

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.

_____ В.В. Авдин

_____ 2018 г.

Армирование пековой матрицы сернистым нефтяным коксом

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.03.01.2018.610.09.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, д.т.н., с.н.с.

_____ Б.Ш. Дыскина

_____ 2018 г.

Автор работы,

студент группы ЕТ-433

_____ М.В. Куц

_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.

_____ К.Р. Смолякова

_____ 2018 г.

Челябинск 2018

АННОТАЦИЯ

Куц М.В. Армирование пековой матрицы сернистым нефтяным коксом – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-433, 2018. – 52 с., 11 ил., 18 табл., библиогр. список – 27наим.

Ключевые слова: сера, коксование, нефтяной кокс, каменноугольный пек, пековый кокс, композитный кокс

Объекты исследования – нефтяной, пековыйи композитные коксы.

Цель работы – получение композитного кокса с серой менее 1,0 % армированием пековой матрицы сернистым нефтяным коксом.

Задачи:

– Выполнить литературный обзор по производству нефтяных коксов в России, о негативном влиянии серы на качество графитированных электродов и возможности получения композитного кокса;

– Изготовить образцы опытного пекового кокса, армированного нефтяными коксами с массовой долей серы 1,3–3,0 %;

– Определить выход и качество опытных коксов;

– Дать заключение о принципиальной возможности использования технического решения.

Предложен способ получения малосернистого композитного кокса с содержанием серы менее 1,0 % с введением в каменноугольный пек перед коксованием нефтяного сернистого кокса с серой 1,3–3,0 %. Получен композитный полукокс с общим содержанием серы 0,59–0,85 % армированием среднетемпературного каменноугольный пека тонкодисперсными частицами нефтяного кокса с серой 3,0 % в количестве 18 %.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО И ПЕКОВОГО КОКСОВ В РОССИИ	7
1.1 Классификация нефтяных коксов	7
1.2 Требования к качеству коксов для графитированной продукции	9
1.3 Производство нефтяного кокса	13
1.4 Вредное влияние серы в технологии производства графитированных электродов	17
2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	21
2.1 Объект исследования	21
2.2 Методы исследования.....	22
2.2.1 Методика определения серы в коксах по методу Эшка.....	22
2.2.2 Определение температуры размягчения каменноугольного пека	25
2.2.3 Определение прочности опытных коксов	27
2.2.4 Метод определения элементного состава.....	28
3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСЕРНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО КОКСА	29
3.1 Разработка рецептуры и режим коксования.....	29
3.2 Исследование опытных композитных коксов.....	33
3.2.1 Определение прочности опытных коксов	33
3.2.2 Определение массовой доли серы в композитных коксах	33
3.2.3 Определение элементного состава композита	35
4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	40
4.1 Сетевой график.....	40
4.2 Оценка стоимости выполнения НИР	43
5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ	44
5.1 Общие требования охраны труда при работе в химической лаборатории .	44
5.2 Электробезопасность	44

5.3 Вредные вещества и правила работы с ними	46
5.4 Шум	47
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	49
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	50

ВВЕДЕНИЕ

В России малосернистые нефтяные коксы регламентированы показателем массовой доли серы не более 1,5 %[1]. В то же время для производства графитированной продукции требуются коксы, в которых массовая доля серы не должен превышать 1,0%. В связи с этим отечественная электродная промышленность вынуждена использовать импортное сырье для изготовления графитированной продукции. В 2000 году дефицит малосернистого нефтяного кокса в России был закрыт за счет импорта, в основном, поставками нефтяного кокса из Китая, Казахстана, Азербайджана, Туркменистана. Частично дефицит закрыт поставками высокосернистого нефтяного кокса российского производства с ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез» и ОАО «Ново-Уфимский НПЗ» [2].

Проблема обеспечения заводов России нефтяным коксом приобрела государственный характер. Современная нефтепереработка России не ставит перед собой задачу модернизации технологических схем для производства малосернистого кокса, т.к. производителям невыгодно добиваться улучшения его качества. В работе [3] показана возможность улучшения свойств пекового кокса путем введения в пек перед коксованием нефтяных коксов разных фракций и структуры. Исследования, направленные на получение коксов с массовой долей серы 1,0% актуальны для отечественного производства.

Цель работы – получение композитного кокса с серой менее 1,0 % армированием пековой матрицы сернистым нефтяным коксом.

Задачи:

- Выполнить литературный обзор по производству нефтяных коксов в России, о негативном влиянии серы на качество графитированных электродов и возможности получения композитного кокса;
- Изготовить образцы опытного пекового кокса, армированного нефтяными коксами с массовой долей серы 1,3–3,0 %;
- Определить выход и качество опытных коксов;

– Дать заключение о принципиальной возможности использования технического решения.

Предложен способ получения малосернистого композитного кокса с содержанием серы менее 1,0 % с введением в каменноугольный пек перед коксованием нефтяного сернистого кокса с серой 1,3–3,0 %. Получен композитный полукокс с общим содержанием серы 0,59–0,85 % армированием среднетемпературного каменноугольного пека тонкодисперсными частицами нефтяного кокса с серой 3,0 % в количестве 18 %.

1 ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЯНОГО И ПЕКОВОГО КОКСОВ В РОССИИ

1.1 Классификация нефтяных коксов

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные технологические требования. В России и в мире нефтяной кокс получают методом замедленного коксования при температуре не более 500⁰С. Можно выделить следующую классификацию нефтяных коксов:

а) По степени сернистости коксы делят на:

- малосернистые, до 1,0% S (графитированные электроды, конструкционные марки графитов);

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

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

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

б) По гранулометрическому составу:

- кусковой – фракция выше 25 мм;

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

- мелочь – фракция менее 8 мм.

в) По содержанию зольных компонентов:

- малозольные (до 0,5% А);

- средnezольные (0,5-0,8 % А);

- зольные (более 0,8% А).

Полученный методом замедленного коксования нефтяной кокс, содержит не более 0,8% материнской золы. Для того что бы получить зольные коксы, проводят непрерывные процессы коксования при повышенных температурах. Это способствует низкому выходу кокса и повышению в нем инородных примесей.

Подготовленность нефтяных коксов к высокотемпературной обработке углеродистых материалов оценивают по степени совершенности микроструктуры. В работе [4] различают две структуры: волокнистую (струйчатую, игольчатую,

полосчатую) и точечную (сфероидальную, сферолитовую). По ГОСТ 26132-84 [5] микроструктуру нефтяных коксов оценивают в баллах. В таблице 1.1 приведена градация структурных составляющих в нефтяных коксах.

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

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

Нефтяные коксы могут существенно отличаться так же по реакционной способности, пористости, удельному электросопротивлению, что должно быть учтено при использовании их в различных отраслях народного хозяйства [6].

1.2 Требования к качеству коксов для графитированной продукции

Для производства графитированной продукции необходимо использовать в качестве наполнителя рядовые нефтяные коксы с массовой долей серы не более 1,0 % и пековые коксы – не более 0,7 %. Технические требования к пековым коксам ГОСТ 3213-91 [7] приведены в таблице 1.2. В качестве сырья для пекового кокса и в качестве связующего в технологии изготовления графитированной продукции используется пек каменноугольный ГОСТ 10200-83 [8](таблица 1.3).

Таблица 1.2 – Технологические условия для пекового кокса

Наименование показателя	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	ГОСТ 11022, п. 3.2 настоящего стандарта
2 Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,30	0,70	0,70	ГОСТ 8606 или ГОСТ 4339
3 Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0	ГОСТ 27588
4 Выход летучих веществ, %, не более	0,8	0,8	0,8	0,8	ГОСТ 6382

Наименование показателя	Норма для марки				Метод испытания
	КПЭ-1		КПЭ-2	КПЭ-3	
	Высший сорт	Первый сорт			
5 Массовая доля кусков размером менее 25 мм, %, не более	9,0	10,0	10,0	10,0	ГОСТ 5954
6 Удельное электрическое сопротивление, Ом/мм, не более	$550 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	$600 \cdot 10^{-6}$	ГОСТ 4668 и п. 3.3 настоящего стандарта
7 Массовая доля оксида натрия, %, не более	0,06	0,06	0,06	0,06	По п. 3.4 настоящего стандарта

Таблица 1.3 – Технические условия для каменноугольного пека

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б ₁	В	
1 Внешний вид	Расплавленный пек или твердый в виде гранул				Визуально
2 Температура размягчения, °С	65-70	67-73	72-76	85-90	ГОСТ 9950
3 Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	24-28	25-31	26-31	Не менее 31	ГОСТ 7847 или ГОСТ 28357

Наименование показателя	Норма для марки				Метод анализа
	А	Б	Б ₁	В	
4 Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	7	8	10	12	ГОСТ 28572 или п.4.4 настоящего стандарта
5 Выход летучих веществ, %	59-63	58-62	Не более 59	53-57	ГОСТ 9951
6 Зольность, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	ГОСТ 7846
7 Массовая доля воды в твердом пеке, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0	ГОСТ 2477 или п.4.5 настоящего стандарта

По физико-химическим показателям малосернистые нефтяные коксы должны соответствовать нормам и требованиям, указанным в таблице 1.4, а так же должны изготавливаться в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту согласно ГОСТ 22898-78[1].

Таблица 1.4 – Технические условия для малосернистых нефтяных коксов

Наименование показателя	Норма для марки								
	КНПС-СМ	КНПС-КМ	КНГ	ЗГ	КЗА	КЗА	КНА	КЗО	
	Специальный		Электродный					Коксовая мелочь	
1 Массовая доля общей влаги, %, не более	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
2 Массовая доля летучих веществ %, не более	6,0	6,0	8,0	9,0	7,0	9,0	8,0	11,5	
3 Зольность %, не более	0,15	0,30	0,50	0,60	0,40	0,60	0,50	0,80	
4 Массовая доля серы, %, не более	0,20	0,40	1,00	1,00	1,20	1,50	1,00	1,50	
5 Массовая доля мелочи, %, не более:									
куски размером меньше 25 мм	4,0	4,0	–	–	–	–	–	–	–
куски размером меньше 8 мм	–	–	10,0	10,0	8,0	10,0	10,0	–	–

Наименование показателя	Норма для марки								
	КНПС-СМ	КНПС-КМ	КНГ	ЗГ	КЗА	КЗА	КНПА	КЗО	
	Специальный		Электродный					Коксовая мелочь	
6 Действительная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см ³	2,04-2,08	2,04-2,08	2,08-2,13	2,08-2,13	2,08-2,13	2,08-2,13	2,08-2,13	—	—
7 Истираемость, %, не более	9,0	11,0	—	—	—	—	—	—	—
8 Массовая доля, %, не более:									
кремния	—	—	—	—	0,04	0,08	0,04	—	—
железа	—	—	—	—	0,05	0,08	0,05	—	—
ванадия	—	—	—	—	0,01	0,015	0,012	—	—
9 Оценка микро-структуры, балл, не менее	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1.3 Производство нефтяного кокса

Нефтеперерабатывающая промышленность СССР эксплуатировала более 20 установок замедленного коксования и 7 – кубовых, доля первых в общем объеме производства кокса составляла около 85% [9].

В настоящее время нефтяной кокс получают в необогреваемых реакторах мотом замедленного коксования.

Замедленное коксование наиболее широко распространено в мировой практике, так как не требует высоких капитальных затрат, применения катализаторов, дорогостоящих реагентов, высоких давлений, обеспечивает наиболее экономичный способ переработки нефтяных остатков. Для российских НПЗ он является одним из важнейших в решении задач увеличения глубины переработки нефти, а также ресурсов сырья для производства моторных топлив.

Сырье, предварительно нагретое в трубчатых печах до 350-380°C, непрерывно поступает на каскадные тарелки ректификационной колонны (работающей при атмосферном давлении), стекая по которым, контактирует с поднимающимися навстречу парами, подаваемыми из реакционных аппаратов. В результате тепло- и массообмена часть паров конденсируется, образуя с исходным сырьем так называемое вторичное сырье, которое нагревается в трубчатых печах до 490-510°C и поступает в коксовые камеры – полые вертикальные цилиндрические аппараты диаметром 3-7 м и высотой 22-30 м. В камеру реакционная масса непрерывно подается в течение 24-36 часов и благодаря аккумулированной ею теплоте коксуется. После заполнения камеры коксом на 70-90% его удаляют, обычно струей воды под высоким давлением (до 15 МПа). Кокс поступает в дробилку, где измельчается на куски размером не более 150 мм, после чего подается элеватором на грохот, где разделяется на фракции 150-25, 25-6 и 6-0,5 мм. Камеру, из которой выгружен кокс, прогревают острым водяным паром и парами из работающих коксовых камер и снова заполняют коксуемой массой.

Замедленное коксование является гибким процессом и при необходимости может осуществляться по двум крайним вариантам: с максимальной выработкой жидких нефтепродуктов при рециркуляции продуктов коксования или по варианту производства максимального количества нефтяного кокса. Отечественная нефтепереработка придерживается второго варианта, однако имеющиеся ресурсы сырья коксования не позволяют вырабатывать весь кокс

малосернистым, как этого требуют основные потребители. Кроме этого кокс для разных потребителей имеет различные свойства, и в соответствии с этим подготовка сырья в каждом случае должна быть различной. Авторы [10] предлагают комплекс процессов для глубокой безотходной переработки нефти с максимальной выработкой нефтяных коксов различного назначения (рисунок 1.2). Это наиболее концентрированная схема, показывающая место процессов коксования в системе переработки нефти.

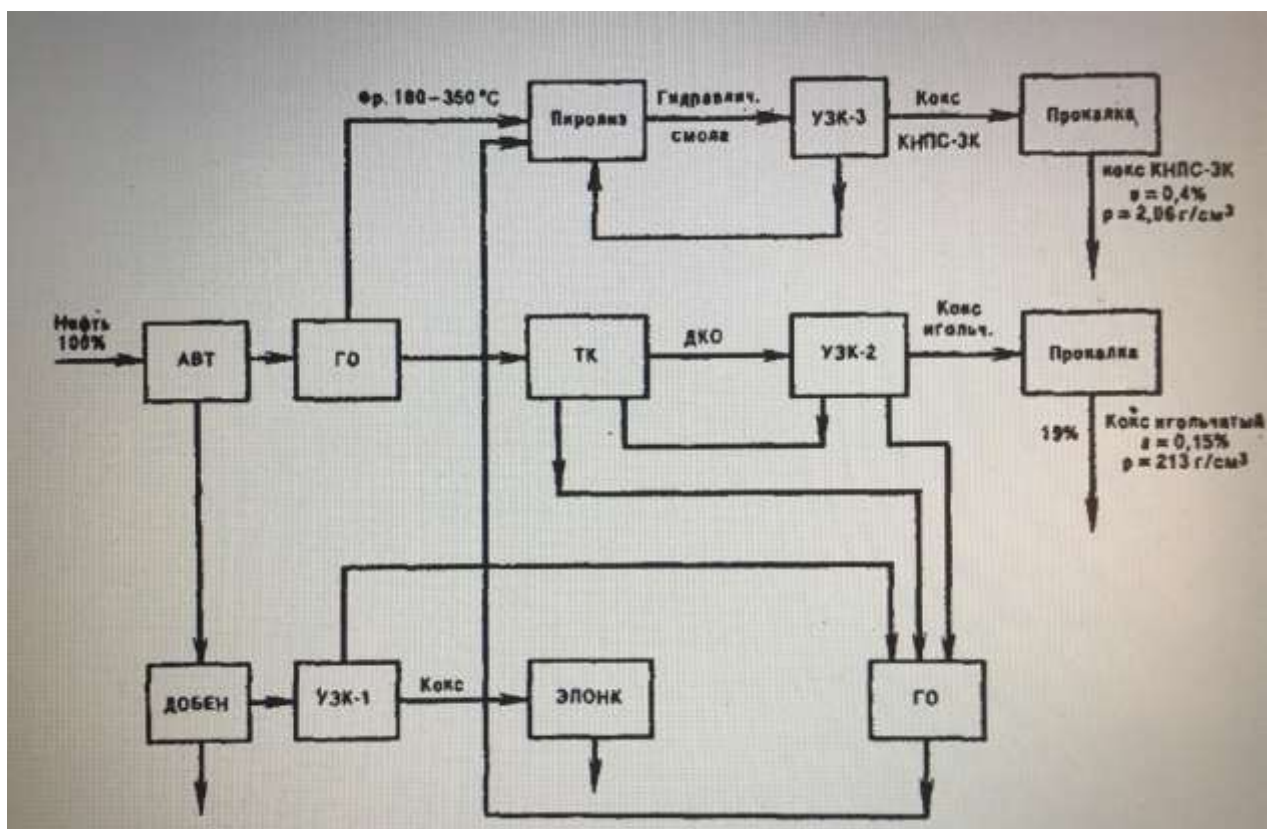


Рисунок 1.2 – Комплекс процессов для производства прокаленных коксов различного назначения

Для получения кокса с низким содержанием серы, удовлетворяющего всем требованиям ГОСТ 22898-78 «Коксы нефтяные малосернистые», необходимо применение подготовки сырья дорогостоящих термических и гидрогенизационных процессов, что заметно повышает себестоимость кокса.

По данным международного форума нефтекокс 2018, проходившего 27-28 февраля показатели переработки сырья коксования на НПЗ России представлены в таблице 1.5 [11].

Таблица 1.5 – Показатели переработки сырья коксования на НПЗ России за 2017 г.

Производитель		S	2017	2018	2022
Лукойл	ВолгоградНПЗ	1,6	44 398	95 000	106 200
Лукойл	ВолгоградНПЗ прокаленный	1,6	17 831		
ОАО"Газпром нефть"	Омский НПЗ	1,5	20 463		
РОСНЕФТЬ	Комсомольский НПЗ	2,0	2 095		
РОСНЕФТЬ	Ангарская НХК	1,5	6 157		
ТРАНСТРЕЙДОИЛ	Антипинский НПЗ	1,5	29 731	77 000	16 000
Лукойл	Пермский НПЗ	3,0	44 531	70 000	38 000
Азербайджан	БНПЗ	0,5	67 947		
Туркменистан	ТНПЗ	0,5	294		
ЕВРАЗ	НТМК	пековый	2 721	2 880	3 000
Phillips 66	Phillips 66	НИК	24 136	24 000	58 500
PMC tech	PMC tech	ПИК	102	1 500	
Sojitz JECT	C-Chem	ПИК	509	5 000	
SUMITOMO	SUMITOMO	НИК	12 976	13 000	
Всего			273 892	288 380	221 700

Из таблицы 1.5 видно, что российские производители коксовой продукции не изготавливают кокс с содержанием серы 1,0%. Самый низкий показатель серы Российского кокса 1,5%, что не подходит для углеграфитового производства.

Наряду с поиском малосернистых остатков одним из недорогих способов получения качественного электродного кокса является компаундирование сырья коксования. С целью изучения возможности получения электродного кокса были исследованы и проанализированы свойства остатков, отобранных с производственных установок ОАО "Салаватнефтеоргсинтез". Тяжелый газойль каталитического крекинга и гудрон имеют следующие свойства: содержание серы по ГОСТ 1437 1,12 и 1,92 % мас. соответственно; зольность по ГОСТ 22692 0,005 и 0,010 % мас.; групповой углеводородный состав показал, что содержание

тяжелых ароматических углеводородов – 41,3 и 15,7 % мас., а асфальтенов-отсутствие и 34,2 % мас.

Тяжелый газойль каталитического крекинга (ТТК) – хорошее сырье (по содержанию серы и золы) для получения электродного кокса, имеет повышенное содержание тяжелых ароматических углеводородов как основных коксообразующих компонентов сырья коксования, увеличивающих выход кокса. Гудрон – более высокосернистое сырье с повышенным содержанием нативных асфальтенов, что исключает получение из него качественного электродного кокса.

В результате коксования тяжелого газойля каталитического крекинга (ТТКК) получен электродный кокс, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 22898-78 на кокс марки КЗА первого сорта. При коксовании гудрона – получен кокс с содержанием серы более 1,5 % мас. Коксованием смеси ТТКК (40 % мас.) и гудрона (60% мас.) и добавлением 40 % рециркулята получен кокс, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 22898 на кокс марки КЗА первого сорта.

Результаты проведенных исследований показали, что компаундированием малосернистых и сернистых остатков возможно получение электродного кокса [12].

1.4 Вредное влияние серы в технологии производства графитированных электродов

Сера нефтяных остатков способствует ускорению внутри- и межмолекулярной конденсации, оказывает "сшивающее" действие, затрудняя взаимную ориентацию молекул и упорядочение структуры [13,14]. При коксовании сера практически полностью переходит в кокс.

Содержание серы в коксах меняется, в зависимости от температуры прокаливания (рисунок 1.1). При температурах прокаливания от 500 до 1000 °С количество серы в коксах снизилось всего лишь на 0,02–0,1 %. На такую же величину уменьшилось содержание серы в этих коксах, прокаленных при 500 °С и промытых водой и 10 %

раствором едкого натра. Следовательно, в процессе прокалики до 1000 °С из кокса вместе с летучими веществами удаляется только адсорбированный сероводород. Сераорганические соединения кокса в пределах этих температур не разрушаются: их разложение начинается при температурах выше 1000 °С. После прокалики при 1350 °С в течение 5 часов количество серы во всех образцах кокса из гудрона сернистых нефтей оказалось одинаковым и равным 1,4 %. При прокалике от 1350 до 2500 °С содержание серы во всех исследованных образцах снизилось до 0,01 %. Количество наиболее термически стойких сераорганических соединений в разных коксах оказалось практически одинаковым; различия между ними появились только при прокалике кокса до 1350 °С, т.е. при разложении менее термически стойких соединений[15].

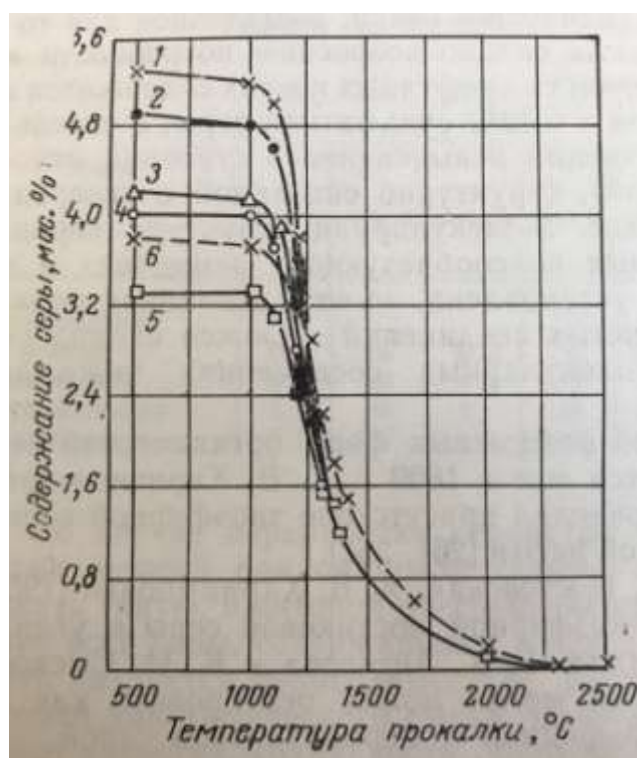


Рисунок 1.1 – Содержание серы в коксах, прокаленных при разных температурах: 1 – из гудрона копей-кубовской нефти угленосной свиты; 2 – из гудрона арланской нефти угленосной свиты; 3 – из гудрона туймазинской девонской нефти (пласты Д₁ и Д₂); 4 – из гудрона ромашкинской девонской нефти; 5 – из

гудрона шкаповской девонской нефти; 6 – из крекинг-остатка туймазинской девонской нефти

Содержание серы в коксе является одним из определяющих показателей качества при изготовлении графитированной электродной продукции. Повышение содержания серы в коксе вызывает увеличение удельного электросопротивления электродов. В процессе графитации в области температур 1400–1800 °С происходит интенсивное удаление серы, сопровождающееся вспучиванием кокса, появлением большого количества замкнутых пор и трещин в полученном графите. Последние приводят к не только к ухудшению качественных характеристик, но и браку графитированных заготовок.

Удаление серы сопровождается необратимым ростом объемно-линейных размеров, пористости, трещиноватости, особенно, открытых пор диаметром 0,1–0,015 мкм; закрытой пористости более чем в 2 раза [16].

Твердые углероды с высокой степенью поперечной связи между кристаллитами, более устойчивы к деформации, чем мягкие графитирующиеся. При одинаковой сере регулярные коксы с серой до 0,6% не вспучивают, игольчатые коксы (ИК) испытывают значительное расширение [17,18], а изотропные – усадку [19].

Производимые в России нефтяные коксы отвергаются как сырье для графитированной продукции, т.к. содержание серы в них более 1,0 %. Чем больше содержание серы в коксах, тем более эти коксы инициируют трещинообразование при графитации. В отечественной практике нет внедренных технологий для обессеривания коксов.

В работе [20] отмечено, что существует ряд способов снижения серы в нефтяных коксах: извлечение растворителем, термическая десульфуризация, окислительная десульфуризация, десульфуризация в атмосфере газов или углеводородов. Но ни один из них не нашел промышленного применения.

Выводы по разделу один

1 Показано, что наименьшая массовая доля серы в нефтяных коксах Российских НПЗ составляет 1,5 %, в пековых коксах – до 0,7 %. Требуемые для производства графитированных электродов коксы с серой не более 1,0 % – импортные.

2 Разработка технических решений по получению коксов с содержанием серы не более 1,0 % - одно из перспективных направлений в технологии коксового производства для графитированной продукции.

2 ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объект исследования

Объект исследования – опытные пековый и композитные коксы, изготовленные из среднетемпературного пека ГОСТ 10200-83 (таблица 2.1) с введением порошков промышленного сырого нефтяного кокса (таблица 2.2) и без добавок.

Таблица 2.1 – Характеристика каменноугольного пека

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

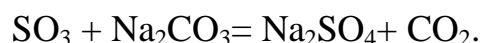
Таблица 2.2 – Содержание серы в промышленных нефтяных коксах

Промышленные коксы		Массовая доля серы, %	
Производитель	Марка	Норма, не более	факт
Херсонский НПЗ		2,5	3,03
Омскнефтеоргсинтез	КЗА	1,5	1,42
ЛУКОЙЛВолгограднефтепереработка	КЗА	1,5	1,30

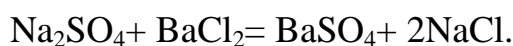
2.2 Методы исследования

2.2.1 Методика определения серы в коксах по методу Эшка

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



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



Приборы и реактивы

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

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

Ход работы

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

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

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

После отстаивания прозрачный раствор отфильтровали, собирая фильтрат в стакан емкостью 400 мл. Осадок в стакане 4 раза промыли горячей водой, перенесли на фильтр и тщательно его промыли струей воды из промывалки.

К полученному раствору прибавили 2–3 капли раствора метилоранжа и осторожно нейтрализовали концентрированной соляной кислотой, чтобы не допустить потерь раствора при бурном выделении CO_2 . Окончание нейтрализации – переход окраски индикатора из желтой в розовую.

Затем на каждые 100 мл раствора ввели по 1 мл концентрированной соляной кислоты, нагрели до кипения, прилили 10 мл нагретого до кипения 5%-го раствора хлористого бария и прокипятили еще несколько минут.

Раствор с полученным осадком поместили на 2 часа в кипящую водяную баню. Затем в раствор добавили 2...3 мл 0,5 %-го раствора пикриновой кислоты для ускорения выпадения осадка сульфата бария и роста кристаллов. Перемешали, охладили. Осадок фильтровали через плотный беззольный фильтр «синяя лента», предварительно промыв осадок горячей водой в стакане методом декантации.

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

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

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

Общее содержание серы в пробе вычисляют по формуле:

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

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

V_1 – масса тигля с осадком BaSO_4 , г;

V – масса пустого тигля, г;

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

n – масса навески, г.

2.2.2 Определение температуры размягчения каменноугольного пека

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

Приборы и материалы.

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

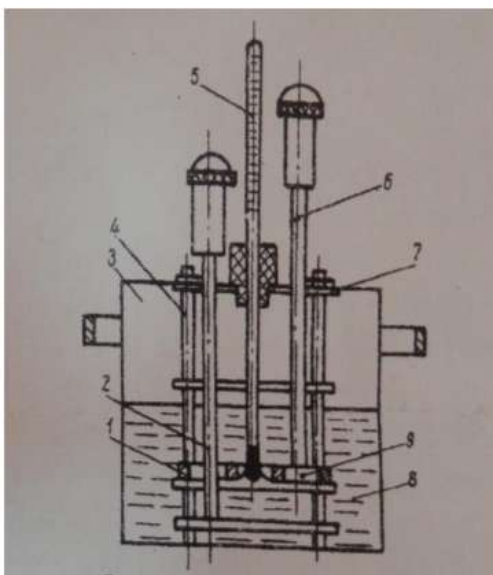


Рисунок 2.1– Прибор для определения температуры размягчения: 1 - стальное кольцо; 2 - стальной стержень; 3 - металлическая ванна; 4 - стойка корпуса; 5 - термометр; 6-отметка на стержне; 7 - полка корпуса; 8 - дистиллированная вода; 9 - каменноугольный пек

На рисунке 2.2 представлено устройство для запрессовки пека в кольцо, состоящее из поршня, направляющей втулки, кольца, пробки.

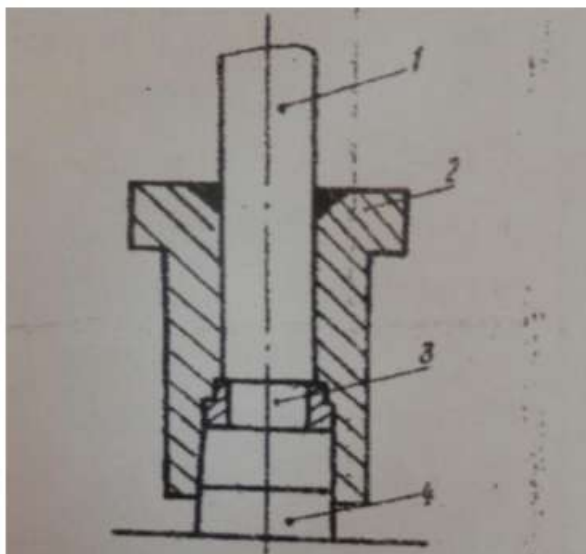


Рисунок 2.2 – Устройство для запрессовки пека в кольцо: 1 – поршень; 2 – направляющая втулка; 3 – кольцо; 4- пробка

Кроме того, необходимы: пресс гидравлический лабораторный, обеспечивающий давление 50 кг/см^2 снабженный манометром; термометры ртутные лабораторные на $100 \text{ }^\circ\text{C}$ для пека с температурой размягчения до $90 \text{ }^\circ\text{C}$ и на $200 \text{ }^\circ\text{C}$ для пека с температурой размягчения выше $90 \text{ }^\circ\text{C}$ с ценой деления $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$; электрическая плита, обеспечивающая требуемую скорость подъема температуры, сушильный шкаф с терморегулятором, противни, а также глицерин технический, обезвоженный и вода дистиллированная.

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

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

штулку высыпают пек, вставляют поршень и устройство для запрессовки помещают на поршень гидравлического пресса, после этого запрессовывают навеску пека в кольцо при конечном давлении 50 кг/см^2 .

Проведение испытания

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

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

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

За температуру размягчения принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождение между результатами двух параллельных определений не должны превышать: $1 \text{ }^\circ\text{C}$ – для пека с температурой размягчения до $90 \text{ }^\circ\text{C}$; $2 \text{ }^\circ\text{C}$ – выше $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2.3 Определение прочности опытных коксов

Для проведения испытания применяют барабаны стальные закрытого типа. Пробу кокса рассеиваем на сите 10 мм . Фракцию размером более 10 мм ($+10$) помещаем в стальные барабаны. Барабаны закрываем крышками и включаем

мотор. Частота вращения барабана 55 об/мин. Продолжительность обработки пробы в барабанах 3 мин.

После остановки барабанов собираем количественно (при помощи кисточки) продукт из каждого барабана и просеиваем его на сите 1 мм, надрешетчатый продукт перенести в тигель и взвесить.

Показатель спекаемости (индекс Рога RI) вычисляем по формуле:

$$RI = \frac{100}{3Q} \left(\frac{q}{2} + q_1 \right),$$

где Q – масса нелетучего остатка после обжига;

q – масса надрешетчатого продукта до испытания в барабане;

q₁ – масса надрешетчатого продукта до испытания в барабане

Показатель спекаемости RI – величина безмерная и вычисляется как среднее арифметическое результатов двух определений и округляется до целого числа.

2.2.4 Метод определения элементного состава

Элементный анализ выполняется с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» JSM-6460 LV. При 8...3000- кратном увеличении, программное обеспечение идентифицирует размеры частиц с размерами, заложенными в память программы, считывает их количественное соотношение и выдает результат. Результатом является процентное содержание элементов в веществе.

3 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МАЛОСЕРНИСТОГО КОМПОЗИТНОГО КОКСА

3.1 Разработка рецептуры и режим коксования

Для опытного коксования использовали среднетемпературный каменноугольный пек с температурой размягчения 68 °С (таблица 2.1), нефтяные коксы с различным содержанием серы (таблица 2.2). Приготовили фракции нефтяных коксов –0,5+0,05 мм и –0,05+0 мм. Твердый пек – фракция–3+0.

Перед разработкой рецептуры, рассчитали предполагаемое содержание серы в композитных коксах, по предложенной нами формуле:

$$S_{\text{получ}} = n_1 \cdot S_{\text{кокс}} + n_2 \cdot k_{\text{пек}} \cdot S_{\text{пек}},$$

где n_1 – доля нефтяного кокса, %;

n_2 – доля пека, %;

$k_{\text{пек}}$ – выход кокса из пека, %;

$S_{\text{кокс}}$ – содержание серы в нефтяном коксе, %;

$S_{\text{пек}}$ – содержание серы в пеке, %.

Для расчетов использовали выход кокса из среднетемпературного пека, равный 33,8 %, приведенный в работе [27]. Предполагаемое расчетное содержание серы 1,0 % и менее в композитных коксах достигается при заданных соотношениях компонентов представленных в таблице 3.1.

В навеску порошка пека (–3 мм) вводили при тщательном перемешивании заданное количество порошка сернистого кокса. Коксование проводили в муфельной печи (МИМП-6УЭ) с программным управлением. Режим коксования: до 350 °С режим подъема температуры свободный; от 350 до 550 °С – скорость нагрева 10 °С в минуту. Выдержка при 550 °С – 3 часа.

Таблица 3.1 – Расчетное содержание серы в композитном коксе

Доля пека, %	Кокс	Доля нефтяного кокса, %	Содержание серы в нефтяном коксе, %	Содержание серы в композитном коксе, %
82,3	Херсонский	17,7	3,03	0,62
25	Омский	75	1,42	1,09
25	Волгоградский	75	1,30	1,00
100	Нет	0	0,3	0,32

Охлажденные образцы взвесили и рассчитали общий выход композитного кокса по формуле:

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

где m_0 – навеска «пек + кокс», г;

m_k – масса полученного композитного кокса, г.

Выход кокса из пека рассчитали по формуле:

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

где $m_{нк}$ – масса нефтяного кокса, г;

$m_{пека}$ – масса пека, г.

Из таблицы 3.2 видно, что добавка кокса обусловила снижение выхода кокса в пересчете на пек. При использовании фракции –0,05 мм Херсонского кокса выход от пека 17,5 %; на фракции –0,5+0,05 мм – 15,0 %. Вероятно, при коксовании протекают конкурирующие процессы крекинга и синтеза высокомолекулярных

соединений, причем первичным актом является крекинг. Поверхность более крупных (+0,05 мм) теплопроводных частиц коксов в сравнении с пеком и с введением тонких (–0,05 мм) способствует превалированию крекинга и тем больше, чем крупнее частица.

Таблица 3.2 – Рецептура и выход опытных композитных коксов

Пек		Кокс	Доля нефтяного кокса, %	Общий выход кокса		
г	%			г	%	% от пека
28	82,3	Херсонский – 0,05 мм (6 г)	17,7	10,8964	32,1	17,5
28	82,3	Херсонский – 0,5+0,05 мм (6 г)	17,7	10,1957	30,0	15,0
8	25	Омский – 0,5+0,05 мм (24 г)	75	26,2847	82,1	28,6
8	25	Волгоградский –0,5+0,05 мм (24 г)	75	26,6076	83,2	32,9
30	100	нет	0	10,7793	35,9	35,9

Кусковой кокс получили из пека без добавок и при введении нефтяных коксов Херсонского и Волгоградского (рисунок 3.1), с Омским коксом получили рассыпчатый кокс (рисунок 3.2). Возможно, это связано с недостаточным количеством пека для спекания в монолит.



Рисунок 3.1 – Внешний вид полученных образцов

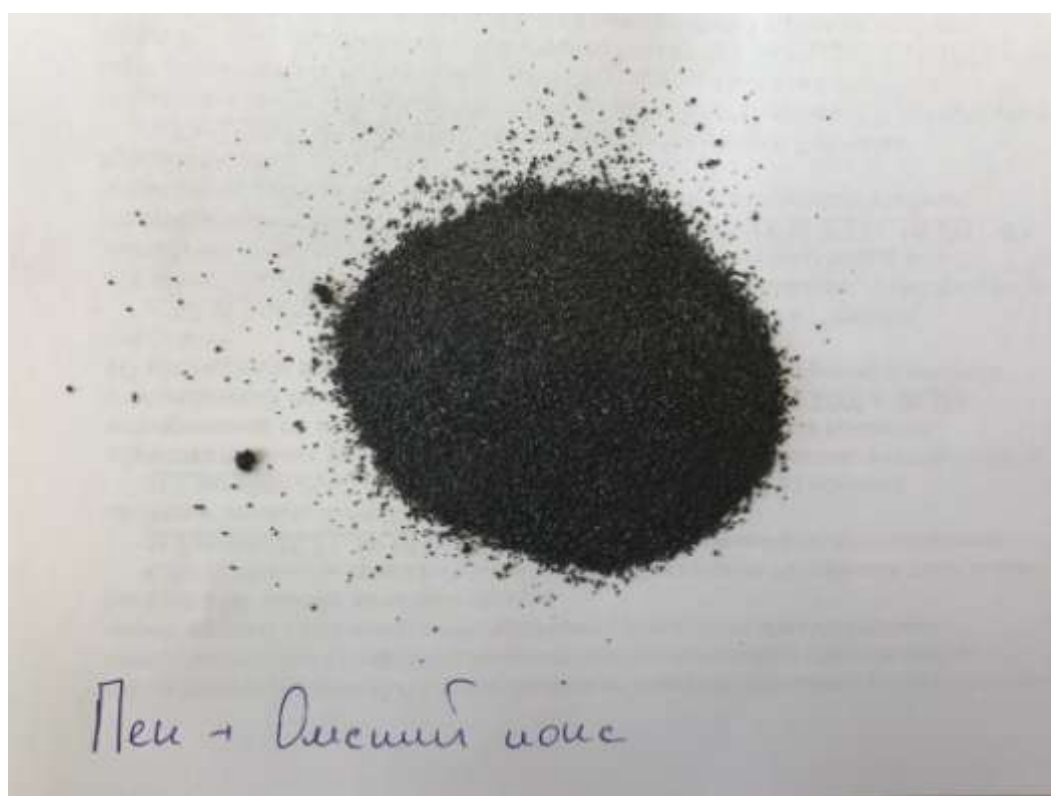


Рисунок 3.2 – Внешний вид полученного кокса из смеси пека и Омского кокса

3.2 Исследование опытных композитных коксов

3.2.1 Определение прочности опытных коксов

Прочность опытных коксов определяли по выходу фракций +1 мм по методике, приведенной в пункте 2.2.3. В стальных барабанах пробу обрабатывали в течение 5 мин. После остановки барабанов собрали количественно (при помощи кисточки) продукт из каждого барабана и просеяли на сите 1 мм. После испытания в барабане, вычислили выхода фракций кокса более 1 мм (M_{+1}), характеризующий прочность коксов, и показатель выхода кокса менее 1 мм (M_{-1}), характеризующий истираемость кокса в процентах по формулам.

$$M_{+1} = \frac{m_1 \cdot 100\%}{m},$$

$$M_{-1} = \frac{m_2 \cdot 100\%}{m},$$

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

m_1 – масса опытного кокса, оставшегося на сите, г;

m_2 – масса опытного кокса, прошедшего через сито, г.

Из таблицы 3.3 видно, что наиболее прочным является пековый кокс без добавок (91,82 %). Из композитов наиболее прочный – с введением Херсонского нефтяного кокса фракцией $-0,5+0,05$ мм (90,38%).

3.2.2 Определение массовой доли серы в композитных коксах

Содержание серы определяли по методу Эшка. Для проведения эксперимента была использована навеска опытного кокса, фракцией $-0,25+0$ мм. Для точности измерений, эксперимент проводили на 2 параллельные пробы. Результаты эксперимента представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 – Выход фракций кокса более 1 мм и менее 1 мм, характеризующие соответственно прочность и истираемость кокса в %.

Пек, г	Кокс	Пробы кокса, г	Доля фракций, г		Выход фракций, %	
			+1 мм	-1 мм	M ₊₁	M ₋₁
28	Херсонский -0,05 мм (6г)	7,6966	5,5428	2,1538	72,02	27,98
28	Херсонский -0,5+0,05 мм (6г)	7,6922	6,9523	0,7399	90,38	9,62
8	Омский -0,5+0,05 мм (24 г)	21,3401	1,2846	20,055 5	6,02	93,98
8	Волгоградский -0,5+0,05 мм (24 г)	22,8275	17,058 2	5,7693	74,73	25,27
30	Пековый	7,292	6,6958	0,5962	91,82	8,18

Таблица 3.4 – Содержание серы в опытных образцах

Доля пека, %	Кокс	Доля нефтяного кокса, %	Содержание серы, %
82,3	Херсонский -0,05 мм (6 г)	17,7	0,63
82,3	Херсонский -0,5+0,05 мм	17,7	0,62
25	Омский -0,5+0,05 мм	75	1,12
25	Волгоградский -0,5+0,05 мм	75	1,00
100	Нет	0	0,30

3.2.3 Определение элементного состава композита

С помощью растрового электронного микроскопа «JEOL»JSM-6460 LV. При 8...3000-кратном увеличении исследовали элементный состав Херсонского (рисунок 3.3) и пекового (рисунок 3.4) кокса – матрицы (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Элементный состав Херсонского и Пекового кокса, % мас.

Элементы	Херсонский	Пековый
C	96,47	98,97
Al	0,07	0,15
Si	0,01	0,19
S	3,03	0,32
Ca	0,04	0,10
Ti	0,38	0,12
Fe	0,00	0,16
Сумма	100,00	100,00

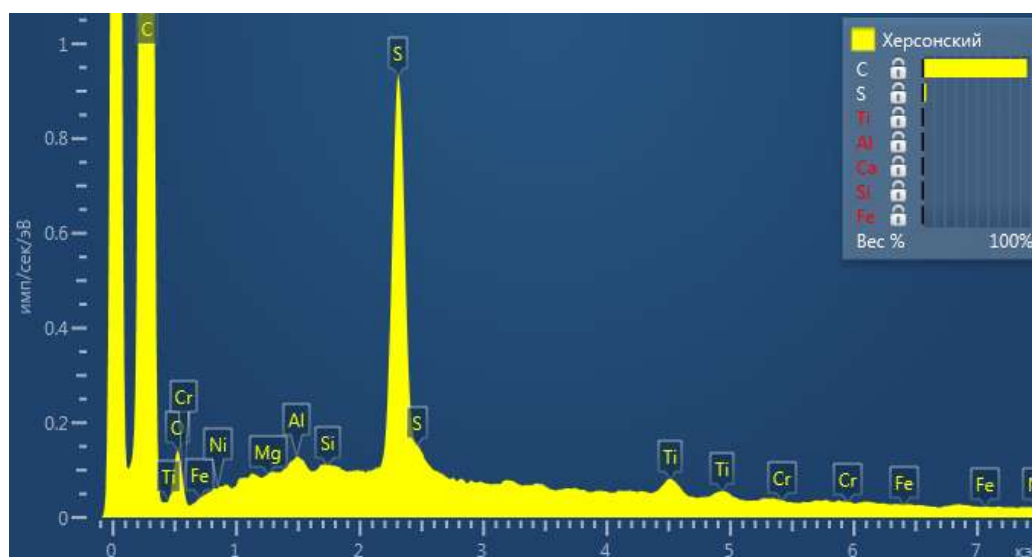


Рисунок 3.3 – Спектр изменения энергии и времени для Херсонского кокса

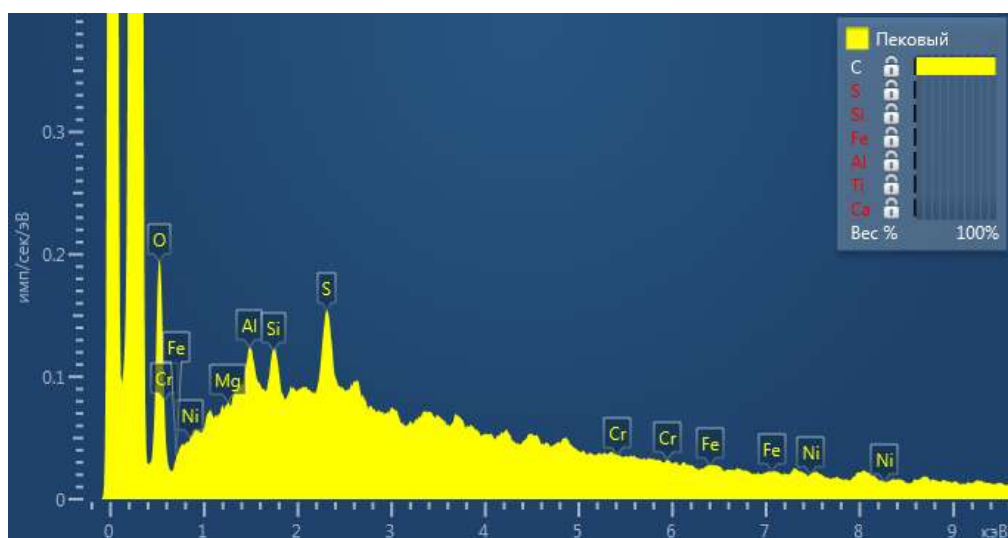


Рисунок 3.4 – Спектр изменения энергии и времени для Пекового композитного кокса

Для композитного кокса с введением в пек Херсонского кокса, исследовали элементный состав нескольких участков (таблица 3.6). Массовая доля серы на всех участка менее 1,0 % (0,59–0,85 %). Среднее значение массовой доли серы составило 0,75 %, максимум 0,85 %. Стандартное отклонение 0,12. Статистика (таблица 3.7), микрофотография (рисунок 3.6).

Таблица 3.6 – Элементный состав композитного кокса

Элементы	Суммарный спектр карты	Спектр 24	Спектр 25	Спектр 26
C	98,76	98,59	98,97	98,59
Mg	0,01	0,07	0,05	0,02
Al	0,13	0,11	0,18	0,13
Si	0,02	0,08	0,06	0,04
S	0,77	0,80	0,59	0,85
K	0,08	0,04	0,02	0,04
Ca	0,05	0,06	0,06	0,05
Ti	0,00	0,06	0,01	0,00
Cr	0,03	0,09	0,00	0,12
Fe	0,07	0,08	0,06	0,16
Ni	0,09	0,00	0,00	0,00
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00

Таблица 3.7 – Статистика элементного состава

Статистика	C	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Ni
Макс	98.97	0.07	0.18	0.08	0.85	0.08	0.06	0.06	0.12	0.16	0.09
Мин	98.59	0.01	0.11	0.02	0.59	0.02	0.05	0.00	0.00	0.06	0.00
Усреднение	98.73	0.04	0.14	0.05	0.75	0.04	0.05	0.02	0.06	0.09	0.02
Стандарт- ное отклонение	0.18	0.03	0.03	0.03	0.12	0.03	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05

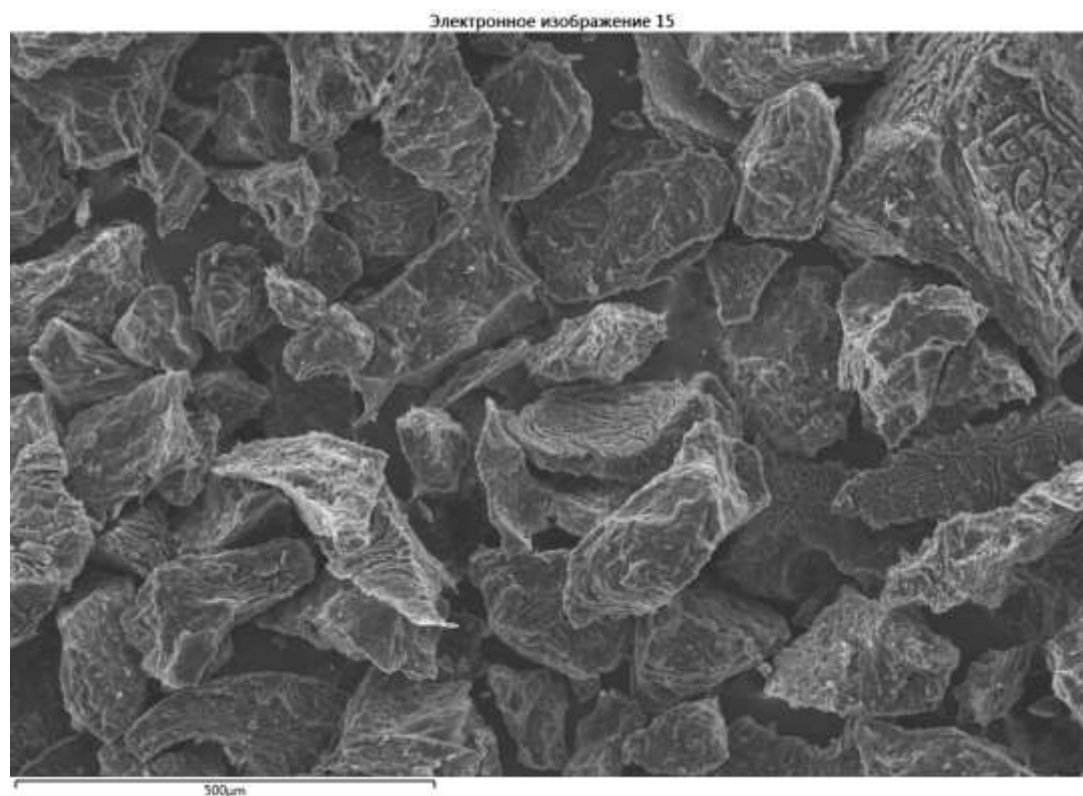


Рисунок 3.6 – Структура композитного кокса

Рисунок 3.6 показывает, что полученный образец композитного кокса имеет однородную структуру с равномерным распределением серы (рисунок 3.7).

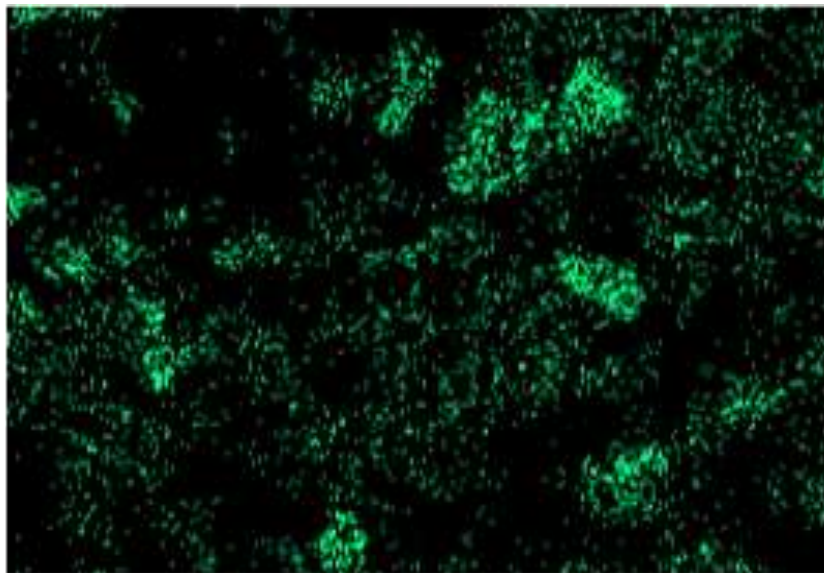


Рисунок 3.7 – Распределение серы в композитном коксе

Интересно отметить, что между содержанием в композитах серы и железа проявляется симбатная зависимость, как и в нефтях (рисунок 3.8).

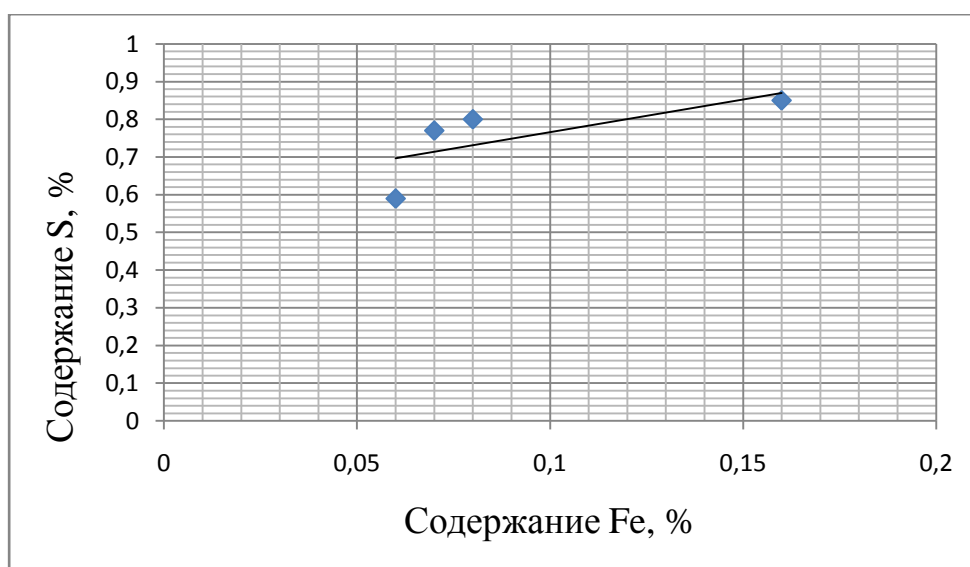


Рисунок 3.8 – Симбатная зависимость содержания железа и серы

Выводы по разделу три

1 Изготовлены опытные композитные коксы с введением в матрицу из среднетемпературного каменноугольного пека нефтяных коксов с повышенным содержанием серы (1,3–3,03 %);

2 Предложена расчетная формула(раздел 3.1) определения количественного соотношения пека и нефтяного кокса, обеспечивающего массовую долю серы в композите не более 1,0 %. Для получения композитного кокса с серой менее 1,0 % пригодного для производства графитированных электродов получены соотношенияпек:нефтяной кокс 82,3:17,7 % Херсонского нефтяного кокса; 25:75 % – Волгоградского и Омского. По этой формуле можно рассчитать соотношения пека и нефтяных коксов, чтобы содержание серы в желаемом композитном коксе было менее 1,0 %;

– Доля Херсонского кокса в композитном коксе может достигать 29,9 %, тогда содержание серы будет 0,98 %;

– Доля Волгоградского кокса в композитном коксе может достигать 75 %;

3 Получены кусковые композитные коксы при введении в пековую матрицу Херсонского и Волгоградского коксов; для Омского кокса пека матрицы (25 %) оказалось недостаточно для формирования кускового композита;

4 Полученные образцы композитного кокса имеют однородную структуру, с равномерным распределением серы. Наиболее прочным из опытных образцов оказался пековый кокс без добавок;

4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

4.1 Сетевой график

С целью определения средств выполнения работ и необходимых затрат разработаем сетевой график.

Сетевой график – это информационная модель, отображающая процесс выполнения комплекса работ, направленных на достижение единой цели. Цель сетевого планирования – воздействие на управление, а управление призвано поддерживать рациональный режим работы, восстанавливать нарушенное состояние подвижного равновесия динамических систем, обеспечивая слаженную работу всех ее звеньев. При этом управление системой ведется по ряду параметров: времени, стоимости, ресурсам, технико-экономическим показателям. Однако наиболее распространенными являются системы с параметром «время».

Процесс управления при представлении управляемой системы в виде модели существенно упрощается. Основой сетевого планирования и управления является сетевой график, отражающий технологическую и логическую взаимосвязь всех операций предстоящей работы. Он состоит из трех составных частей (главных понятий), таких как «работа», «событие» и «путь».

Работа – это любой процесс, требующий затрат времени и ресурсов или только времени. Если на выполнение работы не требуется ресурсов, а затрачивается лишь время, то они называются «ожиданием». Работу на сетевом графике обозначают сплошной стрелкой (дугой графа), над которой числом обозначается продолжительность выполнения данной работы. Существует фиктивная работа (ожидание, простая зависимость) – работа, не требующая затрат времени, труда и средств. На графике она отображается пунктирной стрелкой.

Работы в виде стрелки (тогда граф называется ориентированным, или оргграфом) на графике не являются векторами, поэтому вычерчиваются без масштаба. Каждая работа начинается и кончается «событием», которое обозначается кружочком, в котором цифра обозначает название (имя)

данного события. Событие – это результат выполнения одной или нескольких работ, являющийся необходимым для начала последующих работ. Предшествующее событие является отправной точкой для работы (причиной), а последующее событие – ее результатом.

События в отличие от работ совершаются в определенные моменты времени не используя при этом никаких ресурсов. Начало выполнения комплекса работ есть начальное событие. Момент завершения всех работ есть конечное событие.

Любой сетевой график имеет одно исходное (начальное) и одно завершающее (конечное) событие. Любая работа – стрелка – соединяет только два события.

Событие, из которого стрелка выходит, называется предшествующим данной работе, а событие, в которое стрелка входит, является последующим. Одно и то же событие, кроме исходного и завершающего, является по отношению к одной работе предшествующим, а к другой – последующим. Такое событие называется промежуточным. События могут быть простыми и сложными. Простые события имеют только одну входящую и одну выходящую работу. Сложные события имеют несколько входящих или несколько выходящих работ. Деление событий на простые и сложные имеет большое значение при расчете сетевых графиков. Событие считается свершившимся, когда будет закончена самая длинная по продолжительности из всех входящих в него работ.

Непрерывная технологическая последовательность работ (цель) от первого события до последнего называется путем. Такой путь является полным путем. Полных путей может быть несколько. Длина пути определяется продолжительности лежащих на нем работ. Используя метод графиков, можно определить каждый из путей. Это достигается последовательным выявлением элементов каждого пути.

В результате сравнения различных путей выбирают путь, на котором продолжительность всех содержащихся работ наибольшая. Этот путь носит название «критический путь».

В таблице 4.1 представлены: перечень работ, их сроки, даты начала и окончания.

Таблица 4.1 – Сетевое планирование

Событие	Дни	Начало	Окончание
1-2 Проведение первой части эксперимента	6	22.05.2018	27.05.2018
2-3 Литературный обзор	10	27.05.2018	05.06.2018
3-4 Оформление результатов в литературном обзоре	5	05.06.2018	09.06.2018
4-5 Проведение второй части эксперимента	5	09.06.2018	13.06.2018
5-6 Оформление раздела «Объекты и методы исследования»	3	13.06.2018	15.06.2018
6-7 Заключительная часть эксперимента	6	15.06.2018	20.06.2018
7-8 Оформление экспериментальной части	3	20.06.2018	22.06.2018
8-9 Оформление экономической части	3	22.06.2018	24.06.2018
9-10 Оформление БЖД	3	24.06.2018	26.06.2018
10-11 Оформление НИР по нормоконтролю	3	26.06.2018	28.06.2018

Продолжительность проведения эксперимента – 47 дней.

4.2 Оценка стоимости выполнения НИР

Оценка стоимости осуществляется на период выполнения НИР и включает в себя все расходы, затраченные на выполнение данной работы.

Затраты на приобретения необходимых материалов рассчитаны и представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Оценка стоимости выполнения работы

Наименование материала	Единицы измерения	Цена за единицу, руб.	Количество единиц	Стоимость материала
Херсонский кокс	кг	14,4	0,154	7,776
Омский кокс	кг	41	0,183	7,503
Волгоградский кокс	кг	10	0,183	1,83
Пек	кг	15,8	0,352	5,5616
Соляная кислота	л	110	0,21	23,1
Пикриновая кислота	л	2654	0,045	119,43
Оксид магния	кг	45	0,031	1,395
Безводная сода	кг	37	0,016	0,592
Халат лабораторный	шт	500	1	500
Бумага А-4	шт	3,4	135	459

Итого: 1126,19 рублей

Вывод по разделу четыре

Материальные расходы, на проведение научно-исследовательской работы, составили 1126,19 рублей. Продолжительность проведения исследования составила 47 дней.

5 БЕЗОПАСНОСТЬ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

5.1 Общие требования охраны труда при работе в химической лаборатории

Перед выполнением работ были проведены инструктажи, изучены правила по технике безопасности при работе с химическими реактивами и правила оказания первой медицинской помощи.

К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие обучение по технике безопасности, электробезопасности, противопожарной опасности. Запрещается загромождать доступ к выходу, вентиляции, щитам управления.

При несчастном случае пострадавший или очевидец должен выполнить действия следующего характера:

- оказать первую медицинскую помощь пострадавшему и его доставку в медицинское учреждение;
- сообщить о случившемся руководителю лаборатории;
- сохранить обстановку рабочего места и состояние оборудования таким, каким они были в момент происшествия, если это не опасно для жизни.

5.2 Электробезопасность

Химическая лаборатория попадает под класс помещений повышенной опасности, так как в ней находится электрооборудование, создающее потенциальную электроопасность: сушильный шкаф, муфельная печь, фотоэлектроколориметр, технические и аналитические весы, электрические плиты.

Условиями возникновения электротравм являются: прикосновение к токоведущим частям печи, находящимся под напряжением (случайное или намеренное прикосновение к оголенным проводам, токоведущим частям); нахождение вблизи места замыкания на землю (вблизи оборванного токоведущего провода, упавшего на землю или касающегося земли);

прикосновение к металлическим предметам, случайно оказавшимся под напряжением.

Электробезопасность в лаборатории достигается применением следующих мероприятий в соответствии с ГОСТ Р 12.1.019–2009 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты»:

– изоляция, которая обеспечивает защиту от поражения электрическим током в случае прикосновения;

– электропечи имеют блокировку для автоматического снятия напряжения нагревательных элементов при открывании дверцы печи;

– щиты управления электропечей закрытого типа;

– защитное заземление для устранения опасности поражения током при появлении напряжения на корпусе отпусковой печи в соответствии с ГОСТ 12.030–81 (2001) «Электробезопасность. Защитное заземление, зануление». Подсоединение приборов к сети соответствует ГОСТ 12.1.038–82 (2001) «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Предельно-допустимые значения напряжений прикосновения и токов». В таблице 5.1 приведен предельно допустимый ток через человека и предельно допустимое напряжение на человека при нормальном режиме электроустановок.

Таблица 5.1 – Предельно-допустимые значения тока и напряжения

Предельно допустимые значения	При постоянном токе	При переменном токе	
		Частота, Гц	
Токов, мА	1	0,3	0,4
Напряжения, В	8	2,0	3,0

Электроустановки, находящиеся в лаборатории, удовлетворяют нормам на допустимые токи и напряжения и соответствуют ГОСТ 12.030–81 (2001) «Электробезопасность. Защитное заземление, зануление».

Помещение лаборатории относится к пожароопасной категории «Г» в соответствии с ФЗ от 22.07.2008 №123 – ФЗ «Технологический регламент о требованиях пожарной безопасности» (принят 2009г). Лаборатория снабжена медицинской аптечкой со средствами для оказания первой помощи при несчастных случаях. В лаборатории имеются следующие средства пожаротушения: огнетушитель ОП–5; просеянный песок, асбестовая ткань.

5.3 Вредные вещества и правила работы с ними

Согласно ГОСТ 12.1.2007–2001 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны», содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны при выполнении технологических процессов не должно превышать предельно допустимых концентраций.

В ходе проведения бакалаврской работы использовались химические опасные вещества.

Основными характеристиками вредных веществ являются: величина предельно допустимой концентрации вещества в воздухе рабочей зоны; преимущественное агрегатное состояние вещества; класс опасности вещества; особенности действия на организм человека, летальная доза.

К наиболее вредным химическим веществам в данной бакалаврской работе относятся: азотная и соляная кислоты, гидроксид натрия.

Соляная кислота. По степени воздействия на организм относится к 2 классу опасности. Химическая формула HCl , а $M = 36,46$ г/моль. Соляная кислота – в воде бесцветная жидкость с резким запахом. HCl ядовит.

Основные физические свойства: $T_{\text{плав.}} = -18$ °С; $T_{\text{кип.}} = 103$ °С Отравления происходят обычно туманом, образующимся при взаимодействии газа с водяными парами воздуха. HCl поглощается также на слизистых оболочках с образованием

кислоты, вызывающей их сильное раздражение. При длительной работе в атмосфере HCl наблюдаются катары дыхательных путей, разрушение зубов, изъязвление слизистой оболочки носа, желудочно-кишечные расстройства. Предельно допустимая концентрация паров соляной кислоты в воздухе рабочей зоны производственных помещений 5 мг/м³.

5.4 Шум

При проведении бакалаврской работе возникают механические шумы, источниками которых являются: приточно – вытяжная вентиляция.

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». Действие шума на организм человека вызывает утомление, резкое снижение работоспособности, головные боли. В таблице 5.2 указаны предельно допустимые уровни звука для трудовой деятельности средней степени напряженности.

Таблица 5.2 – Предельно допустимый уровень звука для трудовой деятельности средней степени напряженности в дБ, ГОСТ 12.1.003-83 (1999)

Категория напряженности трудового процесса	Категория тяжести трудового процесса	
	Легкая физическая нагрузка	Средняя физическая нагрузка
I степень	60	60

Уровень шума не превышал допустимого значения.

Вывод по разделу пять

1 Помещение лаборатории оборудовано в соответствии требованиями безопасности в области:

– охраны труда студентов и сотрудников при выполнении ВКР;

– пожарной безопасности;

– электробезопасности;

2 С целью недопущения травм выполнения работ с химическими реагентами требует повышенного внимания и осторожности. В связи с этим, прежде всего, необходимо:

– при работе с мелкими фракциями угля защитить органы дыхания (респиратор);

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Выполнен обзор литературных источников. Выявлено, что в настоящее время в России не производится малосернистые нефтяные коксы с массовой долей серы не более 1,0 %. Поэтому электродная промышленность для углеграфитового производства использует импортное сырье.

В патентной литературе предложены способы снижения сернистости коксов, например путем введения в сырье коксования твердофазных добавок;

2 Разработан и опробован способ получения малосернистого (с серой не более 1,0 %) композитного кокса армированием среднетемпературного каменноугольного пека нефтяными сернистыми коксами. Показано:

– введение в пековую матрицу сернистого кокса приводит к образованию однородного кокса и увеличению выхода кокса до 83,2 %, против 35,9 % без добавки;

– предложена расчетная формула (раздел 3.1) определения количественного соотношения пека и нефтяного кокса, обеспечивающего массовую долю серы в композите не более 1,0 %. Для получения композитного кокса с серой менее 1,0 % пригодного для производства графитированных электродов получены соотношения пек:нефтяной кокс 82,3:17,7 % Херсонского нефтяного кокса; 25:75 % – Волгоградского и Омского. По этой формуле можно рассчитать соотношения пека и нефтяных коксов, чтобы содержание серы в желаемом композитном коксе было менее 1,0 %;

– Доля Херсонского кокса в композитном коксе может достигать 29,9 %, тогда содержание серы будет 0,98 %;

– Доля Волгоградского кокса в композитном коксе может достигать 75 %;

3 Полученные композитные коксы обладают однородной структурой с равномерным распределением серы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 ГОСТ 22898-78 Коксы нефтяные малосернистые. – М.: Издательство стандартов, 1979.

2 Бойцова, А.А. Импортзамещающие технологии для получения малосернистого кокса / А.А. Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // Нефтеперерабатывающая и алюминиевая промышленность – развитие сотрудничества, оптимизация связей по поставкам нефтяного кокса. Междунар. конф., 27-29 марта 2001 г. –Красноярск: 2001.– С. 98.

3 Korchazhkina, O. F. Influence of Modifiers and Coking Conditions on the Yield and Quality of Pitch Coke /O. F. Korchazhkina, B. Sh. Dyskina. – CokeandChemistry, 2014, Vol. 57, No. 8, pp. 310–313.

4 Гимаев, Р.Н. О механизме образования коксов с волокнистой и изотропной структурами. / Р.Н. Гимаев. // Наука и технический прогресс в нефтехимии (тезисы докладов). – Уфа, 1974. –С. 100-110.

5 ГОСТ 26132-84 Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры.– М.: Издательство стандартов, 1992.

6 Сюняев, З.Н. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.Н.Сюняев.– М.: Химия, 1973. – 296 с.

7 ГОСТ 3213-91 Кокс пековый электродный. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1993.

8 ГОСТ 10200-93 Пек каменноугольный электродный. – М.: Издательство стандартов, 1994.

9 Варфоломеев, Д.Ф. Состояние и перспективы производства нефтяного кокса замедленного коксования. / Д.Ф.Варфоломеев, Р.Х.Салимгареев, Е.В. Луцет // Проблемы производства нефтяного кокса. – М.: ЦНИИТЭННефтехим,– С.4-13.

10 Варфоломеев, Д.С. Замедленное коксование в схемах НПЗ в условиях углубленной переработки нефти / Д.С. Варфоломеев, Р.Х. Садыков. – Уфа: УНИ, 1985. – С. 37-43.

11 Троицкий, В.И. Нефтяной игольчатый кокс / В.И. Троицкий // Нефтекокс. Междунар. конф. 27-28 февраля 2018г., Москва, С.20.

12 Зольников, В.В. Получение качественного электродного кокса из малосернистых и сернистых остатков / В.В. Зольников, Б.С. Жирнов, И.Р. Хайрутдинов // Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых. Междунар. конф., 12-15 сентября 2006г.–Санкт-Петербург: 2001. –С. 262.

13 Kipling, J.J. The effect of sulphur on the graphitization of carbon derived from polyvinylchloride-sulphur systems/ J.J.Kipling, P.V.Shooter, R.N. Young// Carbon.- 1966.-V.4.- P.333-341.

14 Rhee, B. Brennverhalten bei Verwendung von Pech mit 50 Schwefelzusatz als Matrixprecursor/ B.Rhee, E.Fitzer, M.Heym //High Temp.-High Pressures.-1976.- A.8.-№3.- S. 307- 316.

15 Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия, 1966. – 264 с.

16 Об испытании пригодности электродных коксов, используемых в качестве сырья для изготовления углеродных материалов/ГосНИИЭП.-№1421/79.- Челябинск.- - 1979.-13 с.//Пер. ст. Ebel I.et.al.- Freiburger Forschungshefte.-1976.- A.538.- S. 45-55.

17 Letizia, I., Wagner M.H. The Anomalous puffing Behaviour of needle cokes based on coal tar Pitch/ I.Letizia //The 16th Biennial Conf. on Carbon.- San Diego.- 1983.- P. 593-594.

18 Isuchiya, N. Puffing characteristics in heat treated cokes / N.Isuchiya, A.Mimura et.al. //The 4 th Int. Carbon Conference.-1986.-P. 107-109.

19 Фиалков, А.С. Формирование структуры и свойств углеграфитовых материалов / А.С.Фиалков. –М.: Металлургия, 1965. –288 с.

20 Al-Haj-Jbrahim, H. Desulphurization of Petroleum Coke: A Review / H.Al-Haj-Jbrahim, B. I. Morsi // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1992. – V. 31. – P. 256-261.

21 Хайрудинов, И.Р. Особенности текущего момента развития нефтепереработки России./И.Р.Хайрудинов, М.М.Ахметов, С.А. Зайцева // Нефтепереработка и нефтехимия: Сб.науч.тр.-Уфа, 2001.- С.3-4.

22 Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс: Учебное пособие для рабочего образования/Р.Н.Гимаев, И.Р.Кузеев, Ю.М.Абызгильдин.- М.: Химия,1992. - 80с.

23 Пат. 2079537 Российская Федерация, МПК⁷ С 10 В 55/00. Способ получения нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, В.В. Таушев. – № 94025399/04; заяв. 05.07.1994; опубл. 20.05.1997, Бюл. № 14 – 3с.

24 Генерозов, Б.А. Технический анализ в металлургическом и коксохимическом производствах / Б.А. Генерозов. – М: Металлуриздат, 1959

25 Ахметов, С.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: Учебное пособие. / С.А. Ахметов. – СПб.: Недра, 2009 – 832 с.

26Валявин, Г.Г. Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Т.И. Габбасов, Т.И. Калимуллин // Территория нефтегаз. –2011.– №8. – с. 44-48.

27 Привалов, В.Е. Каменноугольный пек / В.Е. Привалов, М.А. Степаненко. – М.: Металлургия, 1981 – 208 с.