предварительной термообработки коксов.

Изменение формы частиц – уплощение, по мере возрастания в коксе доли высокоориентированной струйчатой структуры приводит, вероятно, к увеличению удельной поверхности кокса. Об этом косвенно свидетельствуют сведения полученные авторами [19] о возрастании адсорбционной способности коксов, измеренной на порошках одинакового ситового состава. В данной работе также отмечено, что с увеличением доли струйчатых, сильно анизометричных структурных элементов в структуре кокса и, соответственно, с возрастанием анизометричности частиц раздробленного кокса коэффициент упругого расширения возрастает, а коэффициент релаксации снижается. Различия прессовых характеристик коксов связаны с геометрической формой образующихся при дроблении частиц и с их внутренним строением. Анизометричные частицы, возникающие при дроблении коксов струйчатой структуры и имеющие форму искривленных пластинок (рисунок 2.4) или более

сложную конфигурацию, при засыпании в матрицу и прессовании деформируются более интенсивно, чем равноосные частицы, образующиеся из коксов с изометричными структурными элементами. Общая ориентация базисных углеродных сеток параллельно длинной оси частиц анизометричной формы обуславливает наличие высокой анизотропии коэффициента упругости по осям частицы. В сочетании с наличием взаимной ориентации самих частиц это также вызывает увеличение коэффициента упругого расширения. Коэффициент релаксации порошка также зависит от формы частиц и, кроме этого, от шероховатости их поверхности [22].



Рисунок 2.4 – Схема формирования анизотропных (а) и изотропных (б) структур в коксах

Таким образом, с возрастанием анизометричности и взаимной ориентации структурных элементов коксов увеличиваются пикнометрическая и рентгеновская плотность и степень графитации, уменьшаются замкнутая пористость и количество дефектов структуры, снижаются межслоевое расстояние, удельное электросопротивление, микротвердость.

Форма частиц и свойства порошков зависят от структуры дробимого кокса: при переходе от коксов изотропных к анизотропным измельчаемые частицы становятся более анизометричными, при этом адсорбционная способность увеличивается, а прессовые характеристики снижаются.

В работе [23] рассматриваются один из возможных методов количественной оценки структуры коксов и взаимосвязь структурных характеристик со свойствами исследуемых коксов. Результаты исследования позволили установить определенную взаимосвязь структуры и свойств коксов. При дроблении коксов образуются неравноосные частицы вследствие того, что раскалывание происходит преимущественно вдоль волокон, средний размер и ориентация которых характеризуются показателем структуры. Поэтому представляется закономерной связь между показателем структуры и анизометрией зерен.

Зависимость коэффициента термического расширения от показателя структуры коксов также объясняется тем, что коэффициент термического расширения существенно определяется морфологией строения кокса [3].

Зависимость, установленная между показателем структуры и отношением размеров кристаллитов  $L_a/L_c$ , носят прямолинейный характер. Коксы, имеющие более высокую степень ориентации волокон (с меньшим показателем структуры) образуют так называемые «толстые» пакеты молекул.

Представляет определенный интерес взаимосвязь показателя структуры коксов с их пикнометрической плотностью, которая является контрольной характеристикой его качества. По данным источника [3] эта зависимость носит скачкообразный характер и позволяет исследуемые коксы разбить на три группы: с высокой плотностью 2,12...2,13 г/см<sup>3</sup> и показателем структуры не более 2,5, низкой плотностью 2,04 г/см<sup>3</sup> и показателем структуры 3,0 и более и переходные. Характер полученной зависимости свидетельствует о том, что по пикнометрической плотности можно лишь приблизительно оценивать качество коксов. При различных показателях структуры коксы высокой и низкой плотности (в пределах одной группы) имеют весьма близкие величины пикнометрической плотности. В группе переходных коксов величина пикнометрической плотности существенно зависит от показателя структуры.

Таким образом, при комплексной оценке коксов с помощью показателя структуры графитируемость коксов будет тем лучше, чем меньше показатель структуры, что отвечает увеличению доли структурной составляющей первого типа. Показатель структуры изотропных коксов – специального и пекового, в структуре которых отсутствует ориентированная волокнистая часть, составляет 3,30 и 2,93 соответственно. Остальные коксы занимают промежуточные значения.

Для более оперативного и широкого использования теми же авторами был разработан полуколичественный метод оценки микроструктуры коксов на базе оптической микроскопии [24]. В дальнейшем этот метод нашел свое отражение в ГОСТ 26132-84. По этой методике оценка микроструктуры производится в баллах, которые вычисляются из сравнения структуры данного кокса с эталонными структурами. В ГОСТ 26132 дается десять эталонных структур, охватывающих весь диапазон от квазиизотропной – мозаичной, до струйчатой – с крупными элементами структуры. Более текстурированному и анизотропному коксу соответствует больший балл. С увеличением текстурированности кокса

возрастает его способность к графитации, увеличивается теплопроводность и электропроводность, снижается прочность.

А.С. Фиалков [25] отмечает присутствие лепестковой, мозаичной и ориентированной структур в пековом коксе. В источнике [26] указывается, что в структуре пекового кокса присутствуют две составляющих: струйчатая, аналогичная струйчатой структуре нефтяных коксов; и структура, состоящая из сажевых частиц, частиц сферической формы от 1 до 4 мкм и коротких изогнутых частиц шириной до 10 мкм и длиной до 20 мкм. В некоторых работах [27] также указывается на наличие в структуре пекового кокса сажистых частиц.

В работе [28], в соответствии с ГОСТ 26132-84, была проанализирована структура нескольких представительных проб пекового кокса. В целом отмечено, что кокс обладает достаточно однородной структурой. В нем содержится только три структурные составляющие: оцениваемые баллами 2, 3, 5. В коксе преобладает мелковолокнистая структурная составляющая с размером волокон 3...7 мкм, которая оценивается баллом 2, присутствует также мелковолокнистая структурная составляющая с размером волокон 7...14 мкм с оценкой баллом 3 и третьей структурной составляющей является крупноволокнистая (лепестковая) с размером волокна 35...70 мкм, оцениваемая баллом 5.

Из данных следует, что пековый кокс по своей структуре близок к изотропному нефтяному коксу КНПС.

Принципиальнейший фактор, влияющий на микроструктуру пекового кокса – количество в каменноугольном сырье  $\alpha$ -фракции (нерастворимые в хинолине). Чем выше ее содержание, тем более изотропным получается пековый кокс. Нерастворимые в хинолине компоненты препятствуют росту волокнистой структуры. Поэтому для получения анизотропного пекового кокса с максимально возможным размером волокнистой структуры (размером 200...600 мкм и более) необходимо  $\alpha$ -фракцию удалить. Варьируя степень удаления нерастворимых в хинолине и пека, можно получать пековые коксы с широкой регулируемой гаммой свойств, в том числе и управлять микроструктурой кокса.

Авторы [29] провели свои исследования структуры коксов и сделали вывод: к числу основных компонентов микроструктуры коксов следует отнести ламелярную (пластинчатую), мозаичную и сферолитовую.



## 1.6 Свойства кокса, пригодного для получения конструкционного графита

Конструкционный графит – это природный материал с ярко выраженной анизотропией свойств, характеризующийся стойкостью, надежностью и другими отменными техническими показателями. Он классифицируется на несколько марок – АРВ-У, АРВ-1, АРВ-2, МГ, МГ-1. Каждая марка соответствует показателям, указанным в ГОСТ, имеет высокие химико-механические свойства, легко поддается обработке, содержит в своем составе минимальное количество золы и других добавок, отличается отменным гранулометрическим составом.

Сырьем для выпуска графитов конструкционного назначения до недавнего времени являлся нефтяной пиролизный кокс марки КНПС Волгоградского НПЗ. Однако выпуск его существенно снизился, и стало найти ему замену в виде других коксов.

Во-первых, это должен быть малосернистый и малозольный кокс [35]. В технологии получения искусственного графита широко известен факт формирования трещиноватой макроструктуры материала на основе высокосернистого кокса ( $S_{II}$ , более 0,7 %) в интервале температур десульфуризации 1400...1700 °С, это приводит к резкому возрастанию брака при производстве продукции.

Во-вторых, это должен быть кокс изотропной структуры.

В результате выполненных исследований различных коксов было установлено, что наиболее близким к коксу КНПС является пековый кокс. Оба кокса относятся к классу изотропных коксов, оба являются малосернистыми и малозольными.

## 1.7 Сравнение отечественных и зарубежных технологий получения изотропного пекового кокса

Технологией получения изотропного пекового кокса занимались отдельные немногочисленные институты и научно-производственные предприятия, как в России, так и за рубежом. К примеру, авторы [33] получали изотропный пековый кокс с помощью добавок, таких как игольчатый, нефтяной и пековые кокс различных марок. Было проанализировано их влияние на микроструктуру получаемого кокса. В работе [31] отмечалось влияние сажи на показатель изотропности пекового кокса. Автор [25] отмечает, что минеральные добавки, изначально добавляемые в пек, способствуют формированию сферолитовых

составляющих в пековом коксе, тем самым повышая показатель изотропности пекового кокса.

Из зарубежных авторов стоит отметить работу [16]. В ней рассмотрено влияние технологического режима на формирование изотропного кокса. В частности отмечено, что скорость нагрева материала имеет немаловажную роль в формировании микроструктуры кокса. Чем ниже эта скорость, тем более анизотропнее становится микроструктура кокса. К тем же выводам пришли отечественные исследователи [3].

#### Выводы по разделу один

Кокс – продукт термообратки без доступа воздуха различного сырья такого как каменный уголь, нефть, торф и др. Существуют различные виды коксов. В зависимости от области применения существуют литейный, доменный кокс, пековый электродный кокс. Пековый кокс получают из каменноугольного пека – продукта переработки каменноугольной смолы. Данный вид кокс можно получить двумя основными методами: кубовым прокаливанием и замедленным прокаливанием. Регулируя различные технологические параметры процесса коксования можно изменять получаемую микроструктуру пекового кокса. Пековый кокс, пригодный для изготовления графитов конструкционного назначения, должен быть изотропным, малосернистым и малозольным. Произведено сравнение разработанных методов получения изотропного пекового кокса в России и за рубежом.

## 2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Объект исследования

Объектами исследования: опытные пековые полукокс коксы, полученные с введением сажи; графит на основе опытных коксов, а также промышленные коксы: нефтяной замедленного коксования ООО «Бакинский нефтеперерабатывающий завод» и пековый ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат».

В таблице 2.1 приведены качественные показатели электродного пекового кокса. В зависимости от зольности и массовой доли общей серы пековый кокс делят на марки: КПЭ-1; КПЭ-2 и КПЭ-3.

Таблица 2.1 – Нормированные показатели качества пекового электродного кокса

Показатель	Норма для марки				Метод испытания
	КПЭ-1		КПЭ-2	КПЭ-3	
	Высший сорт	Первый сорт			
1 Зольность, %, не более	0,25	0,30	0,30	0,50	По ГОСТ 11022-95 или ГОСТ 3213-91
2 Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,30	0,70	0,70	По ГОСТ 8606-93 или ГОСТ 4339
3 Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0	По ГОСТ 27588-91
4 Выход летучих веществ, %, не более	0,8	0,8	0,8	0,8	По ГОСТ 6382-2001
5 Массовая доля кусков размером менее 25 мм, %, не более	9,0	10,0	10,0	10,0	По ГОСТ 5954

Показатель	Норма для марки				Метод испытания
	КПЭ-1		КПЭ-2	КПЭ-3	
	Высший сорт	Первый сорт			
6 Удельное электрическое сопротивление, Ом/мм, не более	$550 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	По ГОСТ 4668 или ГОСТ 3213-91
7 Массовая доля оксида натрия, %, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	По ГОСТ 3213-91

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Определение массовой доли общей серы в пековом коксе

Определение массовой доли общей серы проходило по ГОСТ 8606-93. Сущность метода заключается в сжигании смеси окиси магния и углекислого натрия, т. е. так называемой смесью Эшка с навеской кокса, последующим растворением образовавшихся сульфатов, и осаждением сульфат-ионов хлористым барием в соляной кислоте в виде сернокислого бария. Смесь для сжигания готовят в фарфоровом тигле, далее тигель помещают в муфельную печь и нагревают в течение 1,5 часов до  $(815 \pm 25) ^\circ\text{C}$ , и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов. Массовую долю серы в аналитической пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{(m_1 - m_2 + 0,0080) \cdot 0,1374}{m} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса сернокислого бария, полученная при анализе испытуемого материала, г;

$m_2$  – масса сернокислого бария, полученная при контрольном опыте, г;

0,0080 – масса сернокислого бария, полученная из  $10,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора сернокислого калия, г;

0,1374 – коэффициент пересчета массы сернокислого бария на серу;

$m$  – масса навески испытуемого материала.

### 2.2.2 Определение действительной плотности пекового кокса и полукокса

С помощью ГОСТ 22898-78 находили значение действительной плотности материалов. Сущность метода заключалась в следующем: пробу кокса с размером кусков 0...3 мм, подготовленную по ГОСТ 16799-79, насыпают в фарфоровый тигель до верха и плотно закрывают крышкой. Тигель помещают в печь, нагревают печь до температуры  $(1300 \pm 25)$  °С и прокаливают при этой температуре в течение 5 ч. Затем печь отключают и охлаждают до температуры 200...250 °С пробы кокса снимают верхний слой высотой 1,0...1,5 см и отбрасывают. Оставшуюся часть кокса размельчают ручным или механическим способом и просеивают через сито. Затем определяли «водное число» пикнометра (объем пикнометра при установленной температуре в см<sup>3</sup>) и плотность спирта по формулам:

$$V = \frac{m_1 - m}{0,9982},$$

где  $m$  – масса пикнометра, г;

$m_1$  – масса пикнометра с водой, г;

0,9982 – плотность воды при температуре 20 °С, г/см<sup>3</sup>.

$$\rho_{\text{сп}} = \frac{m_2 - m}{V},$$

где  $m_2$  – масса пикнометра со спиртом, г;

$m$  – масса пикнометра, г;

$V$  – водное число, см<sup>3</sup>.

После всех, вышеперечисленных шагов, в пикнометр с коксом наливают на  $\frac{1}{3}$  объема спирт и кипятят на песчаной или водяной бане в течение 3 мин так, чтобы не было выбросов спирта и кокса. Одновременно на песчаной бане кипятят спирт в отдельной колбе. Затем пикнометр охлаждают на воздухе, доливают из колбы спирт почти до метки, закрывают притертой пробкой, термостатируют при

температуре  $(20 \pm 0,1)$  °С в течение 20...30 мин и дальнейшие операции проводят как при определении «водного числа» пикнометра. Действительную плотность кокса вычисляют по формуле:

$$\rho_u = \frac{m \cdot \rho_{сп}}{V \cdot \rho_{сп} - (m_1 + m_2)},$$

где  $m$  – масса навески кокса, г;

$\rho_{сп}$  – плотность спирта при 20 °С, рассчитанная как среднеарифметическое значение 2...3 определений, г/см<sup>3</sup>;

$V$  – «водное число» пикнометра, см<sup>3</sup>;

$m_1$  – масса пикнометра со спиртом и навеской кокса, г;

$m_2$  – масса пикнометра с навеской кокса, г.

### 2.2.3 Определение зольности пекового полукокса

Испытания проводятся в соответствии с ГОСТ 11022-95 и ГОСТ 3213-91 по методу медленного озоления. Для определения зольности угля или кокса используют аналитическую пробу, измельченную до размера частиц, проходящих через сито с размером ячеек 200 мкм (0,2 мм). При необходимости пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на минимальное время, необходимое для достижения приблизительного равновесия массовой доли влаги с атмосферой лаборатории.

Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивают в течение 1 мин, предпочтительно механическим способом.

Тигель или лодочку взвешивают, равномерно распределяют 1 г пробы и снова взвешивают.

Далее помещают тару на пластину, которую сразу помещают в печь, нагретую до  $(815 \pm 10)$  °С. Выдерживают при этой температуре не менее 1,5 часов. Окончание озоления устанавливают по исчезновению светящихся точек в зольном остатке.

После прокаливания тигель или лодочку вынимают из печи и охлаждают на толстой металлической плите в течение 10 мин, а затем помешают в эксикатор без осушителя. После охлаждения тигель или лодочку с зольным остатком взвешивают. Проводят контрольные прокаливания при  $(815 \pm 10)$  °С в течение

нескольких

15-минутных периодов до тех пор, пока последующее изменение массы станет не более 1 мг.

Зольность аналитической пробы  $A$ , % по массе вычисляют по формуле:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса тигля, г;

$m_2$  – масса тигля с пробой, г;

$m_3$  – масса тигля с золой, г.

#### 2.2.4 Определение массовой доли летучих веществ в полукоксе

Массовую долю летучих веществ в коксе можно определить по ГОСТ 6382-2001. Сущность метода заключается в следующем: навеску пробы в тигле нагревают без доступа воздуха при температуре 900 °С в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по формуле:

$$V^a = \frac{100(m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} - W^a,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_2$  – масса тигля с крышкой и пробой до испытания, г;

$m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, %, определяемая по ГОСТ 27314, ГОСТ 11014, ГОСТ 27589.

#### 2.2.5 Определение удельного электрического сопротивления пекового кокса

Сущность метода описана в ГОСТ 4668-75. Подготовленную пробу пекового кокса из мерного цилиндра с помощью специальной воронки загружают равномерной струйкой в течение 15...30 с в матрицу (рисунок 2.1) со вставленным нижним пуансоном. Объем испытываемого материала подбирают индивидуально таким образом, чтобы высота спрессованного в матрице столбика составляла

( $18,0 \pm 1,0$ ) мм. Рекомендуемый объем пекового кокса для испытания – ( $4,3 \pm 0,1$ ) см<sup>3</sup>. В матрицу с материалом вставляют верхний пуансон и устанавливают ее на шток без встряхивания и утрямбовывания. На головку верхнего пуансона надевают центрирующую чашку нагрузочного винта и вращением рукоятки уплотняют материал в матрице. Момент нагружения определяют по индикатору. В нагруженном состоянии плоскость верхнего торца матрицы должна находиться в пределах контрольного пояса на верхнем пуансоне.

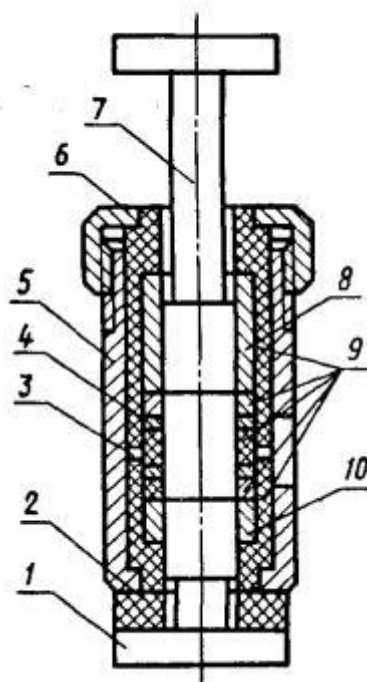


Рисунок 2.1 – Матрица:

1 – нижний пуансон; 2 – изоляционная шайба; 3 – нижний потенциальный зонд; 4 – верхний потенциальный зонд; 5 – корпус; 6 – гайка; 7 – верхний пуансон; 8 – верхний токовый зонд; 9 – изоляционные втулки; 10 – нижний токовый зонд

По истечении 20...60 с после наложения давления потенциальные зонды подключают к измерительной цепи (рисунок 2.2). Пропускают ток не более 0,5 А и отсчитывают по милливольтметру падение напряжения.



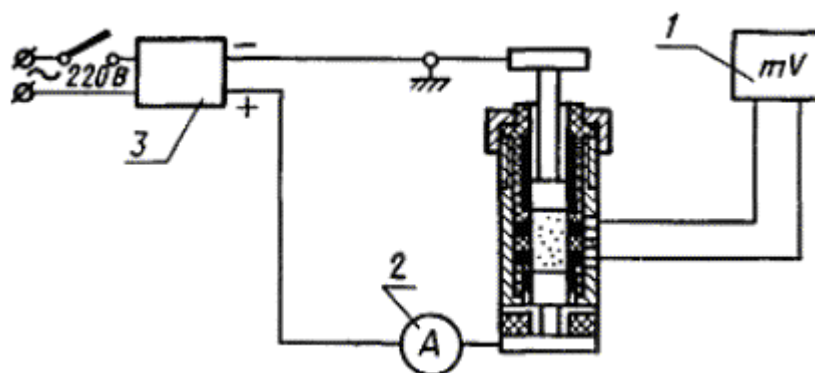


Рисунок 2.2 – Схема измерительной цепи:

1 – милливольтметр; 2 – амперметр; 3 – источник питания

Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  (Ом·м) образца вычисляют 2 раза и определяют по формуле:

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot l},$$

где  $U$  – падение напряжения между токовыми зондами, В;

$I$  – сила тока, А;

$S$  – площадь поперечного сечения изделия, м<sup>2</sup>;

$l$  – расстояние между потенциальными зондами, м.

### 2.2.6 Определение действительной плотности графита

Сущность метода заключается в определении отношения массы испытуемого продукта (графита) к массе вытесняющей жидкости (керосин и кипячёная дистиллированная вода), взятых в определенном объеме при одинаковой температуре. Плотность графита в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_1(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)},$$

где  $\rho_1$  – плотность керосина при 20 °С, г/см;

$m_2$  – масса пикнометра с графитом, г;

$m_1$  – масса пустого пикнометра, г;

$m_3$  – масса пикнометра с керосином, г;

$m_4$  – масса пикнометра с графитом и керосином, г.

### 2.2.7 Определение золы в графите

Навеску графита массой 0,5...5 г (в зависимости от предполагаемой зольности) помещают в предварительно прокаленную до постоянной массы при  $(900 \pm 100)$  °С фарфоровую лодочку или тигель, постепенно нагревают в электрической печи до  $(900 \pm 100)$  °С и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч. Допускается проводить озоление графита в присутствии газообразного кислорода. Лодочку или тигель с зольным остатком вынимают из электрической печи, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание зольного остатка повторяют по 15 мин, пока разница в массе при двух последовательных взвешиваниях не будет превышать 0,001 г. Для расчета принимают последнее показание взвешивания.

Массовую долю зольного остатка (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где  $m_1$  – масса навески графита с тиглем (лодочкой) после прокаливания, г;

$m_2$  – масса пустого тигля (лодочки), г;

$m$  – масса навески графита, г.

### 2.2.8 Подготовка пекового кокса к оценке микроструктуры

Объединенную пробу кокса, полученную по ГОСТ 16799-79, дробят до размера зерен 0...10 мм, перемешивают и сокращают до 1 кг квартованием или при помощи механического делителя, затем снова перемешивают и квартованием сокращают до 0,1...0,2 кг. Если кокс поступил в сыром виде, то подготовленную пробу загружают в фарфоровые трубочки или стаканы (тигли), замазывают огнеупорной замазкой или плотно закрывают крышкой и загружают в нагревательную печь. Прокаливание ведут в лабораторной камерной электропечи типа СНОЛ, нагревая до  $(900 \pm 20)$  °С со скоростью 8...10 °С/мин. По достижении температуры 900 °С выдерживают в течение 1 ч, после чего охлаждают вместе с печью до комнатной температуры и выгружают кокс. Допускается прокаливание

проводить по ГОСТ 22898-78. Пробу прокаленного кокса рассеивают через сита с сетками № 2 и 4. Частицы кокса, не прошедшие через сито с сеткой № 4, измельчают до получения зерен размером 2...4 мм. Частицы кокса размером менее 2 мм отбрасывают. Зерна размером 2...4 мм, полученные при первом, втором и последующих отсевах, соединяют и тщательно перемешивают. Из подготовленной средней пробы отбирают квартованием 6...8 г кокса для приготовления одного штабика. Подготовленную пробу массой 6...8 г помещают в фарфоровую кастрюлю и нагревают на электроплитке до температуры плавления шеллака ( $60 \pm 5$ ) °С. К нагретому коксу прибавляют предварительно измельченный и просеянный через сито с сеткой № 1 шеллак в количестве  $\frac{1}{3} \dots \frac{1}{2}$  объема кокса. Смесь по мере плавления шеллака тщательно перемешивают шпателем до образования однородной массы. Полученную массу помещают в пресс-форму и прессуют вручную с помощью плунжера в течение 10...15 с. Снимают матрицу с основания и плунжером выталкивают из нее готовый штабик. Для анализа из каждой пробы готовят два штабика. Допускается готовить один штабик, подвергая обработке оба торца штабика, как указано ниже, и анализируют каждый шлиф самостоятельно. Штабики хранят в пакетах из плотной бумаги по ГОСТ 2228-81, ГОСТ 8273-75 или из другой, обеспечивающей сохранность пробы.

Приготовленные штабики шлифуют вручную движением по восьмерке на матовых стеклах с последовательным использованием смоченных водой корундовых микропорошков марок М-28; М-14; М-7 или марки М-5. Шлифование всегда начинают с более крупного микропорошка. Допускается шлифование на шлифовально-полировальном станке на алмазных эластичных дисках марки АЭДД и на металлических кругах, обтянутых наждачной водупорной бумагой, которую в процессе шлифования заменяют, переходя от более крупного зерна к мелкому. При переходе одного порошка к другому шлифуемую поверхность штабика промывают водой до удаления остатков микропорошка, чтобы не перенести более крупный микропорошок или загрязнение в последующую стадию обработки. Процесс шлифования считают законченным, если на поверхности штабика нет видимых царапин, завалов и на ней четко видны границы зерен.

Отшлифованные штабики полируют на полировальном станке, диск которого покрыт сукном или драпом «Деми», легким нажимом на образец, применяя водную суспензию окиси хрома ( $15 \dots 20$  г/дм<sup>3</sup>). Отполированный шлиф-штабик

промывают водой и дополнительно полируют на чистом увлажненном сукне до однородного блеска всей его поверхности, при осмотре поверхности под микроскопом на ней не должно быть царапин и должны отчетливо различаться структурные составляющие.

#### 2.2.9 Проведение анализа микроструктуры пекового кокса

Микроскоп настраивают для работы в отраженном плоскополяризованном свете в соответствии с инструкцией и устанавливают увеличение в 90...100 крат. Оценку микроструктуры кокса, наблюдаемую на экране или в окуляре микроскопа, проводят методом сравнения, пользуясь контрольной шкалой микроструктур и таблицей, перемещая шлиф-штабик перед объективом микроскопа через одинаковые интервалы, с помощью микровинтов предметного столика. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивают в баллах по преобладающей структурной составляющей или средневзвешенной величине.

Оценку микроструктуры в баллах вычисляют по формуле с точностью до второго десятичного знака с последующим округлением до первого десятичного:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n},$$

где  $B_i$  – оценка структуры  $i$ -го поля зрения, балл;

$n$  – количество проанализированных полей зрения, шт.

#### 2.2.10 Проведение элементного анализа пекового полукокса

Элементный анализ пекового полукокса проводили с помощью атомно-абсорбционного спектрометра. Полученные данные были обработаны пакетом программ. Снимки микроструктуры полукокса были получены на электронном микроскопе JEOL.

#### Вывод по разделу два

В данном разделе определены объекты исследования. Рассмотрены физико-химические показатели пекового кокса. Приведены методики исследования графита, пекового кокса, полукокса, а также каменноугольного пека.

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПЫТНЫХ ПЕКОВЫХ КОКСОВ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ)

#### 3.1 Схема проведения эксперимента

Эксперименты выполнены на базе лаборатории ООО «Донкарб Графит».

В качестве сырья для проведения эксперимента использовали среднетемпературный каменноугольный пек марки А (таблица 3.1) и добавку сажи П-803 (таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Физико-химические показатели каменноугольного электродного пека

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б <sub>1</sub>	В	
1 Внешний вид	Расплавленный пек или твёрдый в виде гранул				Визуально
2 Температура размягчения, °С	65...70	67...73	72...76	85...90	По ГОСТ 9950
3 Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %	24...28	25...31	26...31	Не менее 31	По ГОСТ 7847 или по ГОСТ 28357
4 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), %, не более	7	8	10	12	По ГОСТ 28572 или по ГОСТ 10200-83
5 Выход летучих веществ, %	59...63	58...62	Не более 59	53...57	По ГОСТ 9951
6 Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	По ГОСТ 7846
7 Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	По ГОСТ 2477 и ГОСТ 10200-83

В зависимости от назначения каменноугольный электродный пек выпускают следующих марок:

А – пек для конструкционных углеродных материалов, допускается использовать для производства электродной продукции и изделий электротехнического назначения;

Б – пек для электродной продукции широкого назначения;

Б<sub>1</sub> и В – пек для алюминиевой промышленности.

Таблица 3.2 – Технические показатели сажи П – 803

Показатель	Значение
Удельная условная поверхность, м <sup>2</sup> /г	14...18
Массовая доля потерь при температуре 105 °С %, не более	1,0
Зольность %, не более	0,45
Действительная плотность, кг/м <sup>3</sup>	1800...2200

В расплав пека медленно вводили добавку заданного количества. Полученную смесь сажи и пека коксовали при температуре 550 °С в течение шести часов. Полученный материал – полукокс. В полукоксе исследовали зольность, действительная плотность, элементный состав и др. Микроструктуру опытного пекового полукокса исследовали с помощью электронного микроскопа.

Затем пробы полукокса подвергли стандартной прокалке при температуре 1300 °С, 5 часов. Провели определение физико-химических показателей пекового кокса (содержание серы, удельное электрическое сопротивление, действительная плотность). Завершающей стадией эксперимента стала графитация прокаленных коксов, т. е. термообработке при 2800 °С. У полученного материала – графита, была определена действительная плотность и зольность.

### 3.2 Исследование полукокса

#### 3.2.1 Исследование свойств опытных пековых полукоксов с добавкой сажи

Цель исследования – определение содержания сажи и золы в полукоксе, а также такие показатели как: выход летучих веществ и действительная плотность полукокса. Результаты проведенных испытаний приведены в таблицах 3.3, 3.4.

Таблица 3.3 – Выход полукоксов от количества добавки сажи

Номер пробы	Масса пустого реактора г	Масса пека, г	Масса сажи, г	Масса полукокса с реактором, г	Выход полукокса из пека, %	Содержание сажи в исходном пеке, %
1	49	385	15	205	37	4
2	49	343	30	199	35	9
3	47	300	45	164	24	15
4	49	257	50	187	34	19
Контрольная проба	50	385	–	125	32	0

Таблица 3.4 – Показатели качества опытного пековых полукоксов

Номер пробы	Зольность, %	Выход летучих веществ, %	Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание сажи в полукоксе, %
1	0,50	2,3	1,60	10
2	0,31	2,1	1,62	20
3	0,30	2,5	1,69	34
4	0,20	2,1	1,70	36

Из анализа таблицы 3.4 видно, что с увеличением доли сажи возрастает действительная плотность опытных коксов, что, видимо, обусловлено аддитивным эффектом: чем больше сажи было добавлено в реактор, тем больше оказывалась действительная плотность различных проб полукокса. Кроме того, с увеличением доли сажи в полукоксе зольность снижается. Максимальная зольность наблюдалась у пробы № 1. Зольность влияет на плотность и электропроводность пековых коксов. Авторами [2] подтверждено, что с ростом содержания золы уменьшается плотность прокаленного графитируемого кокса,

что способствует уменьшению способности пекового кокса к графитируемости. Поэтому для пековых коксов марки КПЭ-3 зольность не должна превышать 0,5 % для кокса КНПС – 0,3 %. Из приведённых данных, определённой зависимости между зольностью и действительной плотностью в полукоксе не наблюдается, это связано с тем, что присутствует ещё один фактор, влияющий на плотность – содержание сажи. Также отметим, что значения зольности полукокса являются идентичными и для кокса.

График (рисунок 3.1) показывает, что в интервале 10...20 % и 34...36 % сажи повышение действительной плотности полукокса не столь явно, чем в интервале 20...34 % сажи, что также подтверждает, сделанный выше вывод, о том, что увеличение количество сажи аддитивно влияет на действительную плотность полукокса.

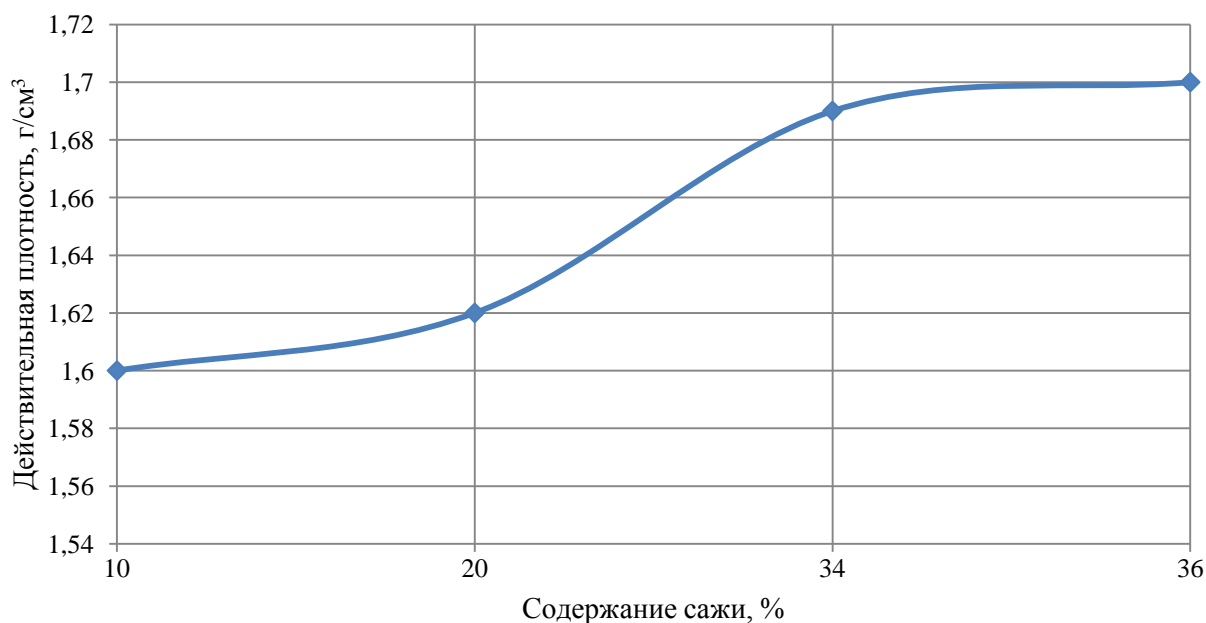


Рисунок 3.1 – График зависимости действительной плотности полукокса от содержания сажи

### 3.2.2 Исследование элементного состава полукокса

Элементный состав полукокса изучен с помощью электронного микроскопа и пакета программ. Результаты анализа представлены в таблице 3.5.

Полученные данные показывают, что содержание углерода во всех пробах лежит в пределах 99,04...99,60 %. Самым высоким содержанием кремния, меди и железа обладает проба № 4. Самое высокое содержание кальция и серы



наблюдается у пробы № 3. Однако в целом можно отметить, что колебания процентного содержания элементов имеют случайную природу, среднее значение колеблется возле одной точки с отдельными выпадками, характеризующимися случайной величиной.

Таблица 3.5 – Элементный состав пекового полукокса:

Номер пробы	C, %	Si, %	S, %	Ca, %	Fe, %	Cu, %
1	99,60	0,06	0,21	0,03	0,03	0,08
2	99,58	0,04	0,30	0,00	0,04	0,05
3	99,09	0,08	0,52	0,20	0,08	0,04
4	99,04	0,25	0,36	0,12	0,12	0,11

### 3.2.3 Исследование структуры пекового полукокса

Исследование структуры пекового полукокса проводили с помощью электронного микроскопа JEOL и пакета программ. Получены изображения микроструктуры при различном увеличении. На рисунках 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 представлена микроструктура проб с увеличением в 5000 раз.

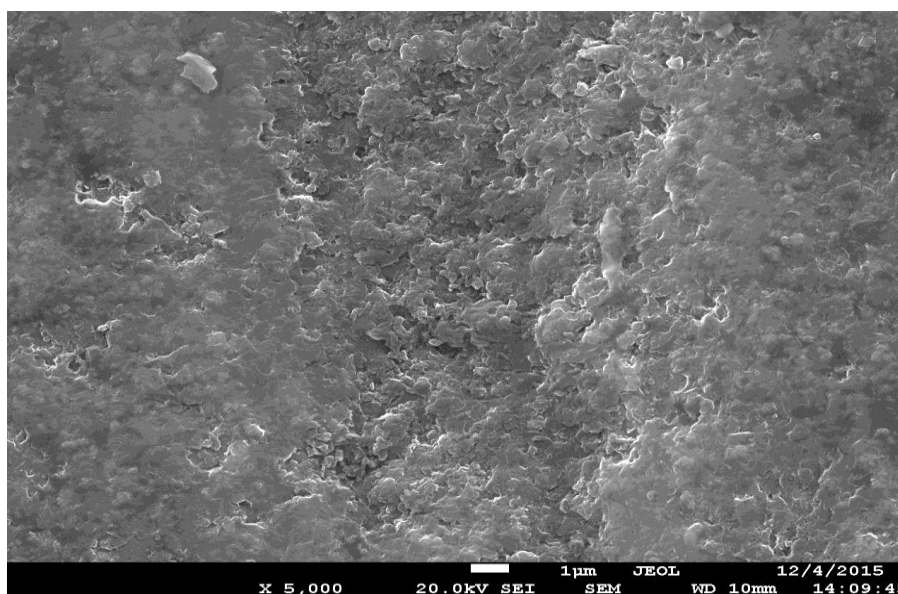


Рисунок 3.2 – Изображение образца № 1 с содержанием сажи 10 %

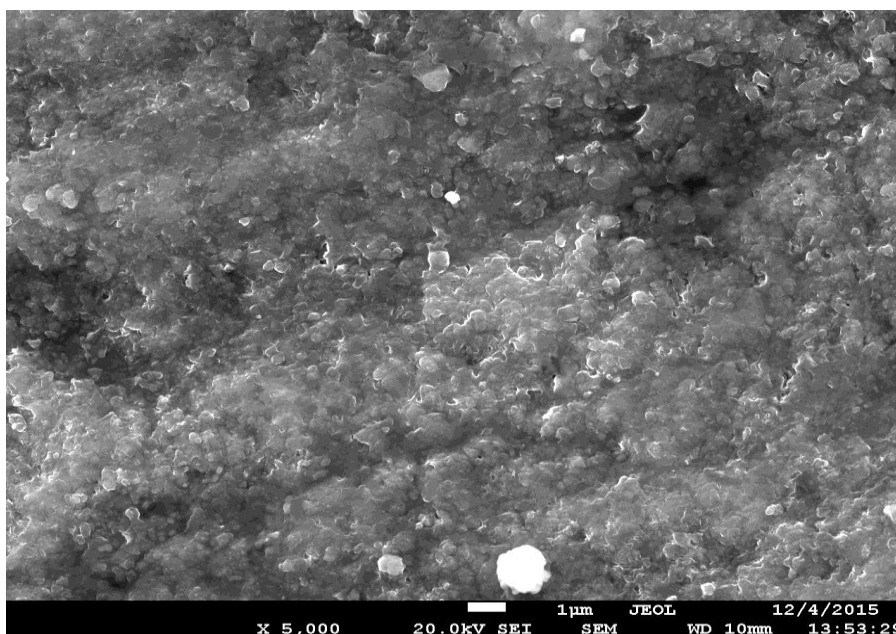


Рисунок 3.3 – Изображение образца № 2 с содержанием сажи 20 %

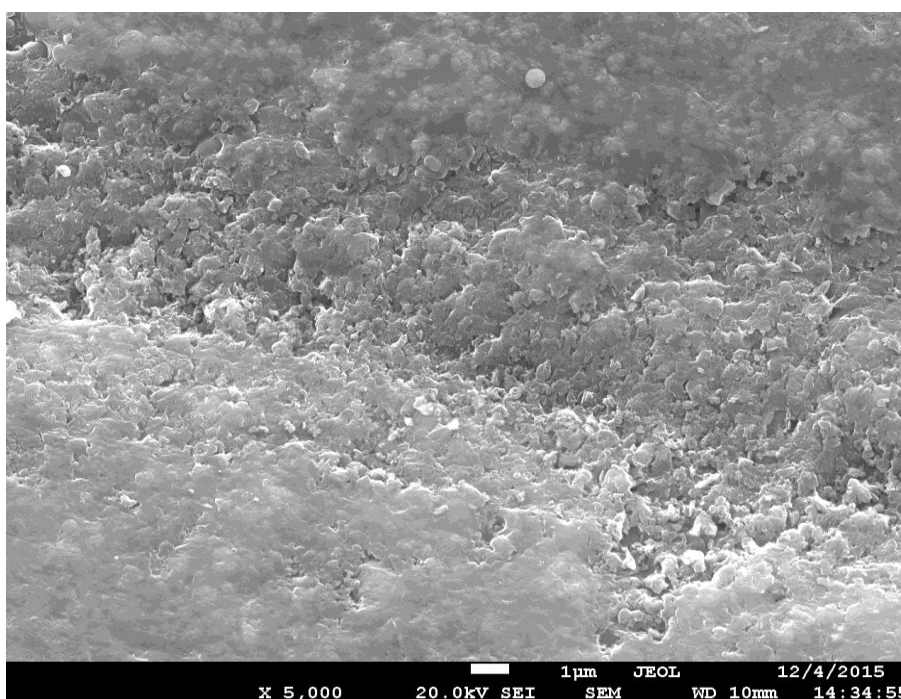


Рисунок 3.4 – Изображение образца № 3 с содержанием сажи 34 %

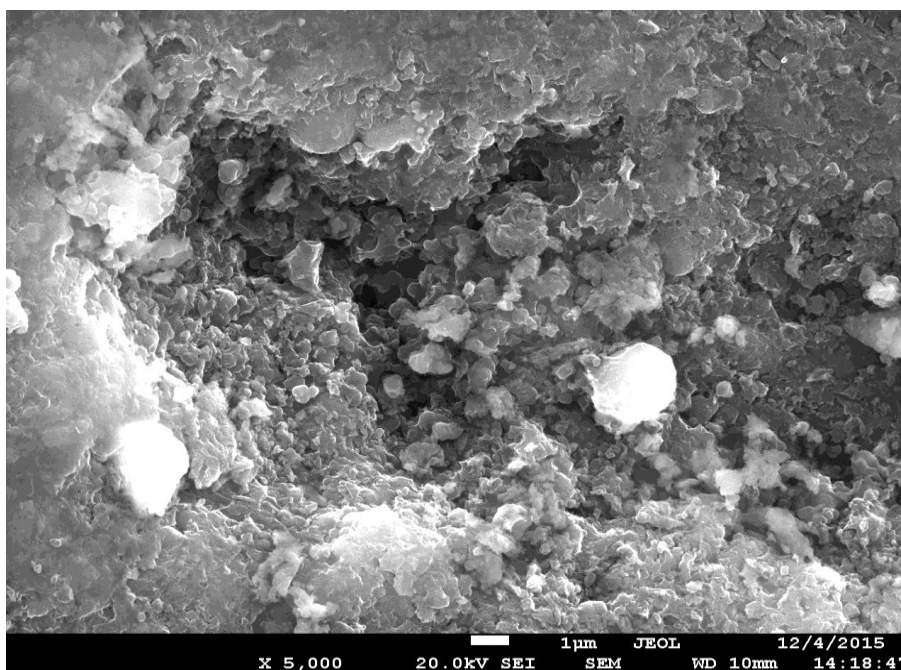


Рисунок 3.5 – Изображение образца № 4 с содержанием сажи 36 %

Анализируя данные изображения, можно сделать вывод о том, что получен мелковолокнистый кокс размерами волокон 3...7 мкм, включающий тонкомозаичные и изотропные структурные составляющие, состоящие из агрегированных сферолитов. Также можно отметить, что все образцы имели развитую пористую структуру.

### 3.3 Исследование свойств пекового кокса

#### 3.3.1 Исследование действительной плотности

Пековый кокс, полученный после стандартной прокалики (1300 °С), исследован на ряд важнейших свойств, которые в наибольшей мере влияют на качество изготавливаемой продукции. Результаты исследования действительной плотности проб представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Показатели действительной плотности проб пекового кокса

Номер пробы	Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	Микроструктура
Контрольная проба	2,05	3,0
1	2,01	2,5
2	2,00	2,0
3	2,00	2,0
4	1,98	1,5

Данные показывают, что значения действительной плотности коксов, в целом имели близкие друг к другу значения. Стоит отметить, что есть определённая зависимость действительной плотности от содержания сажи: плотность становилась тем меньше, чем больше сажи было в пробах. Это объясняется структурными перестроениями, происходящими в полукоксе после дальнейшей термической обработки. Струйчатые составляющие имеют более высокую плотность, а сферолитовые меньше. А это значит, что при добавлении сажи в структуре кокса образуется всё больше сферолитовых составляющих, а струйчатые, наоборот, убывают при добавлении сажи.

Также из полученных данных следует, что добавление сажи напрямую влияет на изотропность материала. Так проба № 4 получила наименьший балл по структуре, обладая большим содержанием сажи по сравнению с остальными.

В качестве контрольной пробы был использован пековый кокс производства ОАО «ЕВРАЗ НТМК», сделанный по традиционной технологии, описанной в первой части данной работы.

### 3.3.2 Определение содержания серы

Из анализа таблицы 3.7 видно, что наибольшее содержание серы (0,43 %) в пробе № 3, наименьшим – в пробе № 1 (0,27 %). Так как сернистость – один из важнейших показателей для пекового кокса и изделий из него, важно чтобы её процентное содержание было меньше 0,3 % (для кокса марок КНПС и КПЭ-1).

Таблица 3.7 – Содержание серы в пробах пекового кокса

Номер пробы	Содержание серы, %
1	0,27
2	0,31
3	0,43
4	0,42

Если содержания серы превысит регламентируемый уровень, то эксплуатационные свойства изделий из пекового кокса резко ухудшатся. Во-первых, сера при высоких температурах выходит из материала в виде некоторых соединений, тем самым повышает вспучиваемость изделия. Во-вторых, сера является веществом, способным реагировать с катализатором, тем самым

«отравляя» его. Кроме того сера, может реагировать с металлической конструкцией электролизёра.

В нашем эксперименте на содержание серы в коксе влияет и сажа. Поэтому содержание серы в саже допускается на уровне 0,10...0,11 %.

### 3.3.3 Определение удельного электрического сопротивления

Исследования проводили с помощью методики, описанной в пункте 2.2.5. Результаты представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Удельное электрическое сопротивление проб пекового кокса

Номер пробы	Удельное электрическое сопротивление, Ом·м
1	$520 \cdot 10^{-6}$
2	$570 \cdot 10^{-6}$
3	$560 \cdot 10^{-6}$
4	$560 \cdot 10^{-6}$

Результаты исследований показывают, что удельное электрическое сопротивление проб находится в интервале 520...570 Ом·м. Данные значения свидетельствуют о том, что по этой исследуемой характеристике наш пековый кокс находится в допустимом интервале для марок КНПС и КПЭ. Однако проба № 1 обладает существенно меньшим электросопротивлением по отношению к другим пробам. Это связано, прежде всего, с тем, что в данной пробе преобладают, как уже было указано выше, струйчатые составляющие, повышающие плотность материала. Этот факт согласуется с данными, полученными авторами [33], которые указывают на прямую зависимость удельного электрического сопротивления от действительной плотности. Кроме того преобладание струйчатой составляющей в коксе негативно влияет на прямолинейное прохождение тока. Это объясняется тем, что в данной структуре больше пустот, чем в сферолитовой, соответственно, ток чаще меняет своё направление.

### 3.4 Сравнение исследованных свойств пекового кокса с нормированными показателями

Так как в производстве конструкционных графитов используется нефтяной кокс марки КНПС, то анализировать и сравнивать показатели наших проб в рамках нашей тематики целесообразно с ней.

По значению удельного электрического сопротивления в рамки марки КНПС проходят все пробы. Стоит отметить, что значение данного показателя у пробы № 1 самое низкое и удовлетворяет высшей категории. Проба с данным номером также удовлетворяет значению общего содержания серы. В остальных пробах доля общей серы превышает максимально допустимый показатель для марки КНПС. По показателю зольности показателю ГОСТ удовлетворяет проба № 3 и проба № 4.

Таблица 3.9 – Нормированные показатели различных марок пекового электродного кокса

Показатель	Норма для марки		Номер пробы	Значение
	КНПС			
	Высший сорт	Первый сорт		
1 Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,30	1	0,27
			2	0,31
			3	0,43
			4	0,42
2 Удельное электрическое сопротивление, Ом/мм, не более	$550 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	1	$520 \cdot 10^{-6}$
			2	$570 \cdot 10^{-6}$
			3	$560 \cdot 10^{-6}$
			4	$570 \cdot 10^{-6}$
3 Зольность, %, не более	0,15	0,30	1	0,50
			2	0,31
			3	0,30
			4	0,20

### 3.5 Исследование действительной плотности опытного графитированного пекового кокса

Полученный пековый кокс графитировали при температуре 2800 °С. У полученного материала – графита определяли действительную плотность и зольность. В таблице 3.10 представлены результаты исследований.

Таблица 3.10 – Показатели действительной плотности и зольности графитов

Номер пробы	Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	Зольность, %
Контрольная проба	2,16	0,05
1	2,11	0,08
2	2,10	0,02
3	2,08	0,23
4	2,08	0,04

Из таблицы 3.10 видно, что значения действительной плотности проб снижаются с увеличением сажи в полукоксе.

На рисунке 3.6 показано, как менялась действительная плотность образцов, начиная с полукокса, и заканчивая графитом.

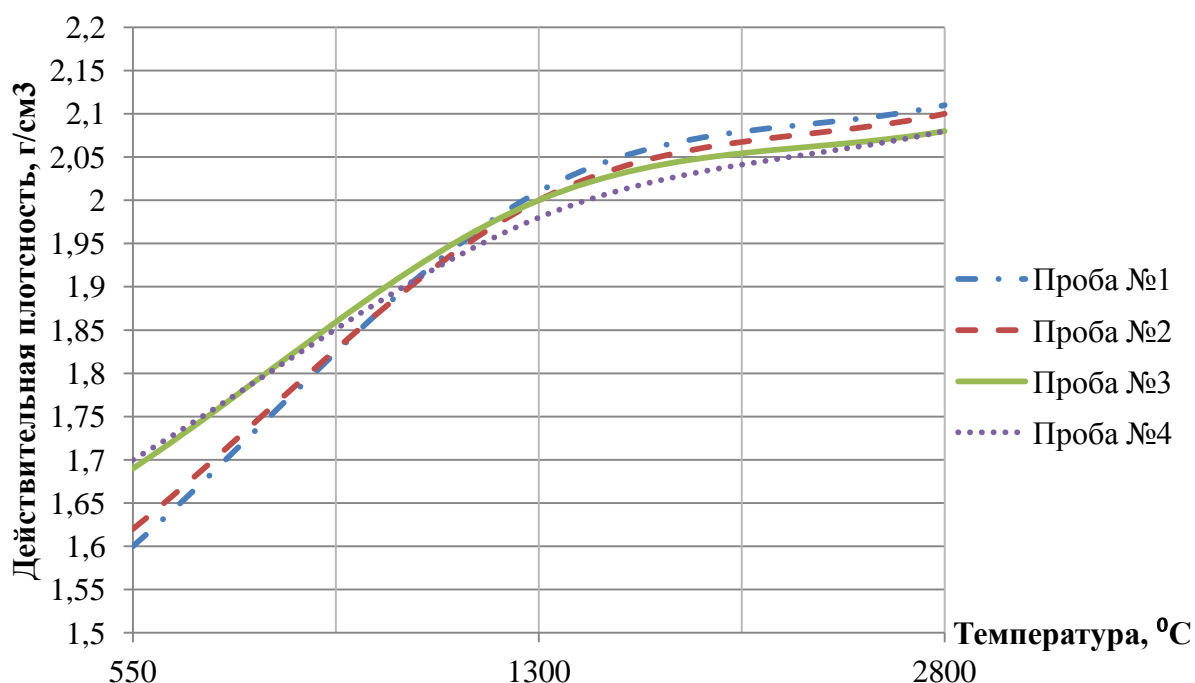


Рисунок 3.6 – График зависимости действительной плотности проб от температуры

Анализ графика показывает, что действительная плотность полукокса пробы № 1 была самой низкой из всех образцов, однако графит, изготовленный из данной пробы, наоборот, отличался максимальным значением. По-видимому, это связано с тем, что присутствие сажи способствует формированию сферолитовой составляющей, которая негативно влияет графитируемость углерода.

### 3.6 Сравнительная характеристика полученного кокса с нефтяным коксом и пековым коксом без добавления сажи

Проведена сравнительная оценка действительной плотности полученного опытного прокаленного пекового кокса с нефтяным коксом замедленного коксования ООО «БНПЗ» и пековым коксом без добавления сажи ОАО «НТМК».

Из таблицы 3.11 видно, что наименьшая действительная плотность получена для опытной пробы с содержанием сажи 36 %. Это означает, что структура полученного нами кокса более изотропна, соответственно и балл по микроструктуре наиболее низкий.

Таблица 3.11 – Сравнение микроструктуры и значения действительной плотности

	Пековый кокс (проба № 4)	Нефтяной кокс ООО «БНПЗ»	Пековый кокс ОАО «НТМК»
Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>	2,01	2,10	2,07
Микроструктура, балл	1,5	4,3	2,7

### 3.7 Рекомендации по использованию сажи

По результатам работы можно сделать вывод о том, что добавление сажи при производстве пекового кокса, повышает изотропность кокса за счет повышения доли сферолитовых составляющих, обладающих меньшей плотностью, по сравнению со струйчатыми. Этот факт также является причиной понижения плотности материала, за счёт того, что частички сажи блокируют рост зёрен, что и приводит к образованию сферолитовых структур.

В данной работе использовали сажу марки П-803. Выбор марки сажи может повлиять на структуру и характеристики получаемого пекового кокса, так как она приносит в состав кокса определённое количество золы, серы и других веществ, которые могут как негативно, так и положительно влиять на микроструктуру



кокса, его состав и характеристику. Для получения качественного кокса в качестве сырья для конструкционного графита рекомендуется выбирать сажу с пониженным содержанием серы и золы.

Содержание сажи в исходном пеке, из которого будет изготавливаться пековый кокс, нужно регулировать, так как чрезмерно большое содержание сажи негативно влияет на плотность графита. Из анализа полученных результатов, рекомендуем добавлять сажу П-803 в пек, исходя из следующего: чем больше сажи марки П-803 добавлено в исходную смесь, тем более изотропнее будет структура полученного пекового кокса, то есть регулировать микроструктуру пекового кокса увеличением или уменьшением содержания сажи в пеке.

#### Выводы по разделу три

Были проведены исследования по определению влияния сажи на структуру и свойства пекового полукокса и кокса. Было обнаружено, что сажа способствует образованию изотропного кокса. Также выяснилось, что повышение содержания сажи в исходном пеке увеличивает действительную плотность полукокса, и наоборот, ведёт к снижению этого показателя у кокса и графита. В ходе эксперимента на электронном микроскопе была исследована микроструктура полукокса. Она имела подавляющее количество сферолитовых составляющих. Результаты элементного состава полукокса показали примерно одинаковое содержание углерода в образцах и небольшие количества других элементов. Сравнение полученных нами образцов пекового кокса с нефтяным коксом ООО «БНПЗ» и пековым ОАО «НТМК», полученными по стандартной технологии без добавления сажи, показали эффективность нашей добавки в качестве регулятора структуры пековых коксов и полукокса. Даны рекомендации по использованию различных видов саж. Сделано заключение о том, что прежде всего они должны быть малосернистыми и малозольными. Также отмечено, что увеличение процентного содержания сажи марки П-803 в исходном пеке приводит к формированию изотропной структуры пекового кокса.

## 4 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

### 4.1 Техника безопасности

Все работы и мероприятия, проводимые в лаборатории должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.4.113-82 (2003) ССБТ «Работы учебные лабораторные. Общие требования» о проведении работ учебных лабораторных.

Все проводимые в учебной лаборатории работы должны быть организованы так, чтобы полностью исключить образование взрывоопасных концентраций газо-, паро- и пылевоздушных смесей в объеме всего помещения и в отдельных рабочих зонах.

Преподавательский состав, проводящий лабораторные работы, и учебно-вспомогательный персонал, обслуживающий оборудование в лабораториях, должны проходить обучение, инструктаж и проверку знаний правил безопасного выполнения лабораторных работ.

В учебной лаборатории должны быть утвержденные инструкции по технике безопасности и пожарной безопасности, а также журналы инструктажа. Студенты допускаются к выполнению лабораторных работ только после прохождения инструктажа по безопасности труда и пожарной безопасности в лаборатории в целом и на каждом рабочем месте.

При проведении учебных лабораторных работ должно быть устранено или доведено до безопасных значений величин действие опасных и вредных производственных факторов по ГОСТ 12.0.003-74.

### 4.2 Безопасность веществ и материалов

Загрязнение воздушной среды практически всегда сопутствует работе в лаборатории. Атмосферный воздух в помещении, с течением времени может изменять свой состав, загрязняясь примесями вредных веществ: газов, паров, пыли, образующихся в процессе проведения лабораторной работы. Попадая в организм человека при дыхании, а также через кожу или пищевод, эти вещества могут оказывать вредное воздействие. Ухудшение здоровья человека, может проявляться возникновением большого набора острых и хронических симптомов, а также в форме множества специфических заболеваний (слезоточивость, заложенный нос, нехватка воздуха, головная боль, сонливость, концентрация внимания и другие).

Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимые концентрации (ПДК) и подлежать систематическому контролю. Контроль содержания вредных веществ в воздухе рабочей зоны является обязательным гигиеническим условием обеспечения безопасности труда.

Согласно ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» существуют общие требования, предъявляемые к контролю содержания вредных веществ.

В помещении идентифицируются вещества, которые могут выделяться в воздух рабочей зоны. При наличии в воздухе нескольких вредных веществ контроль воздушной среды допускается проводить по наиболее опасным и характерным веществам, устанавливаемым органами государственного санитарного надзора. Источниками вредных веществ, в нашей работе являлся каменноугольный пек (ПАУ, нафталин, высокомолекулярные фенолы, и др.). Также источниками вредных веществ являлись процесс коксования (1,2-бензопирен, оксиды азота, оксид серы, угарный газ и др.) и обработка кокса (коксовая пыль).

Контроль содержания вредных веществ в воздухе проводится в наиболее характерных рабочих местах. При наличии идентичного оборудования или выполнения одинаковых операций контроль проводится выборочно на отдельных рабочих местах, расположенных в центре и на периферии помещения.

Отбор проб должен проводиться в зоне дыхания при характерных производственных условиях. Зона дыхания – пространство в радиусе 50 см от лица работающего. Отбор проб воздуха на содержание в нем вредных газовых или пылевых примесей проводится несколькими способами: аспирационным, весовым, фильтровальным, способом поглощения.

Периодичность контроля устанавливается в зависимости от класса опасности вредного вещества.

Вредное вещество – вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требований безопасности может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые как в процессе, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений.

Таблица 4.1 – Нормы и показатели для класса опасности веществ

Наименование показателя	Нормы для класса опасности			
	1-го	2-го	3-го	4-го
Предельно допустимая концентрация (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, мг/ м <sup>3</sup>	Менее 0,1	0,1...1,0	1,1...10,0	Более 10,0
Средняя смертельная доза при введении в желудок, мг/кг	Менее 15	15...150	151...5000	Более 5000
Средняя смертельная доза при нанесении на кожу, мг/кг	Менее 100	100...500	501...2500	Более 2500
Средняя смертельная концентрация в воздухе, мг/м <sup>3</sup>	Менее 500	500...5000	5001...50000	Более 50000
Коэффициент возможности ингаляционного отравления (КВИО)	Более 300	300...30	29...3	Менее 3
Зона острого действия	Менее 6,0	6,0...18,0	18,1...54,0	Более 54,0
Зона хронического действия	Более 10,0	10,0...5,0	4,9...2,5	Менее 2,5

В соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 (1999) ССБТ «Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» по степени воздействия на

организм человека вредные вещества делят на четыре класса:

- чрезвычайноопасные;
- высокоопасные;
- умеренноопасные;
- малоопасные.

При наличии в воздушной среде одновременно нескольких веществ однонаправленного действия их концентрации должны быть ниже их ПДК. Наиболее характерные токсические вещества, присутствующие в воздухе лаборатории указаны в таблице 4.2.

В данной лаборатории для удаления вредных выделений непосредственно от источника выделения (на рабочем месте) используется местная вытяжная вентиляция (вытяжной шкаф).

Таблица 4.2 – ПДК токсических веществ

Код	Наименование загрязняющих веществ	Класс опасности	ПДК м.р. мг/м <sup>3</sup>	ПДК с.с. мг/м <sup>3</sup>
0703	Бензопирен	1	–	1,0*10 <sup>-9</sup>
0602	Бензол	2	1,5	0,1
0301	Диоксид азота	2	0,085	0,04
0333	Сероводород	2	0,008	–
0328	Сажа	3	4,0	2,0
0377	Оксид углерода	4	5,0	3,0
2754	Углеводороды предельные	4	1,0	–

Работы, в ходе которых выделялись ядовитые соединения: сероводород, оксид углерода, оксид азота, бензол, каменноугольный пек, проводились в вытяжном шкафу. Применение химических соединений, характеризующихся определенными токсическими свойствами, требует соответствующей техники безопасности их использования. Предусмотрены следующие мероприятия по обеспечению безопасности:

- соблюдение мер личной гигиены;
- система вентиляционных сооружений;
- применение средств индивидуальной защиты (респираторы, резиновые перчатки, спецодежда);

– ежедневная влажная уборка пыли.

При нарушении условий безопасного их применения и возможного отравления токсическими веществами необходимо принимать экстренные меры восстановительной терапии и последующей реабилитации организма человека до полного восстановления функциональных систем и отдельных органов, обеспечивающих нормальную жизнедеятельность человеческого организма.

При проведении лабораторных работ химические вещества и их соединения используются в малых количествах, поэтому выделение вредных веществ в воздух рабочей зоны в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации, не происходит.

Хранение химических веществ, используемых при проведении лабораторных работ, должно обеспечиваться с учетом их физических и химических свойств и требований пожарной безопасности.

#### 4.3 Правила безопасности при работе с пеками, полукоксами и коксами

Перед выполнением работы, студенты обязаны пройти инструктаж по охране труда на рабочем месте и подробно изучить инструкцию, касающуюся выполнения данной работы.

Все операции по подготовке пека, полукокса и кокса к термической обработке производятся только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции.

Необходимо соблюдать все правила техники безопасности при работе с электронагревательными приборами.

При анализах пека, полукокса и кокса применяются электронагревательные приборы: тигельные печи и электродуговые печи, с исправным нагревательным элементом

При работе с вышеперечисленными веществами необходимо соблюдать все правила пожарной безопасности; в помещении должны быть средства пожаротушения: песок, асбестовое полотно, огнетушители.

При всех анализах операции наливания или выливания пека, выгрузки-загрузки материалов из печи производить осторожно в рукавицах и защитных очках.

#### 4.4 Пожаробезопасность

В технологических процессах, проводимых во время ВКР, применялись и образовывались горючие и взрывоопасные вещества (коксовая пыль, пары пека, коксовый газ). При их взаимодействии с воздухом возникала опасность образования горючей смеси, что влекло за собой возможность пожара, как внутри аппаратуры, так и за ее пределами. Причинами пожара могло быть нарушение правил эксплуатации электронагревательных приборов, короткое замыкание и нарушения правил обращения с легковоспламеняющимися веществами.

Для обеспечения пожарной безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.004-95 «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-96 «ССБТ. Взрывоопасность» в научно – исследовательской лаборатории были приняты следующие меры предосторожности:

- поддержание в исправном состоянии оборудования, измерительных электроприборов, электропроводки, приточно-вытяжной вентиляции;
- пожарный инвентарь (ящики с просеянным песком, порошковые огнетушители ОП-5, лопаты, ведра, асбестовое полотно).
- пожарная сигнализация.

При работе с электрооборудованием соблюдались следующие правила. Монтаж и эксплуатацию электроустановок и электротехнических изделий осуществлялась в соответствии с требованиями нормативных документов по пожарной безопасности.

Электроустановки и другие электроприборы в помещениях, в которых по окончании рабочего времени отсутствовал дежурный персонал, были обесточены. Под напряжением оставались установки пожаротушения и противопожарного водоснабжения, дежурное освещение, пожарная и охранно-пожарная сигнализация. Другие электроустановки и электротехнические изделия оставались под напряжением, если это обусловлено их функциональным назначением и предусмотрено требованиями инструкции по эксплуатации.

При использовании действующих электроустановок запрещалось:

- использование приемников электрической энергии в условиях, несоответствующих требованиям инструкций предприятий, имеющие неисправности, которые в соответствии с инструкцией по эксплуатации могут привести к пожару, а также эксплуатировать электропровода и кабели с поврежденной или потерявшей защитные свойства изоляцией;

– обертывать электролампы и светильники бумагой, тканью и другими горючими материалами, а также эксплуатировать светильники со снятыми колпаками, предусмотренными конструкцией светильника;

– пользоваться поврежденными розетками, рубильниками, другими электроустановочными изделиями;

– размещать у электрощитов, электродвигателей и пусковой аппаратуры горючие вещества и материалы.

– применять нестандартные электронагревательные приборы, использовать некалиброванные плавкие вставки или другие самодельные аппараты защиты от перегрузки и короткого замыкания.

При эксплуатации электрических сетей зданий и сооружений с периодичностью не реже одного раза в три года проводится замер сопротивления изоляции токоведущих частей силового и осветительного оборудования, результаты замера оформляются соответствующим актом.

Исходя из пожарных свойств веществ и условий их применения, помещение лаборатории относится к пожароопасной категории "А" в соответствии СНиП 21-01-97 (1999, с изм. № 2 2002) «Пожарная безопасность зданий и сооружений». Категория "А" характеризуется наличием взрывоопасных технологических процессов, связанных с получением, хранением, применением горючих газов и паров, имеющих нижний концентрационный предел ниже 10 %, с температурой воспламенения меньше 28 °С, к таким веществам используемым в работе относят бензол (входит в состав коксового газа).

В соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 (1999) ССБТ «Пожарная безопасность. Общие требования» и ГОСТ 12.1.010-76 (1999) ССБТ «Взрывоопасность». Вероятность пожара в течение года не должна превышать  $10^{-6}$  на человека.

#### 4.5 Электробезопасность

Используемое электрооборудование является электроопасным, поэтому химическая лаборатория подпадает под класс помещений с повышенной опасностью.

Источниками такой опасности в лаборатории могут быть: аналитические и технические весы; сушильный шкаф; муфельная печь и электрическая печи, лампа вспомогательного местного освещения. Устройство и условия эксплуатации электрооборудования в химических лабораториях должны



соответствовать требованиям действующих правил устройства электроустановок, правил технической эксплуатации и техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителями

Мероприятия по защите от поражения электрическим током проводятся в соответствии с положениями нормативной литературы: ГОСТ 12.1.019-79 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты; ГОСТ 12.1.030-81 (2001) ССБТ «Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление»; ГОСТ 12.1.038-82 (2001) ССБТ «Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов» и достигается выполнением следующих требований:

- перед включением приборов необходимо проверить исправность, целостность изоляции проводов, заземления корпусов приборов состояние и исправность розеток, вилок. Обо всех замеченных неисправностях сообщить руководителю и до их устранения к работе не приступать;

- при работе с легковоспламеняющимися веществами, пеками и смолами, пользоваться только плитками и печами с закрытой спиралью;

- во время работы оборудования необходимо следить за работой приборов теплового контроля нагревательных приборов, не допускать перегрева приборов свыше заданной температуры;

- использование изоляции, которая обеспечивает защиту от поражения электрическим током в случае прикосновения;

- питание электроприборов лаборатории осуществлялась от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство. Корпуса сушильного шкафа, печи, весов, ситовых анализаторов были заземлены. Перед электрооборудованием лежали резиновые коврики.

- щиты управления электропечей должны быть закрытого типа. На щитах электропечей должны быть установлены лампы, сигнализирующие о включении напряжения на нагревательные элементы и исправности блокировочных устройств.

- лаборатория должна быть оснащена оборудованием промышленного производства. Все электрооборудование, электроинструменты при напряжении

свыше 42 В, а также оборудование и механизмы, которые могли оказаться под напряжением, были занулены.

– в электроустановках напряжением от 110 до 750 кВ выполнено защитное заземление. Заземляющие устройства выполнены по нормам на напряжение прикосновения или по нормам на их сопротивление.

– питающая разводка, проходящая к оборудованию, была закрыта.

– при работе с действующими электроустановками запрещалась пользоваться поврежденными розетками, рубильниками, другими электроустановочными изделиями.

Мероприятия и средства по созданию и обеспечению оптимальных условий производственной среды

#### 4.6 Шум

Шум – совокупность аperiodических звуков различной интенсивности и частоты. С физиологической точки зрения шум – это всякий неблагоприятный воспринимаемый звук.

Различают ударный шум (ковка, клепка, штамповка и пр.), механический (трение и биение узлов и деталей машин), газо- и гидродинамический (шум в аппаратах и трубопроводах при больших скоростях движения воздуха, газа и жидкости).

При проведении научно-исследовательской работы возникают механические шумы источниками, которых являются: приточно-вытяжная вентиляция, сушильный шкаф.

Допустимые шумовые характеристики рабочих зон регламентируются ГОСТ 12.1.003-83 (1999) ССБТ «Шум. Общие требования безопасности» и ГОСТ 12.1.012-90 (2001) ССБТ «Вибрационная безопасность. Общие требования» и не должны превышать 60 дБ.

Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли. Выпускная квалификационная работа относится к категории легкой степени напряженности, мощность звука при выполнении работы менее 60 ДБ, это соответствует оптимальным условиям работы. Для снижения уровня шума, в лаборатории проводят следующие мероприятия:

- 1) плановые осмотры и обслуживание механизмов;

- 2) рационализация режима труда в условиях шума; центровка и балансировка механизмов;
- 3) применение средств индивидуальной защиты от шума.
- 4) оборудование, создававшее шум располагалось на специальных амортизирующих прокладках;

#### 4.7 Микроклимат помещения

Параметры микроклимата нормируются согласно ГОСТ 12.1.005-88 (2001) ССБТ «Общие санитарно - гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Показателями, характеризующими микроклимат, являются:

- температура воздуха;
- относительная влажность воздуха;
- скорость движения воздуха;
- интенсивность теплового излучения.

Микроклимат определяется действующими на организм человека сочетаниями температуры, влажности, скорости движения воздуха и теплового облучения. Если сочетание этих параметров не является оптимальным для организма человека, может быть нарушено функциональное и тепловое состояние человека, причем это будет сопровождаться напряжением реакции терморегуляции, ухудшением самочувствия.

При обеспечении допустимых показателей микроклимата температура внутренних поверхностей, ограждающих рабочую зону (стен, пола, потолка и других), или устройств не должна выходить за пределы допустимых величин температуры воздуха, установленных в таблице 4.2.

Источником теплового излучения являются нагретые поверхности муфельной и электродуговой печи, сушильного шкафа.

Из-за длительного воздействия теплового излучения на человека может возникнуть быстрое утомление, снижение работоспособности, тепловой удар, общее ухудшение самочувствия. В целях профилактики тепловых травм температура наружных поверхностей технологического оборудования или его ограждающих устройств не должна превышать 45 °С. Температура наружной поверхности стенки муфельной печи составляет 40 °С, электродуговой печи 44 °С, сушильного шкафа 35 °С, что соответствует требованиям ГОСТ 12.1.005-88 (2001).

Таблица 4.2 – Оптимальные и допустимые нормы температуры

Период года	Категория работ	Температура				Относительная влажность, %	Скорость движения, м/с			
		Оптимальная	Допустимая		Оптимальная		Допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных			
			Верхняя граница	Нижняя граница				Оптимальная, не более	Допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных, не более	
			На рабочих							
Постоянных	Непостоянных	Постоянных	Непостоянных							
Холодный	Средней тяжести – I б	21...23	24	25	20	17	40...60	75	0,1	н/б 0,2
Теплый	Средней тяжести – I б	22...24	28	30	21	19	40...60	60	0,2	0,1...0,3

Источником теплового излучения являются нагретые поверхности муфельной и электродуговой печи, сушильного шкафа.

Из-за длительного воздействия теплового излучения на человека может возникнуть быстрое утомление, снижение работоспособности, тепловой удар, общее ухудшение самочувствия. В целях профилактики тепловых травм температура наружных поверхностей технологического оборудования или его ограждающих устройств не должна превышать 45 °С. Температура наружной поверхности стенки муфельной печи составляет 40 °С, электродуговой печи 44 °С, сушильного шкафа 35 °С, что соответствует требованиям ГОСТ 12.1.005-88 (2001).

Из за малых величин скорости движения воздуха в помещении, измерения проводились термоэлектроданемометром, скорость движения воздуха в помещении 0,1 м/с. Влажность помещения и температура на время выполнения работы

составляли соответственно 55 % и 21 °С, что соответствует оптимальным условиям.

Научно-исследовательская работа, проводимая в лаборатории относится к категории I б. К этой категории относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121...150 ккал/ч (140...174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

#### 4.8 Производственное освещение

Существует несколько типов освещения: естественное, искусственное и совмещенное. Естественное и искусственное освещение в помещениях должны удовлетворять требованиям СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

Работа, выполняемая в лаборатории, относится к IV разряду зрительных работ, где наименьший размер объекта составляет 0,5 мм.

Естественное освещение в лаборатории осуществляется через оконные проемы. Расчет освещенности проведен в соответствии с нормами СНиП 23-05-95 (2005) «Естественное и искусственное освещение».

В светлое время суток на рабочем месте КЕО должен составлять 1,5 % полученный КЕО 1,7 % удовлетворяет требуемым условиям. Нормальное искусственное освещение должно превышать 300 лк, в лаборатории этот параметр составлял 310 лк, что является удовлетворительным показателем.

#### 4.9 Охрана окружающей среды

В ходе научно-исследовательской работы происходит выделение множества соединений, которые могут загрязнять как сточные воды, так и атмосферу. Необходимо, по возможности, минимизировать влияние данных соединений на окружающую среду.

##### 4.9.1 Очистка сточных вод

В лаборатории образуются бытовые и производственные сточные воды. Утилизация бытовых сточных вод происходит через централизованную канализационную систему здания. Вода используется для промывки и обработки помещений. Пыль, попадая в воду при обработке, превращает её в бытовой сток.

К производственным стокам можно отнести отработанные химические реактивы, различные растворители и сопутствующие жидкости. Для этих стоков в лаборатории предусмотрены специализированные сливы, жидкость из которых в дальнейшем сливают в специально отведенные места.

#### 4.9.2 Очистка выбросов в атмосферу

Во время проведения исследовательских работ возникают различные газы, как опасные для здоровья человека и окружающей среды, так и нет. Для отведения опасных газов из рабочей зоны используется система вытяжной вентиляции.

Суммарные выбросы лаборатории в атмосферу можно считать небольшими, по этой причине их утилизация не производится.

#### Выводы по разделу четыре

В этом разделе были оценены опасные вредные факторы, меры по ликвидации или нивелирования негативных последствий.

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 (1999) ССБТ «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация» обнаружены следующие вредные и опасные производственные факторы:

- физические: температура внутри печей до 2800 °С и материалов (температура коксов после термообработки порядка 900 °С , полукоксов – 400 °С, графита – 2300 °С); повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны;
- химические: токсические (оксиды азота, СО, вещества выделяющиеся при термообработке пека и др.); канцерогенные (ПАУ, коксовая пыль и др.).

По опасности поражения электрическим током в соответствии с ГОСТ 12.1.013-78 (2001) лаборатория относится к I классу – помещения имеющие изделия с рабочей изоляцией и элемент для заземления.

По пожарной и взрывопожарной опасности помещение в соответствии с ГОСТ 12.1.004-91 имеет категорию А.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа патентной и научно-технической литературы сформулированы требования к пековому коксу для производства высококачественных конструкционных марок графит.

Установлено, что для получения качественного конструкционного графита, пековый кокс должен быть изотропен, а именно: иметь не более 2,2 балла по микроструктуре; и малосернистым, с содержанием серы по массе не более 0,4 %.

В связи с тем, что показатель структуры пекового кокса, изготавливаемого по стандартной технологии и поступающего на производство конструкционного графита, постоянно меняется, проведено исследование, направленное на регулирование структуры кокса, и исследование свойств графита, изготавливаемого из него.

Экспериментально опробовано введение сажи в среднетемпературный каменноугольный пек перед коксованием.

Получены опытные пековые коксы с показателями качества:

- оценка микроструктуры 1,5...2,5 балла;
- действительная плотность 1,98...2,01 г/см<sup>3</sup>;
- массовая доля серы 0,27...0,43 %;
- зольность 0,2...0,5 %.

Показано, что опытные пековые коксы по всем показателям превосходят стандартные пековые, соответствуют требованиям к коксам марки КНПС.

Показано, что добавление сажи при производстве пекового кокса, повышает изотропность кокса путём повышения доли сферолитовых составляющих, что приводит к понижению плотности и повышению удельного электросопротивления получаемого материала.

Отмечено, что на структуру кокса оказывает влияние не только наличие, но и состав сажи, даны рекомендации по использованию сажи в качестве регулятора изотропности пекового кокса. Также рекомендовано применять сажу с наиболее низким содержанием серы и золы.

Проведено сравнение показателей микроструктуры опытного пекового кокса с нефтяным коксом ООО «БНПЗ» и пековым коксом ОАО «НТМК», полученным по стандартной технологии без добавления сажи. Получен опытный кокс с оценкой микроструктуры 1,5 балла – наименьшее из сравниваемых материалов.

Исследованы свойства графита на основе коксов с различной структурой. Установлено, что сажа понижает графитируемость.

В ходе работ в лаборатории были обнаружены следующие вредные и опасные производственные факторы: физические: температура внутри печей до 2800 °С и материалов (температура коксов после термообработки порядка 1300 °С , полукоксов – 550 °С, графита – 2800 °С); повышенная запыленность и загазованность воздуха рабочей зоны; химические: токсические (оксиды азота, СО, вещества выделяющиеся при термообработке пека и др.); канцерогенные (коксовая пыль и др.).

Результаты, полученные в ходе ВКР, могут быть использованы для дальнейшего изучения факторов, влияющих на структуру пековых коксов и графитов, получаемых на их основе. Рекомендовано продолжить работу, провести промышленное опробование.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Прикладная химия твердого топлива: учебное пособие / М.В. Гофман. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 597 с.
- 2 Фиалков, А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / А.С. Фиалков. – М.: Аспект Пресс, 1977. – 718 с.
- 3 Шеррюбле, В.Г. Пековый кокс в углеродной промышленности / В.Г. Шеррюбле, А.Н. Селезнев. – Челябинск: Издатель Татьяна Лурье, 2003. – 296 с.
- 4 Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Metallurgiya, 1981. – 208 с.
- 5 Чистяков, А.Н. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / А.Н. Чистяков, Д.А. Розенталь, Н.Д. Русьянова. – С.-Петербург: Синтез, 1996. – 361 с.
- 6 Тютюнников, Ю.В. Структурная прочность кокса в нагретом состоянии / Ю.В. Тютюнников, Ю.Л. Тихомирова, Л.Г. Синцерова // Кокс и химия. – 1972. – № 7. – С. 12-14.
- 7 Коняхин, А.П. Исследование процесса образования трещин в коксовом пироге: автореферат дис. д-ра техн. наук / А.П. Коняхин. – М.: Изд-во МХТИ, 1974. – 34 с.
- 8 Замедленное коксование. – [http://studopedia.ru/2\\_106791\\_zamedlennoe-koksovanie.html](http://studopedia.ru/2_106791_zamedlennoe-koksovanie.html).
- 9 Лейбович, Р.Е. Технология коксохимического производства / Р.Е. Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филова. – М.: Metallurgiya, 1982. – 359 с.
- 10 Луазон, Р. Кокс / Р. Луазон, П. Фош, А. Буайе. – М.: Metallurgiya, 1975. – 520 с.
- 11 Кокс. Коксохимическое производство. Технологическое топливо. – <http://www.metaljournal.com.ua/coke>.
- 12 Степаненко, М.А. Производство пекового кокса / М.А. Степаненко, Я.А. Брон, Н.К. Кулаков. – Харьков: Metallurgiya, 1961. – 306 с.
- 13 Шеррюбле, В.Г. Разработка технологии производства графита марки ВПГ на основе пекового кокса / В.Г. Шеррюбле, А.Н. Селезнев // Цветные металлы. – 1998. – № 10– 11. – С.75– 80.

14 Селезнев, А.Н. Пековый кокс как перспективное сырье для электродной промышленности / А.Н. Селезнев, В.Г. Шеррьюбле // Химия твердого топлива. – 1997. – № 6. – С. 71–78.

15 Сильверстов, М.Н. Динамические испытания коксов / М.Н. Сильверстов, В.С. Островский // Цветные металлы, 1985. – № 3. – С. 61–63.

16 Romey, I. Needle-coke from coal-tar pitch. – In: 14th Biennial conference on carbon / I. Romey // Extended Abstracts and Program, American Carbon Committee. – 1979. – June 25–29. – P. 405–406.

17 Смирнов, Б.Н. Микроскопические исследования структуры пекового кокса и некоторые особенности ее формирования / Б.Н. Смирнов // Химия твердого топлива. – 1969. – № 6. – С. 60–66.

18 Аверина, М.В. Использование кристаллооптических свойств графита в отраженном свете для изучения дисперсной структуры углеродных материалов. // М.В. Аверина, Н.Д. Кусакин // Конструкционные материалы на основе графита: сб. науч. тр. – № 4. – М.: Металлургия, 1969. – С. 39–44.

19 Аверина, М.В. Образование структурных компонентов в различных коксах. / М.В. Аверина // Конструкционные материалы на основе графита: сб. науч. тр. № 4. – М.: Металлургия, 1969. – С. 43–48.

20 Лукина, Э.Ю. Изменения линейных некоторых обожженных углеродистых материалов в процессе термообработки / Э.Ю. Лукина // Конструкционные материалы на основе графита: сб. науч. тр. № 4. – М.: Металлургия, 1969. – С. 51–55.

21 Аверина, М.В. Зависимость свойств коксов от их структуры / М.В. Аверина, А.И. Николаев, Л.З. Синельников // Цветные металлы. – 1975. – № 5. – С. 43–49.

22 Коробов, М.А. О степени прокалики кокса при приготовлении анодной массы / М.А. Коробов, М.М. Ветюков, Г.Ф. Ведерников // Цветные металлы. – 1965. – № 12. – С. 58–62.

23 Смоленцева, В.А. Изучение взаимосвязи структуры и свойств прокаленных коксов / В.А. Смоленцева // Цветные металлы. – 1978. – № 11. – С. 62–63.

24 Смоленцева, В.А. О применении полуколичественного микроструктурного анализа для оценки структуры нефтяных коксов / В.А. Смоленцева // Цветные металлы. – 1980. – № 6. – С. 50–54.

25 Фиалков, А.С. Углеродистые материалы / А.С. Фиалков. – М.: Энергия, 1979. – 320 с.

26 Чалых, Е.Ф. Технология углеграфитовых материалов / Е.Ф. Чалых. – М.: Металлургия, 1963. – 304 с.

27 Виргильев, Ю.С. Реакторные графиты / Ю.С. Виргильев, И.П. Калягина // Конструкционные материалы на основе графита: сб. науч. тр. № 17. – М.: Металлургия, 1983. – С. 37–42.

28 Селезнев, А.Н. Использование пекового кокса в производстве конструкционных графитов / А.Н. Селезнев, В.Г. Шеррюбле // Цветные металлы. – 1998. – № 9. – С. 49– 53.

29 Кошкарова, М.Е. Исследование некоторых физико-химических свойств сернистых нефтяных коксов при карбонизации / М.Е. Кошкаров, Р.Х. Рахматулин, В.Я. Кошкаров // Известия вузов. Нефть и газ. – 1981. – № 6. – С. 40– 52.

30 Петров, А.В. Влияние ультрадисперсных добавок к сырью на морфологию кокса / А.В. Петров, Н.Ю. Бейлина // Вестник МИТХТ. – 2010. – № 2. – С. 93–98.

31 Запорин, В.П. Новые технологии получения изотропного кокса типа КНПС / В.Н. Запорин, С.В. Сухов, Ю.Г. Морошкин // Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции: сб. науч. тр. – Челябинск, 2000. – С. 75– 78.

32 Сухоруков, В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса / В.И. Сухоруков. – Екатеринбург: Изд-во АЛЛО, 1999. – 198 с.

33 Дыскина, Б.Ш. Влияние модифицирующих добавок и режимов коксования на выход и товарное качество пекового кокса / Б.Ш. Дыскина, О.Ф. Корчажкина // Кокс и химия. – 2014. – № 8. – 55 с.

34 ГОСТ 8606–93 Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. Введен 1.07.2000. – Минск: Изд-во стандартов, 2000. – 8 с.

35 ГОСТ 22898–78 Межгосударственный стандарт. Коксы нефтяные малосернистые. Технические условия. Введен 01.01.1979. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 14 с.

36 ГОСТ 16799–79 Межгосударственный стандарт. Коксы нефтяные замедленного коксования. Отбор и подготовка проб. Введен 01.01.1981. – М.: Стандартиформ, 2007. – 14 с.

37 ГОСТ Р 55661-2013 Национальный стандарт РФ. Топливо твердое минеральное. Определение зольности. Введен 01.01.2015. – М.: Стандартинформ, 2014. – 7 с.

38 ГОСТ 3213–91 Государственный стандарт СССР. Кокс пековый электродный. Технические условия. Введен 01.01.1993. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1992. – 7 с.

39 ГОСТ Р 55660-2013 Национальный стандарт РФ. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. Введен 01.01.2015. – М.: Стандартинформ, 2014. – 10 с.

40 ГОСТ 4668–75 Государственный стандарт СССР. Кокс пековый электродный. Технические условия. Введен 01.01.1977. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1977. – 16 с.

41 ГОСТ 17818.8–90 Государственный стандарт СССР. Графит. Метод определения плотности. Введен 01.07.1991. – М.: Государственный комитет стандартов совета министров СССР, 1990. – 3 с.

42 ГОСТ 17818.4–90 Государственный стандарт СССР. Графит. Технические условия. Введен 01.07.1979. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1979. – 6 с.