

Технические характеристики угольных электродов на основе термоантрацита марок АПГ и ГКА

Вид наполнителя	Прочность, МПа		$d_{\text{каж}}$, г/см ³	$d_{\text{чст}}$, г/см ³	Пористость, %	λ , Вт/(м·К)	ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ (20–520 °С)	Содержание золы, %
	на изгиб	на разрыв						
Требования потребителей	не менее 5,0	не менее 3,0	—	—	Не более 21	—	—	Не более 3,0
АПГ	8,1	3,6	1,61	2,0	20	18	3,8	2,2
ГКА	8,9	4,4	1,60	1,95	18	11	3,5	1,7
Электроды S-23 (Германия)	5,0	—	1,56	1,98	21	22	2,7 (20–200 °С)	1,0

В ЗАО «НовЭЗ», наряду с традиционными направлениями применения термоантрацита для изготовления подовых и боковых блоков, электродной массы, угольных электродов, изучается возможность применения термоантрацита в качестве наполнителя для изготовления других видов углеродной продукции.

Выпуск промышленных партий электродной массы, угольных электродов, подовых блоков и результаты исследовательских работ показали, что, обрабатывая антрацит при различных температурах, мы можем получить качественное сырье для производства многих видов углеродной продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Селезнев А.Н. Углеродистое сырье для электродной промышленности. М.: Профиздат, 2000, 256 с.
2. Угольная база России. Т. II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и республики Алтай). М.: ООО «Геоинформцентр», 2003, 604 с.
3. Сорлье М., Ойя Х.А. Катоды в алюминиевом электролизере. Пер с англ. П.В. Полякова. Красноярск, изд-во Красноярского гос. ун-та, 1997, 460 с.

УДК 668.739

Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков

О. Ф. Сидоров, А. Н. Селезнев

ОЛЕГ ФЕДОРОВИЧ СИДОРОВ — доктор технических наук, заведующий лабораторией новых технологических процессов Восточного научно-исследовательского углехимического института (ФГУП ВУХИН). Область научных интересов: коксохимия.

620219 Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 14, ФГУП ВУХИН, тел. (343)371-65-85, факс (343)371-40-54, E-mail sidorole@mail.ru

АНАТОЛИЙ НИКОЛАЕВИЧ СЕЛЕЗНЕВ — доктор технических наук, генеральный директор ОАО «Углеродпром». Область научных интересов: технологии производства углеродных материалов и сырье для них.

111141 Москва, ул. Электродная, д. 2, ОАО «Углеродпром», тел. (495)176-08-37, факс (495)176-17-46, E-mail Uglerodprom@mail.ru

Важнейшим сырьевым компонентом в производстве большинства видов углеродной продукции являются связующие материалы, качество которых в значительной мере определяет уровень физико-механических свойств продукта. Благоприятное сочетание высокой коксообразующей способности и низкой вязкости в расплавленном состоянии выгодно отличает каменноугольный пек от других видов связующих материалов для различных углеродсодержащих композиций, подвергаемых впоследствии карбонизации. По этой причине электродный каменноугольный пек во

всем мире является приоритетным связующим веществом для получения многих видов углеродной продукции (анодных масс, электродов, конструкционных материалов, электроугольных изделий и пр.). Потребность в нем ежегодно возрастает на 3–4%.

Потребность в каменноугольном пеке и структура потребления

Несмотря на проводимые исследования по созданию синтетического электродного связующего с заданными свойствами, реально широко используется

каменноугольный пек, масштабы выработки и потребительские свойства которого непосредственно связаны с производством металлургического кокса. Современные мировые тенденции в модернизации черной металлургии направлены на снижение расхода, а значит и выработки металлургического кокса, вследствие развития конкурирующего процесса получения стали в электродуговых печах и увеличения количества доменных печей с инъекцией пылевидного угля. Тем не менее, мировое производство кокса достаточно велико и составляет ~ 350 млн т/год. При этом в качестве побочного продукта образуется более 15 млн т/год каменноугольной смолы. Хотя большая часть ее, в том или ином виде, сжигается, для обеспечения мировой потребности в электродном каменноугольном пеке (около 3,3 млн т/год) ее вполне хватает. Но поскольку производители и потребители каменноугольных пеков часто разделены большими расстояниями, в некоторых регионах в настоящее время наблюдается дефицит электродного связующего.

На рис. 1 показано, что в большинстве регионов мира собственное производство электродных каменноугольных пеков заметно меньше требуемого. Наибольший дефицит наблюдается в странах с развитой алюминиевой промышленностью, которая является доминирующим потребителем каменноугольных пеков. Прежде всего, это относится к странам Северной Америки и России, дефицит пека в которых компенсируют импортными поставками. Крупнейший потребитель электродного связующего — Северная Америка находится на значительном удалении от регионов-доноров каменноугольного пека, импорт которого связан с техническими и финансовыми проблемами. Именно поэтому в Северной Америке цены на каменноугольный пек самые высокие в мире, и используются технологии получения альтернативного связующего (так называемые гибридные пеки) с привлечением отходов нефтехимической промышленности.

В России в настоящее время вырабатывают 1460 тыс. т каменноугольной смолы, из которой можно получить 800—815 тыс. т пека, но производят намного меньше, используя часть смолы в качестве низ-

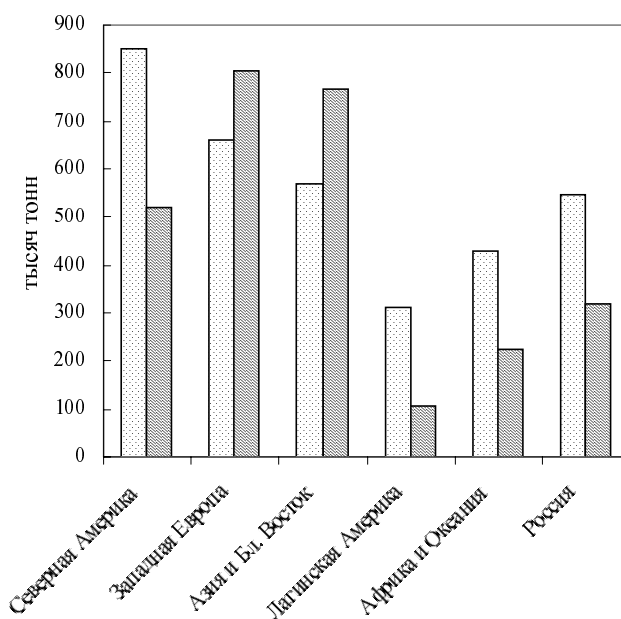


Рис. 1. Производство (темные полосы) и потребление (светлые полосы) электродного каменноугольного пека в различных регионах мира (прогноз на 2006 год)

косернистого топлива и экспортной продукции. Структура потребления каменноугольного пека в России представлена в табл. 1, из которой видно, что отечественные потребители электродного пека — алюминиевые и электродные заводы будут вынуждены в 2006 г. импортировать более 200 тыс. т электродного связующего. Благодаря интенсивным поставкам электродного пека из Украины, Казахстана и Китая в предыдущие годы удавалось не только компенсировать дефицит, но и создавать некоторый переизбыток его на российском рынке, поддерживая относительно низкий уровень цен. Но в последнее время украинские коксохимические предприятия, приспособившая качество электродного пека к зарубежным специфи-

Таблица 1

Структура потребления каменноугольного пека в России (прогноз на 2006 год)

Потребители	Объем потребления	
	тыс. тонн	%
Электродный пек		
Алюминиевые заводы	480	51,6
Электродные заводы	65	7,0
Каменноугольный пек		
Производство пекового кокса	300	32,3
Производство доменных огнеупоров	20	2,1
Производство препарированных смол, лаков и кровельных материалов	30	3,2
Строительные и ремонтные работы	10	1,1
Экспорт	25	2,7
Итого	930	100,0

П р и м е ч а н и е : Ожидаемое производство товарного электродного пека в 2006 году составит 320 тыс. т.

кациям, стремятся проникнуть на европейский и американский рынки, где цены на каменноугольную смолу и электродное связующее выше российских. Самый крупный производитель каменноугольной смолы (более 4 млн т/год) — Китай, был и остается крупнейшим потенциальным экспортером каменноугольного пека. Однако в настоящее время имеется немало причин, сдерживающих массовые поставки китайского пека на внешний рынок. Кроме технических проблем, связанных с транспортировкой пека и высокой стоимостью фрахта, значительные трудности для международной коммерческой деятельности представляет мелкомасштабность единичных производителей пека, что к тому же негативно влияет на стабильность качества электродного связующего. К причинам, способным препятствовать экспорту пека из Китая, в перспективе следует отнести интенсивное развитие местной алюминиевой промышленности и все возрастающие масштабы использования каменноугольной смолы в качестве топлива вместо мазута. Интегрированное влияние этих факторов привело к существенному росту цен на китайский пек.

Учитывая эти обстоятельства, а также отсутствие существенного роста производства металлургического кокса в России, в ближайшее время следует ожидать обострения дефицита электродного пека на российском рынке, ведущее к расширению круга импортеров пека и, как следствие, росту цен до средневропейского уровня. При этом следует ожидать, что увеличение цен на электродное связующее может заставить российские коксохимические предприятия пойти на расширение производства товарного пека за счет сокращения производства пекового кокса, спрос на который из-за высокой цены в последние годы снижается.

Основные требования к качеству электродного пека

За последние 50 лет взгляды зарубежных потребителей на пек «хорошего» качества изменились радикально. Если в 1950—70-х годах в Северной Америке для приготовления анодных масс широко использовали нефтяные пеки, в Европе — термополимеризованные каменноугольные пеки, то в настоящее время ведущие зарубежные алюминий производящие компа-

нии для этой цели применяют преимущественно вакуум-дистиллированные каменноугольные пеки. В результате пеки, отвергаемые в качестве электродного связующего в 70-х годах, оказались предпочтительными в настоящее время. Эволюцию основных нормируемых показателей качества электродного связующего за последние 35 лет демонстрируют данные табл. 2. Как видим, общая для всех развитых стран тенденция изменения свойств электродного пека — возрастание его температуры размягчения с одновременным снижением вязкости и содержания веществ, нерастворимых в толуоле. При этом на большинстве коксохимических предприятий в настоящее время вырабатывают низкопиролизованную смолу, из которой только путем типовой дистилляции невозможно получить связующее необходимого качества.

Способы улучшения качества пека

Для достижения требуемых стандартных показателей качества применяют различные методы дополнительной термообработки пека. В промышленных условиях для этого используют процессы термостатирования (термопрепарирования), термоокисления или вакуум-дистилляции первичного пека. Повышая степень конденсированности электродного связующего, эти процессы различным образом изменяют его химический состав и потребительские свойства. Кратко рассмотрим отличительные особенности этих технологических разновидностей получения электродного пека.

Вакуумная дистилляция

В основе процесса вакуумной дистилляции лежит концентрирование высокомолекулярных фракций за счет испарения легколетучих, с минимальным участием термолитических реакций уплотнения углеводородов. Вакуум-дистиллированные пеки получают путем непрерывной дистилляции либо смолы, либо среднетемпературного пека в условиях разряжения при температуре, не превышающей 350—380 °С, вследствие чего такие пеки практически не содержат вторичной α_1 -фракции, часто ассоциируемой с пековой мезофазой. По этим причинам дисперсная фаза в таких пеках состоит преимущественно из первичной α_1 -фракции,

Таблица 2

Некоторые стандартные показатели качества электродного связующего

Характеристики	Нормативный документ	Европа		Россия		Америка
		1970 г.	2005 г.	1970 г.	2005 г.	2005 г.
Температура размягчения, °С	ISO 5940 ГОСТ 9950-83	105—110	110—115	65—73	85—90	107—113
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле, %	ISO 6376 ГОСТ 7847-73	30—38	24—30	25—31	< 31	27—34
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине, %	ISO 6791 ГОСТ 10200-83	10—15	4—8	< 8	< 12	10—17
Коксовый остаток, %	ISO 6998	> 57	> 55	Не норм.	Не норм.	> 57
Отгон до 360 °С, %	ISO N647	5—12	4—8	То же	То же	3—6
Вязкость при 160 °С, мПа·с	ISO 8003	3000—4000	1800—2000	—«—	—«—	2000
Содержание мезофазных частиц (> 1мкм), %		< 4	< 0,3	—«—	—«—	Не норм.

количество которой зависит от свойств исходной смолы. Выход целевого пека по данной технологии самый низкий.

Термостатирование

Процесс получения электродного пека путем термостатирования осуществляется за счет длительного пребывания исходного сырья в зоне высоких температур (400—430 °С) и потому рост его молекулярной массы обусловлен, главным образом, термолитическими реакциями уплотнения. Из-за высокой температуры процесса, являющейся, по существу, начальной стадией карбонизации пека, интенсивно протекает дегидрирование углеводородов, вследствие чего достигается высокая степень их ароматизации. Термостатированный электродный пек характеризуется повышенным содержанием высокомолекулярных углеводородов, мезофазных структур и, как следствие, максимальным значением коксового остатка и повышенной вязкостью.

Термоокисление

В основе процесса термоокисления лежат реакции окислительной дегидрополиконденсации преимущественно легколетучих углеводородов, благодаря чему в этом процессе наблюдается самый высокий выход электродного пека. Взаимодействие кислорода воздуха с углеводородами [1, 2] осуществляется в паровой фазе с образованием непланарных олигомеров увеличенной молекулярной массы, входящих в состав фракций, нерастворимых в толуоле и хинолине. Структура и размер этих олигомеров зависит от температуры и продолжительности процесса термоокисления. При низкотемпературном термоокислении (до 300 °С) в синтезе участвуют самые низкомолекулярные углеводороды, образуя «β-смолы», размер олигомеров которых сравнительно невелик и потому мало влияет на вязкость электродного связующего. При высокотемпературном термоокислении (выше 350 °С) в паровой фазе присутствуют углеводороды увеличенной молекулярной массы, поликонденсация которых приводит к образованию более крупных олигомеров, входящих в состав не только «β-смол», но и α₁-фракции. Преобладание таких углеводородов в пеке значительно повышает его вязкость. В результате термоокисленный пек, как и термопрепарированный, характеризуется повышенным содержанием высокомолекулярных фракций, вязкостью и высоким коксовым остатком.

Подытоживая, заключаем, что в основе сравниваемых способов дополнительной термообработки лежат различные механизмы формирования высокомолекулярных фракций, определяющих коксообразующие и реологические свойства электродного пека. Ультразвуковым методом анализа высокомолекулярных фракций установлено [3], что термостатирование в нейтральной атмосфере инициирует образование в пеке крупных молекул ароматической структуры. Термоокисление вызывает образование углеводородов с поперечными связями бифенильного типа, подвижность которых снижается с увеличением температуры и продолжительности процесса. Характерной особенностью состава высокомолекулярных фракций вакуум-дистиллированных пеков является преобладание в них углеводородов с поперечными связями метиленового типа, образовавшихся в условиях пиролиза угольной шихты в коксовой печи. Отметим, что в отличие от термопрепарированного вакуум-дистиллированные и термоокисленные пеки содержат углеводороды с поперечными связями, препятствующими образованию мезофазных структур при нагревании.

Стабилизация качества пека

Стабильность показателей качества электродного связующего всегда было неременным требованием его потребителей. С отменой плановой системы хозяйствования в России разрушены многолетние связи производитель—потребитель, гарантировавшие приемлемую степень постоянства качественных характеристик электродного пека. В настоящее время обилие мелких отечественных и зарубежных производителей, разнообразие способов получения пека, а также рыночные принципы поставок негативно сказываются на стабильности показателей качества электродного связующего у потребителей. Этому способствуют и частые изменения в сырьевой базе углей для коксования, ведущих, как правило, к ухудшению свойств каменноугольной смолы, а также постоянный дефицит пека на отечественном рынке. В табл. 3 представлены результаты определения показателей качества промышленных образцов каменноугольного электродного пека наиболее востребованных марок «Б₁» и «В», полученных от различных отечественных и зарубежных производителей.

Из этих данных следует, что при сравнительно небольших колебаниях значений показателей качест-

Таблица 3

Колебания показателей качества электродного пека марок «Б₁» и «В» (по результатам анализа 33 промышленных образцов)

Показатель	Отклонение от среднего значения, %	
	марка «В»	марка «Б ₁ »
Температура размягчения, °С	21,2	36,5
Выход летучих веществ, %	15,5	15,6
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α-фракция), %	35,4	49,5
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине (α ₁ -фракция), %	137,1	147,0
Содержание β-смол (α ₂ -фракция), %	61,2	52,5
Коксовый остаток, %	14,2	7,4
Приведенный коэффициент вязкости $\rho = \eta_{155}/\eta_{185} (x10^4)$	193,5	138,4

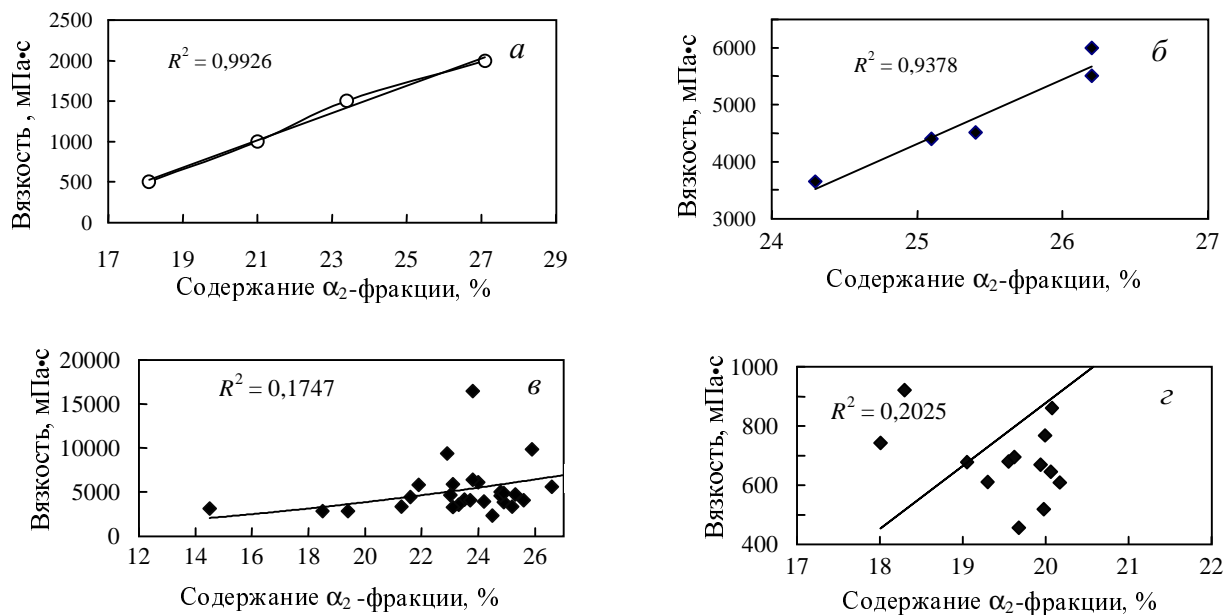


Рис. 2. Влияние содержания α_2 -фракции на вязкость образцов электродных пеков при 155 °С:

a — лабораторные образцы, *б* — промышленные образцы пека марки «В» от одного производителя, *в* — промышленные пеки марки «В» от различных производителей, *г* — промышленные пеки марки «Б₁» от различных производителей

ва, нормируемых стандартом ГОСТ 10200-83 (за исключением содержания α_1 -фракции), колебания нестандартизованных показателей качества значительно больше. Это относится к содержанию β -смол и, главным образом, к вязкости электродного пека. Столь существенные отличия реологических свойств каменноугольных пеков объясняются различным содержанием в них β -смол (α_2 -фракции), количественное значение и структура которых во многом зависят от свойств исходной смолы и способа получения электродного пека. Это подтверждают и данные рис. 2, показывающие, что вязкость пека, полученного из идентичного сырья по одинаковой технологии в лабораторных или промышленных условиях с высокой достоверностью аппроксимации ($R^2 = 0,99$ и $0,94$), пропорциональна содержанию в нем α_2 -фракции. Однако для образцов пека от различных производителей эта зависимость коррелирована очень слабо ($R^2 = 0,17$ для пека марки «В» и $R^2 = 0,20$ для пека марки «Б₁»). Низкая степень корреляции реологических свойств пеков от различных производителей свидетельствует, что «родословная» любого каменноугольного пека формируется не при дистилляции смолы, а в коксовой камере, где в зависимости от степени метаморфизма коксующих углей и времени контакта продуктов их деструкции с раскаленной поверхностью складывается химический состав смолы. Следует отметить, что колебания значений стандартных показателей качества, представленных табл. 3, для пека марки «Б₁» заметно выше, чем для пека марки «В». Это свидетельствует о том, что специализированные технологии производства пека марки «В» позволяют более точно регулировать нормируемые показатели качества, чем типовая дистилляция смолы, при которой чаще всего получают пек марок «Б» и «Б₁». Однако колеба-

ния нестандартных показателей качества (особенно выхода коксового остатка и приведенного коэффициента вязкости ρ) для пека марки «В» намного выше, чем марки «Б₁».

Эти данные показывают, что приемлемая стабилизация качества электродного пека возможна только в условиях однотипной технологии их производства. Применяемое на некоторых заводах механическое смешивание пеков, поставляемых от различных поставщиков, из-за низкой температуры не способно обеспечить необходимую степень гомогенизации и потому не решает проблемы стабилизации свойств электродного связующего. Реальное усреднение состава и свойств пеков от различных поставщиков возможно только после разрушения их надмолекулярной структуры, что достижимо при воздействии высоких температур (~300 °С).

Опыт североамериканских компаний, решающих проблему стабилизации качества связующего поставкой пека от одного производителя, хорошо применим для сравнительно небольших алюминиевых заводов. К тому же переработкой смолы и производством пека за рубежом, как правило, занимаются лишь несколько коксохимических и специализированных сервисных компаний, собирающих исходное сырье с многих заводов. Так, в Западной Германии каменноугольную смолу с 18 коксохимических заводов перерабатывали на двух дистилляционных установках. Для сравнения — в России на 12 коксохимических предприятий, производящих смолу, приходится восемь смолоперерабатывающих установок и, вероятно, скоро появится девятая. Неудивительно, что в составе отечественных смолоперерабатывающих цехов функционируют лишь три 200-тысячных дистилляционных агрегата, остальные по 100 тысяч и менее. Мощность наиболее круп-

Таблица 4

Крупнейшие зарубежные смолоперерабатывающие установки

Наименование фирмы	Страна	Производительность, тыс. т/год
Tobata	Япония	520
Castrop-Rauxel	Германия	500
Kosco	Южная Корея	480
Deza	Чехия	420
La Trubia	Испания	370
Stickney, IL	Америка	340
Fukuyama	Япония	300
Sakaide	Япония	300

ных зарубежных дистилляционных установок показана в табл. 4.

Таким образом, радикальное комплексное решение проблемы стабилизации и регулирования качества связующего возможно только при создании укрупненных установок по производству пека. Учитывая интенсивное развитие отечественной алюминиевой индустрии, в перспективе и в России следует ожидать появления коммерческих проектов, гарантирующих экономическую целесообразность централизованных установок.

Термоокисление как способ управления качеством пека

Исследованиями отечественных, а в последнее время и зарубежных авторов, установлено, что наиболее эффективным способом управления качеством и технологией получения каменноугольных пеков различного назначения (от импрегната до предкурсора углеродных волокон) является термоокисление в контролируемых условиях. По нашему мнению, наиболее подходящей технологией получения электродного пека на централизованных установках является низкотемпературное термоокисление, способное повышать коксовый остаток без существенного увеличения вязкости. Целесообразность этого способа, в сравнении с другими, можно обосновать следующими аргументами.

Основной довод в пользу технологии термоокисления — ресурсосбережение, весьма актуальный вследствие дефицита пека в России. Из-за массового закрытия старых и ввода новых, большегрузных, коксовых батарей отечественными и зарубежными специалистами прогнозируется дальнейшее повышение выработки низкопиролизированных каменноугольных смол, что неизбежно повлияет на снижение ресурсов электродного пека. Выход электродного пека марки «В» из таких смол, с привлечением процессов термоокисления, на 15–20% выше, чем по технологии вакуумной дистилляции.

Во-вторых, варьируя параметрами режима термоокисления, при получении электродного пека можно регулировать уровень реакционной способности его карбонизата в составе пекококсовых композиций. Этот показатель весьма важен, особенно для эксплуатационной стойкости анодов Содерберга.

В-третьих, пониженная канцерогенная активность термоокисленных пеков, составляющая наиболее значимую экологическую опасность в производстве алю-

миния. Установлено, что при низкотемпературном термоокислении концентрация мутагенного бензпирена в пеке может быть снижена в 10–15 раз.

Нормируемые показатели качества электродного пека

Поскольку алюминиевая индустрия — доминирующий потребитель электродного пека, в настоящее время требования алюминиевых компаний определяют нормативы зарубежных спецификаций качества электродного пека. За полувековой период интенсивного развития алюминиевой индустрии, вместе с модернизацией технологии электролизного производства, изменялись и представления об оптимальном качестве электродного связующего. Если в 1950–70-х годах наиболее ценными считали коксообразующие и спекающие свойства электродного пека, то в настоящее время к приоритетным относят его реологические и смачивающие свойства, обеспечивающие более полную насыщенность зерен кокса-наполнителя при пониженной температуре.

Сырьевые и технологические особенности получения каменноугольной смолы и пека не позволяют получать электродное связующее одинакового состава. По этой причине не существует единого стандарта, регламентирующего унифицированные требования к качеству электродного пека. В разных странах, производящих электродный пек, потребители его, приспосабливаясь к реальному качеству вырабатываемой смолы, разрабатывают свой вариант стандарта на пек-связующее, в котором варьируются не только количественные значения основных показателей качества, но и набор этих показателей. Например, в спецификации качества электродного связующего французской компании «Pechiney», в отличие от крупнейших канадо-американских фирм «Alcoa», «Alcan», не регламентируются такие показатели качества, как содержание веществ, нерастворимых в толуоле, и количество отгона до 360 °С. В то же время дополнительно включены такие показатели, как количество β-смол (разность между содержанием веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине), атомное соотношение С/Н в коксовом остатке и веществах, нерастворимых в хинолине, содержание мезофазы, а также температура смачивания коксовой подложки.

По настоянию экологов в некоторых странах спецификации на электродный пек дополнены еще одним показателем — содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Тем не менее, несмотря на различия базисные показатели качества электродного связующего малоотличимы. Например, во всем мире, по данным [4], на 70% используют электродные пеки с температурой размягчения в довольно узком интервале 110–115 °С по Меттлеру (рис. 3).

Кроме того, в большинстве зарубежных стандартов не регламентируют «выход летучих веществ», поскольку этот показатель, определяемый в условиях быстрого нагрева образца, не учитывает возможность образования кокса из испаряемых продуктов пека при карбонизации связующего в процессе обжига анодной массы и других пекококсовых композиций. Взамен практически во все спецификации включены показатели «коксовый остаток» или «коксовое число», температурный режим и условия определения которых мак-

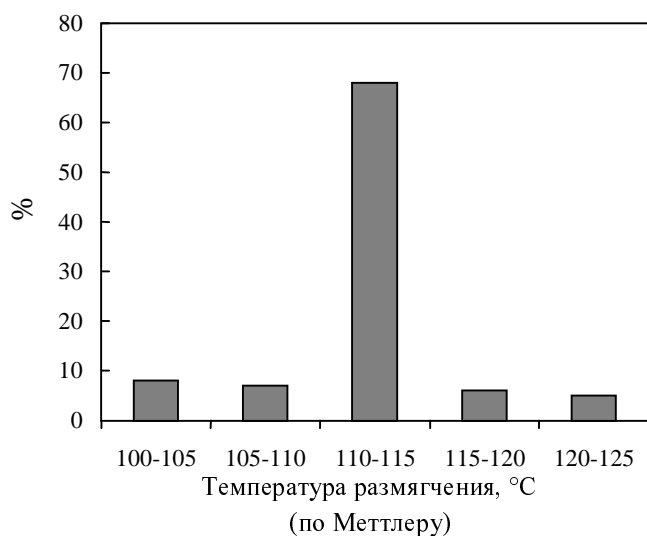


Рис. 3. Электродные пеки с различной температурой размягчения, используемые в производстве обожженных анодов

симально приближены к основному технологическому процессу.

Изменилось отношение и к показателю «содержание веществ, нерастворимых в толуоле» (α -фракция). Современные вакуум-дистиллированные пеки, как правило, имеют пониженное содержание α -фракции, а в некоторых зарубежных спецификациях этот показатель либо вообще не регламентируют, заменяя его показателем «содержание смол», либо нормируют очень широкий интервал значений содержания α -фракции. К тому же пониженный уровень веществ, нерастворимых в хинолине, понижает канцерогенную активность электродных пеков. По данным [5] генотоксичность вакуум-дистиллированных пеков, рассчитанная по сумме эквивалентов бензпирена, увеличивается с ростом содержания в них α -фракции (рис. 4). Примечательно, что до содержания α -фракции 31% генотоксичность электродного пека нарастает прямо пропорционально, выше 31% — по экспоненциальной зависимости.

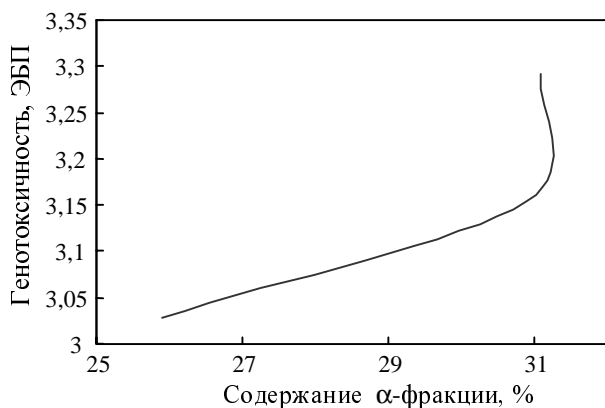


Рис. 4. Взаимосвязь содержания α -фракции в электродных пеках с их канцерогенной активностью

Существенные расхождения в зарубежных стандартах наблюдаются в нормировании α_1 -фракции или веществ, нерастворимых в хинолине, количество и состав которых оказывают очень большое влияние на потребительские свойства электродного пека. Содержание α_1 -фракции в пеке необходимо, прежде всего, для достижения высокого коксового остатка. Нефтяные пеки, из-за низкого содержания α_1 -фракции имеют коксовый остаток ниже, чем каменноугольные. Но увеличенный уровень содержания веществ, нерастворимых в хинолине, имеет и негативные последствия — повышение вязкости связующего и увеличение его расхода, так как α_1 -фракция, как типичная дисперсная фаза, требует дополнительного количества пека для собственного смачивания. Оптимальный уровень содержания веществ, нерастворимых в хинолине, трудно определить однозначно, поскольку известно, что влияние на свойства пека оказывает не столько абсолютное содержание α_1 -фракции, сколько степень ее конденсированности (по атомному соотношению C/H), размер частиц и степень их агломерации, а также соотношение компонент (первичной и вторичной).

Кроме того производители пека не способны регулировать количество α_1 -фракции, поскольку содержание ее первичной компоненты зависит только от состава угольной шихты и режимов ее коксования. Поэтому современные американские спецификации на электродный пек для анодных масс нормируют содержание α_1 -фракции до 17%. Столь высокий норматив вызван скорее высокой степенью пиролиза исходных смол, обусловленной жестким режимом коксования угольной шихты и состоянием печного фонда на американских коксохимических предприятиях, производящих пек, чем научно-обоснованными рекомендациями. Аналогичные европейские стандарты регламентируют умеренное содержание (4—8%) α_1 -фракции, также приспособившись к реальному качеству пека, производимого из малопиролизованных смол. На рис. 5 показано, что большая часть используемого в настоящее время электродного связующего содержит 6—8% α_1 -фракции. Как уже упоминалось выше, вследствие модернизации коксохимических производств в мире увеличивается доля выработки малопиролизованных смол, что в перспективе приведет к получению электродных пеков, содержащих преимущественно не более 5—6% α_1 -фракции.

Важнейший технологический показатель качества электродного связующего — вязкость, сильно зависит от его состава (содержания β -смол и α_1 -фракции), а

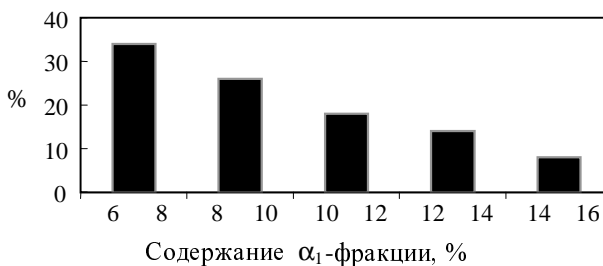


Рис. 5. Доля пеков с различным содержанием α_1 -фракции, используемых в производстве углеродной продукции в мире

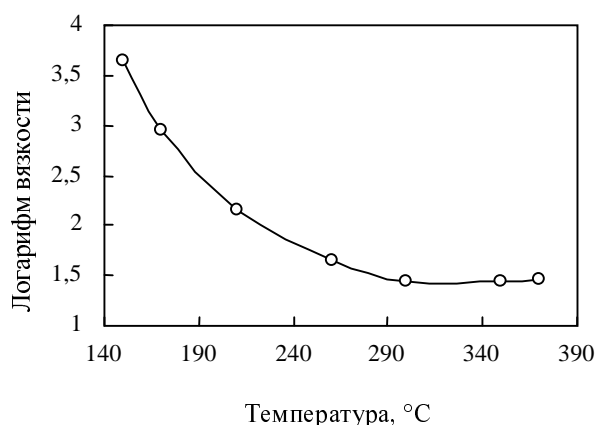


Рис. 6. Зависимость логарифма вязкости каменноугольного пека от температуры

значит и от способа получения пека. Вязкость каменноугольных пеков при нагревании уменьшается, достигая минимального значения только при температуре ~350 °C. Типичная кривая изменения вязкости пека от температуры представлена на рис. 6.

В зависимости от состава пека форма кривой и количественное значение минимума вязкости могут существенно изменяться. Поэтому, для оценки потребительских свойств электродного пека, важны не только абсолютные значения вязкости при той или иной температуре, но и крутизна кривой реологического состояния пека, по которой вязкость приближается к так называемому «ньютоновскому» течению и уже мало зависит от деформации сдвига. По этой причине, для объективной оценки измерение вязкости пека следует проводить, по крайней мере, при двух температурах, одна из которых должна быть приближена к температуре смешивания связующего с коксовым наполнителем. Представленный в табл. 3 приве-

денный коэффициент вязкости (ρ), рассчитанный при температурах 155 и 185 °C, судя по максимальной амплитуде колебания его значений, является наиболее чувствительным критерием в оценке реологических свойств пека.

Показатель качества пека «отгон до 270 и 360 °C», утилитарно воспринимаемый технологами как способ оценки выхода летучих продуктов в процессе карбонизации, на самом деле характеризует более сложную зависимость — силу межмолекулярного взаимодействия высоко- и низкомолекулярных углеводородов, образующих в пековой матрице эвтектические смеси (структуру «твердого раствора»). Только благодаря этим смесям углеводороды пека, имеющие температуру плавления выше температуры расплава, способны находиться в жидком состоянии. Количество и химический состав низкомолекулярной, «пластифицирующей» части диктуется условиями термодинамики жидкого состояния пека и потому «отгон до 270 и 360 °C» неоднозначно характеризует испаряемые продукты пека. Вероятно по этой причине в некоторых спецификациях этот показатель не регламентируется. Более объективную оценку низкомолекулярной части пека можно получить, анализируя вещества, нерастворимые в изооктане (содержание γ -фракции).

Говоря о свойствах и приоритетной технологии производства электродного пека для алюминиевой промышленности, не следует забывать о существовании других его потребителей, также предъявляющих специфические требования к его качеству. Наиболее существенные различия можно отметить в специфических требованиях к связующему для производства неграфитируемой (обожженные аноды, анодные массы и др.) и графитируемой углеродной продукции (электроды, конструкционные материалы и др.). Данные табл. 5 показывают, что при общей схожести требований к связующему коксопечевых композиций различного назначения, имеются принципиальные отличия, несовместимые в рамках единой технологии производства электродного пека.

Таблица 5

Специфические требования к электродному связующему

Стадия	Обожженные аноды и анодные массы	Графитированные электроды
Смешивание и формование	Хорошая смачиваемость и насыщаемость зерен наполнителей	Хорошая пластичность массы при прессовании и прочность «зеленых» заготовок после их охлаждения
Обжиг	Минимальное содержание летучих веществ и равномерность их выделения в процессе коксования	Высокий коксовый остаток и объемная плотность заготовок
Графитация	—	Хорошая графитируемость коксового остатка, низкое значение УЭС заготовок, высокая теплопроводность
Эксплуатация изделий	Низкие значения электрических характеристик, реакционной способности по отношению к воздуху и CO ₂ , высокая прочность изделий	Высокая термочувствительность при низких УЭС и реакционной способности, высокая механическая прочность
Потребление	Минимальное содержание мезофазы. Минимальный уровень летучих продуктов при обжиге. Минимальное содержание вторичной α_1 -фракции	Максимальное содержание мезофазы. Высокий коксовый остаток. Низкая вязкость при температуре смешивания. Минимальный уровень первичной α_1 -фракции
Основное требование	Низкий расход связующего и увеличение периода эксплуатации анода	Обеспечение снижения брака при производстве и эксплуатации электродов

Это, прежде всего, относится к содержанию мезофазных структур в пековой матрице. Если на современном этапе в связующем для анодных масс и обожженных анодов минимизируют содержание мезофазы в его составе, то для производства графитированных электродов ее присутствие в связующем является необходимым условием достижения низкого коэффициента термического расширения, снижения удельного электросопротивления и повышения их термостойкости [6].

Отечественный стандарт на электродный пек ГОСТ 10200-83 концептуально и методически был разработан в 60-е годы XX в. для сертификации среднетемпературного пека, хотя позднее в него были включены нормативы на пек с повышенной температурой размягчения (марки Б₁ и В) и некоторые модификации методов анализа. В сравнении с зарубежными, отечественный стандарт довольно консервативен и в существующем виде не отвечает нуждам потребителей электродного пека. Зачастую полученные от различных производителей образцы электродного пека, имеющие количественно идентичные показатели качества по ГОСТ 10200-83, различным образом проявляют себя в технологических испытаниях. Необходимость изменения ГОСТ 10200-83 назрела давно и признается всеми участниками рынка электродного связующего.

Однако в России сейчас сложилась неопределенность юридических полномочий госстандартов. С одной стороны, они утратили статус монодирективного документа, с другой — госстандарты никто не отменял. В результате потребители при заключении договоров на поставку электродного пека, включая в спецификации качества нестандартизованные показатели (такие как вязкость, коксовый остаток и др.), одновременно требуют неукоснительного соблюдения нормативов ГОСТ 10200-83, даже таких как «выход летучих веществ», потребительская ценность которых, как показал зарубежный опыт, малозначима.

Эта неопределенность является причиной трудно разрешимых арбитражных споров, необоснованных коммерческих дисконтов и других конфликтов. Кроме того, как показала практика последних лет, отсутствие реально действующего госстандарта негативно сказалось как на уровне технологической дисциплины у производителей электродного пека, так и на качестве продукции у его потребителей. Принимая во внимание, что в настоящее время в России электродный пек является предметом экспортно-импортных поставок, необходим новый отечественный стандарт, методическая база которого должна быть максимально согласована со стандартной международной системой (ISO),

тем более в преддверии вступления нашей страны в ВТО.

Таким образом, основной потребитель электродного связующего — алюминиевые заводы, в ближайшие годы планирующие повсеместный переход на использование электродного пека с температурой размягчения 85—90 °С и выше, ставят перед коксохимическими предприятиями дилемму — следовать примеру зарубежных компаний, производящих вакуум-дистиллированный пек (как поступают некоторые коксохимические предприятия Украины) или, используя многолетний отечественный опыт, производить электродные пеки посредством термоокисления. Авторская позиция заключается в приоритетном использовании низкотемпературной технологии термоокисления исходного сырья, позволяющей наряду с достижением требуемых потребительских характеристик электродного связующего, расширить масштабы его производства за счет привлечения альтернативного сырья. При этом радикальным средством стабилизации качества электродного пека и увеличения его выхода является создание централизованных установок его производства.

Для осуществления цивилизованной коммерческой деятельности отечественных предприятий на рынке электродного связующего необходим новый государственный стандарт, сопоставимый с международными спецификациями качества. Набор нормативов этого стандарта должен обеспечить объективную оценку качества каменноугольных пеков, полученных по различным технологиям. На концептуальном уровне предлагается проект нового стандарта, включающий сбалансированное содержание методов оценки коксообразующих и реологических свойств электродного пека. В отличие от ныне действующего, в новом стандарте может быть исключен показатель «выход летучих веществ», изменен лимитирующий интервал содержания веществ, нерастворимых в толуоле, для реальных видов углеродной продукции, введен ряд новых показателей, таких как «коксовый остаток», «вязкость при двух температурах», «отгон до 270 и 360 °С».

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоров О.Ф. Кокс и химия, 2002, № 9, с. 35—43.
2. Сидоров О.Ф. Там же, 2004, № 6, с. 24—31.
3. Tanaka A., Abe T., Mondori J. e. a. Carbon, 2001, v. 39, p. 1567—1573.
4. Perruchoud R.C., Meier M.W., Fischer W. Light metals, 2003, с. 20.
5. Vina J.A., Garcia R., Moinelo S.R. Determination of PAN by Binder Pitches and Soderberg Pastes. Carbon-2003.
6. Селезнев А.Н., Цесляр Р. и др. Кокс и химия, 2002, № 12, с. 14—20.