

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 10

ОКТЯБРЬ — 1976 г.

ТОМ XLV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.26—162; 662.749

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАФИТИРУЮЩИХСЯ КОКСОВ

Б. Н. Смирнов, Л. С. Тян, А. С. Фиалков, Т. Ю. Галкин, Г. С. Галеев

Статья посвящена обзору работ по механизму низкотемпературной карбонизации, определяющему основные структурные особенности углеродных материалов. Особое внимание уделено рассмотрению мезофазного превращения как основного фактора, ответственного за формирование структур графитирующихся коксов. Приведено описание структурных особенностей различных видов коксов, формирование которых проходит через стадию мезофазного превращения.

Библиография — 53 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1731
II. Мезофазное превращение — основная стадия формирования структуры коксов	1732
III. Факторы, влияющие на мезофазное превращение и структуру кокса	1437
IV. Структурные особенности различных видов кокса	1744

I. ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства углеграфитовых материалов обеспечили им широкое применение в различных областях новой техники. Разработка технологий их производства вызвала необходимость в решении ряда сложных проблем, связанных с получением материалов с заданными свойствами. Основным сырьем в технологии углеграфитовых материалов являются нефтяные, пековые и сланцевые коксы, в процессе термообработки при 2300° С и выше превращающиеся в графит. Сырьем для получения таких коксов служат тяжелые углеводородные остатки переработки нефти, каменного угля и горючих сланцев.

С помощью световой микроскопии в поляризованном свете было установлено, что указанные коксы имеют сложную и разнообразную структуру, однако механизм ее формирования долгое время оставался неизвестным. Наиболее реальным было предположение¹ о взаимосвязи структуры коксов со сложным химическим составом коксующегося сырья, причем формирование определенных областей микроструктуры считалось генетически связанным с определенной групповой составляющей сырья.

Представления о механизме формирования структуры коксов, развитые главным образом на основе химических методов исследования, в наиболее полном виде изложены в монографиях Красюкова и Онусайтиса^{1, 2}. Недостаточность этих представлений стала очевидной после того, как Брукс и Тейлор^{3, 4}, а позже и ряд других авторов^{5, 6}, используя микроскопию в поляризованном свете, провели исследования продуктов низкотемпературной карбонизации веществ, из которых получаются графитирующиеся коксы. Еще раньше было обнаружено, что в графитирующихся коксах, полученных при 450° С, уже имеется текстурированная слоистая структура^{7, 8}. Было также твердо установлено, что графитирующиеся коксы могут быть получены только из тех веществ, которые плавятся при 350—500° С^{9, 10}; характерным признаком низкотемпературных коксов, позволяющим однозначно судить об их способности к графитации, является наличие областей оптической анизотропии¹¹. Однако самым важным этапом в понимании механизма формирования структуры графитирующихся коксов явилось открытое Бруксом и Тейлором^{3, 4} так называемое мезофазное превращение.

II. МЕЗОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ — ОСНОВНАЯ СТАДИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КОКСОВ

1. Общее описание явления

Формирование структуры всех графитирующихся коксов осуществляется через мезофазное превращение. Это превращение протекает в интервале температуры 390—520° и представляет собой фазовый переход в жидком состоянии, в процессе которого большие полимеризованные ароматические молекулы изотропной пековой массы располагаются параллельно и образуют анизотропные жидкые кристаллы мезофазы⁴. Интервал температур мезофазного превращения несколько изменяется для различных веществ, а ширина этого интервала существенно зависит от ряда факторов, которые будут рассмотрены ниже.

Жидкие кристаллы мезофазы возникают в изотропной жидкой пековой массе при повышении температуры до 390—400° в виде обнаруженных на ультратонких срезах с помощью электронного микроскопа частиц размером ~0,1 мкм, однако у авторов⁴ не вызывает сомнения существование на этой стадии сфер еще меньшего размера. С увеличением температуры и времени выдержки происходит рост сфер, и соотношение между пеком и мезофазой изменяется в пользу последней. До тех пор, пока соотношение между фазами в определенных объемах не превышает 1:1, рост сфер осуществляется за счет окружающего пека; их форма остается строго сферической, а диаметр может достигать десятков микрон. При большом содержании мезофазы начинается коалесценция отдельных сфер с образованием более крупных частиц различной формы (рис. 1). К моменту полного превращения пека в мезофазу в результате множественной коалесценции сфер образуется сложная структура, названная Бруксом и Тейлором⁴ мозаичной, хотя на самом деле она и не состоит из резко ограниченных участков.

Структура мезофазных сфер в момент их возникновения и первоначального роста исследовалась с помощью микроскопии в поляризованном свете^{3, 4, 12}, дифракции электронов⁴ и рентгенографически¹³.

Было установлено, что мезофазные сферы являются оптически односными положительными жидкими кристаллами с прямым погасанием, принадлежащими к гексагональной системе. Плоские ароматические слои выстраиваются перпендикулярно одному диаметру сферы, а на

краях сферы изгибаются так, что становятся перпендикулярными к ее поверхности (рис. 2). Расстояние между слоями составляет 3,43—3,49 Å. То, что плоские молекулы, образующие сферу, выстроены вблизи поверхности радиально, способствует начальной коалесценции сфер. В результате коалесценции образуются мезофазные области с более сложной структурой, чем исходные сферы.

Коксующийся материал в момент полного превращения пека в коалесцированную мезофазу представляет собой очень вязкую жидкость. При

несколько большей температуре мезофаза вспучивается под действием выделяющихся газов и превращается в твердый полуокс. При вспучивании происходит сильная деформация мезофазы, и формирующаяся в



Рис. 1

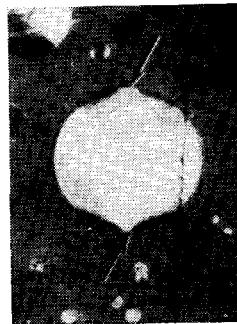


Рис. 2



Рис. 1. Частицы мезофазы в каменноугольном пеке. Наряду с отдельными сферами наблюдаются коалесцированные образования. Поляризованный свет, $\times 500$

Рис. 2. Сфера, в которой ламелярные слои расположены перпендикулярно поверхности шлифа, проходящей через центр сферы. Отметки «полюс» относятся к концам главной оси симметрии сферы. Поляризованный свет ³

это время микроструктура почти не изменяется при последующей термообработке и превращении в кокс.

Различные варианты коалесценции мезофазных сфер и образующиеся в результате этого структуры, а также структуры, возникающие при деформации коалесцированной мезофазы, детально изучены в работах ^{12, 14, 15}. Связь микроструктуры коксов со структурой коалесцированной мезофазы и ее деформацией описана в ¹⁶. Высокая вязкость мезофазы и недостаточное время пребывания ее в расплавленном состоянии приводят к тому, что при коалесценции двух и более сфер не успевает произойти выравнивание их слоев с образованием простой слоистой структуры. Кроме того, структурный результат коалесценции зависит от взаимной ориентации *C*-осей коалесцирующих сфер ¹². Указанные обстоятельства при множественной коалесценции сфер приводят к формированию сложной структуры коалесцированной мезофазы, включающей линейные дефекты упаковки плоских слоев, прерывности и сильные изгибы. Глубокая деформация мезофазы при вспучивании увеличивает на несколько порядков число дефектных структур ¹². Линейные дефекты являются предпочтительным местом возникновения усадочных трещин при последующей термообработке ¹⁵.

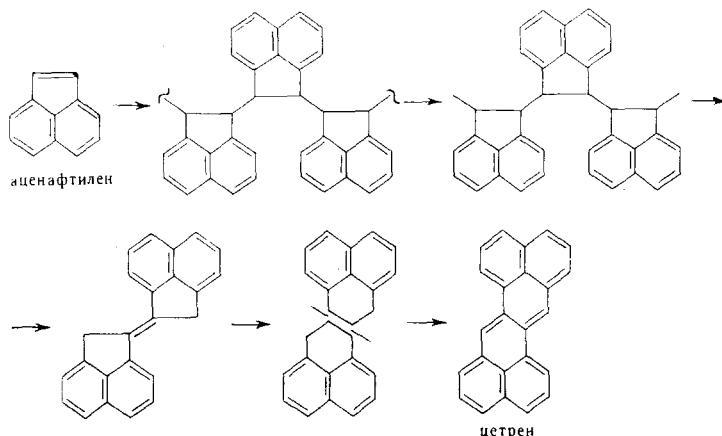
2. Химизм процессов карбонизации

Химический состав изотропного пека, в котором образуются и растут сферы мезофазы, является очень сложным. В общих чертах химия процессов, происходящих при коксованиях в интервале температур 380—460°, описывается как последовательность реакций термической дегидрополиконденсации. Детальные исследования этих процессов встречают значительные трудности, связанные со сложностью химического состава коксующегося сырья и с вторичными взаимодействиями — рекомбинацией радикалов, взаимным влиянием и взаимодействием различных углеводородов с разной активностью, поликонденсационными процессами.

В работах^{1, 3} о механизме реакций коксования судили по результатам детального анализа летучих и простых измерений некоторых свойств конденсированной фазы, таких, как плотность, отношение С/Н, групповой состав и т. д. В последние годы были предприняты интенсивные исследования промежуточных стадий процесса карбонизации с привлечением методов ЭПР, УФ- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, ЯМР. В сочетании со специальными методическими приемами удалось получить некоторые данные о механизме реакций, протекающих в конденсированной фазе.

Некоторые принципиально важные данные были получены при изучении процесса карбонизации индивидуальных углеводородов, в том числе образующих графитирующуюся кокс, таких, как аценафтилен, антрацен, фенантрен, нафтацен, дibenзантрен и др.¹⁷⁻²⁰. Наиболее изученным является аценафтилен. Карбонизация аценафтилена первоначально осуществляется через низкотемпературную полимеризацию с последующей термической деполимеризацией при температуре выше 350°, приводящей к образованию фрагментов, которые реагируют с образованием более крупных конденсированных ароматических молекул²⁰. Мезофазное превращение при карбонизации аценафтилена начинается при 405°.

Руланд¹⁷ рентгенографическими исследованиями установил, что образование углерода при карбонизации аценафтилена происходит через образование цетрена с последующей конденсацией цетреновых элементов в протяженные поликлинические ароматические системы. Эта перестройка сопровождается разрывом углерод-углеродных связей в пятичленном кольце и образованием на промежуточной стадии перинафтилового радикала по схеме:



Зингер и Льюис^{18, 19} провели исследование процесса карбонизации аценафтилена и других ароматических углеводородов методом ЭПР для идентификации возникающих промежуточных радикалов и уточнения механизма химических реакций, протекающих на разных стадиях процесса. Обычно наблюдаемые спектры ЭПР полукоксов представляют собой синглетную линию без сверхтонкого разрешения, ширина и интенсивность которой зависят от температуры обработки. Такие спектры не позволяют получить информацию относительно свободнорадикальных структур, существовавших в карбонизованной системе. Для преодоления этого затруднения авторы^{17, 18} проводили карбонизацию в среде инертного растворителя — *m*-пентафенила. Растворение уменьшало вероятность конденсации свободных радикалов и тем самым делало возможным их обнаружение и идентификацию с помощью ЭПР.

Установлено¹⁷, что карбонизация аценафтилена осуществляется по схеме, описанной Руландом, с образованием на промежуточной стадии перинафтенилового или диметилперинафтенилового радикала¹⁷.

На основании результатов исследования шести разных соединений сделан вывод, что промежуточными продуктами процесса образования крупных конденсированных молекул являются свободные радикалы, возникающие в результате термической диссоциации связи в наиболее активном месте молекулы. Эти ароматические свободные радикалы в зависимости от их активности могут или конденсироваться с потерей водорода в крупные ароматические фрагменты, или претерпевать внутреннюю перестройку. Если промежуточные свободнорадикальные продукты имеют плоскую конфигурацию, то карбонизация соединения проходит через мезофазное превращение, а при высокотемпературной обработке получается упорядоченный графит; если же образуются неплоские радикалы, то образования мезофазы не наблюдается и последующая графитация протекает плохо.

Эванс и Мерш²⁰ масс-спектрометрическими исследованиями обнаружили, что в продуктах карбонизации при температуре 405—500° (область мезофазного превращения) основным компонентом является декацикллен, а при более высокой температуре начинают преобладать молекулы с конфигурацией цетрена. Молекулы обоих типов являются плоскими (в молекуле декациклена аценафтиленовые звенья наклонены под углом 3° к плоскости), и их дальнейшая конденсация приводит к образованию больших плоских структур, способных выстраиваться в виде жидких кристаллов мезофазы.

Механизм карбонизации антрацена, фенантрена и нафтацена более простой и состоит в образовании димеров и тримеров, которые из-за своей конфигурации могут создавать большие плоские структуры, обеспечивающие получение упорядоченного графита.

Весьма интересные результаты были получены при изучении продуктов карбонизации аценафтилена при 625°, т. е. после завершения мезофазного превращения²⁰. Для спектрометрических исследований этого высокомолекулярного нелетучего соединения его подвергали гидрогенолизу атомарным водородом. Обработанный таким образом материал давал масс-спектр, в котором присутствовали соответственно их распространенности пики аценафтилена, цетрена, декациклена, аценафтина и цетреновых димеров. Эти результаты указывают на то, что карбонизация аценафтилена во всей области мезофазного превращения осуществляется через одинаковые реакции конденсации.

Данные масс-спектрометрии и элементного анализа показали незначительное различие между составами мезофазы и изотропного материала, из которого она возникает. На основании полученных данных

авторы²⁰ пришли к выводу, что образование мезофазы состоит в упорядочении молекул изотропной фазы, а не в образовании других химических структур.

При коксованиях углеводородного сырья сложного состава — пеков и смол, из которых получают коксы для промышленного использования, химия процессов осложнена упомянутыми выше факторами, однако в области мезофазного превращения принципиальный характер химических реакций и физико-химических процессов тот же, что и при карбонизации индивидуальных углеводородов.

К началу мезофазного превращения присутствующие в пеках вещества в основном представляют собой полиядерные углеводороды и некоторые азот- и кислородсодержащие соединения. Спектр ПМР растворимых фракций, из которых образуется мезофаза, указывает, что свыше 90% протонов связаны с ароматическими кольцами^{14, 18}. Средняя молекулярная масса этих фракций составляет 390—450; сильное поглощение в УФ-спектре наблюдается в интервале между 370 и 450 мкм.

Эти соединения в условиях карбонизации разлагаются по радикальному механизму с незначительным выделением водорода и последующим образованием более сложных компланарных областей.

Данные элементарного анализа частично карбонизованного пека ($C_{100}H_{53}O$) мало отличаются от данных анализа нерастворимого мезофазного остатка ($C_{100}H_{49}O_{1,4}$), однако средние молекулярные массы их существенно отличаются, составляя соответственно 790 и 1700^{4, 5}.

Игнатович⁵ считает нерастворимость мезофазы и большую плотность ее по сравнению с пеком (1,48 и 1,25 г/см³ соответственно) прямым следствием того, что мезофаза состоит из более глубоко поликонденсированных молекул.

Хонда и сотр.¹² с помощью рентгеноструктурного анализа и измерения ряда физических свойств образцов пека в зависимости от температуры и времени карбонизации определили, что энергия активации процессов, происходящих в интервале мезофазного превращения, равна 35—45 ккал/моль. По мнению авторов, рост сферических частиц мезофазы обусловлен перестройкой связей С—С и испарением низкомолекулярных веществ. К аналогичным результатам пришли Магарил, Аксенова и др.^{21, 22}. Авторы²¹ с помощью ИКС, ЭПР, элементарного анализа, измерения молекулярных весов и плотности исследовали промежуточные продукты карбонизации нефтяных смол и асфальтенов при температурах 350, 390 и 410° в растворе трансформаторного масла. Молекулярная масса асфальтенов (фракция, растворимая в бензоле), определенная криоскопически в нафталине, составляла 940; карбенов (фракция, выделяющаяся из кокса экстракцией сероуглеродом после удаления веществ, растворимых в бензоле), определенная осмометрически в сероуглероде, — 135 600, 122 100, 117 000 соответственно для температур 360, 390 и 410°. Из рассмотрения данных ЭПР и ИКС авторы сделали вывод, что асфальтены, карбены и карбоиды близки по природе. Принципиальным отличием карбенов от асфальтенов является только значительно большая (на два порядка) величина средней молекулярной массы, а карбоидов от карбенов — их нерастворимость. Нерастворимость карбоидов может быть обусловлена, по мнению авторов, тем, что они являются еще более высокомолекулярным продуктом, чем карбены, или (что представляется значительно более вероятным) тем, что карбоиды являются сшитым трехмерным полимером. Следует отметить, что в данной работе приведены почти на два порядка более высокие значения

молекулярных масс веществ, растворимых в сероуглероде, чем в работах^{3-5, 13}.

Образование кокса при термическом разложении асфальтенов представляют²² как цепной процесс, приводящий одновременно к образованию относительно легких продуктов, карбенов и карбоидов. Полученная из экспериментальных данных энергия активации процесса составляет 58—60 ккал/моль, что соответствует значению энергии разрыва слабейшей связи С—С в молекуле асфальтена.

Мезофазное превращение занимает обычно интервал температуры от 400 до 500°. К выводу о том, что во всем этом интервале имеют место одинаковые реакции, пришли Эванс и Мерш²⁰ на основании данных масс-спектрометрии, Игнатович и сотр.⁵ на основании данных о постоянстве плотности мезофазы и сосуществовавшего с ней пека, Хюттингер⁶ на основании постоянства отношения Н/С мезофазы, Магарил и Аксенова²² на основании постоянства выхода кокса на превращенные асфальтены и константы скорости реакции.

К аналогичному выводу пришли Фиалков и сотр.^{13, 24} и Тян²⁵. Методами ЭПР и микроскопии было установлено, что в интервале 400—450°, т. е. с момента зарождения сферолитов и до полного перехода пека в мезофазу, концентрация свободных радикалов, ширина линии между максимумами производной кривой ЭПР поглощения и времена спин-решеточной релаксации сохраняются неизменными, в то время как при температуре ниже и выше границ этого интервала указанные характеристики существенно изменяются. Авторы приходят к выводу, что внутримолекулярная структура мезофазы, ответственная за развитие сигнала ЭПР, не изменяется в интервале 400—450°, а образование мезофазы обусловлено увеличением размеров углеродных сеток в результате термодеструкции и образования новых С—С-связей.

Таким образом, из данных всесторонних исследований процессов низкотемпературной карбонизации отдельных углеводородов и их сложных смесей (пеков и смол) можно считать установленным, что мезофазное превращение представляет собой процесс упорядочения больших плоских ароматических молекул с образованием жидких кристаллов нематического типа, сопровождающийся дальнейшей конденсацией с небольшими потерями водорода. В результате этого мезофаза становится нерастворимой. Молекулы — жидкие кристаллы, образуются в результате реакций, включающих термическую диссоциацию связей в наиболее активном месте молекул и конденсацию возникающих свободных радикалов в большую плоскую ароматическую структуру.

III. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА МЕЗОФАЗНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И СТРУКТУРУ КОКСА

Структура кокса целиком определяется процессами зарождения, роста и коалесценции мезофазных сфер и последующей деформацией коалесцированной мезофазы при вспучивании. Поэтому изучение факторов, влияющих на указанные процессы, и механизма, по которому осуществляется это влияние, имеет огромное значение для решения проблемы регулирования структуры коксов.

1. Режим коксования

Основными факторами, влияющими на процесс зарождения и роста сфер, являются температура и время^{3-6, 13, 16}. Имеется предельная температура, ниже которой сферы не зарождаются даже при очень боль-

ших выдержках. С увеличением времени изотермической выдержки большее количество пека переходит в мезофазу, однако возрастание со временем является асимптотическим. При более высокой температуре требуется значительно меньше времени для достижения определенной степени превращения, а предельная степень превращения определяется только температурой. Хонда и др.¹³ показали, что по влиянию на степень превращения и свойства мезофазы температура и время являются адекватными параметрами процесса в интервале 390—430°.

Температурно-временные параметры могут эффективно использоваться для регулирования структуры и свойств коксов. Изотермическая выдержка в температурной области мезофазного превращения приводит к формированию кокса с более упорядоченной структурой²³. Одновременно с этим существенно (на 5—8%) увеличивается выход кокса^{23, 26}.

Увеличение скорости коксования не оказывает влияния на температуру начала образования мезофазы, но существенно сдвигает в сторону более высоких температур момент окончания превращения, расширяя тем самым температурный диапазон превращения. По данным⁵, изменение скорости термообработки каменноугольного пека от 0,5 до 3 град/мин приводит к повышению температуры окончания мезофазного превращения на 55°. При большей скорости карбонизации образуются более мелкие сферы и кокс с мозаичной структурой. Эти изменения структуры связаны с тем, что при смещении интервала превращения в сторону более высоких температур увеличивается скорость образования зародышей мезофазы, а растущие сферы не успевают полностью коалесцировать.

2. Состав коксующегося сырья

При рассмотрении влияния состава сырья на структуру получающихся коксов следует учитывать два аспекта — генетическую связь формирующейся структуры с составом сырья^{1, 27} и взаимное влияние компонентов при коксовании^{1, 20, 28}. Роль нерастворимых фракций, присутствующих в сырье, будет отмечена ниже. Предположение о том, что за формирование определенного вида структуры кокса ответственны определенные составляющие сырья^{1, 27}, следует считать преувеличенным. Скорее всего в формировании структуры оказывается взаимное влияние компонентов.

В масс-спектрометрических исследованиях карбонизации смесей индивидуальных ароматических углеводородов не только не было обнаружено межмолекулярных реакций, но даже наблюдалось уменьшение степени пиролиза индивидуальных компонентов²⁰. По мнению авторов, последний эффект может быть результатом ослабления реакций конденсации за счет взаимного разбавления смеси компонентами.

Левинтер и др.²⁸ обнаружили уменьшение выхода кокса при совместном коксовании асфальтенов и масел по сравнению с коксованием одних асфальтенов. В результате взаимного влияния компонентов такая смесь ведет себя при коксовании, как один групповой компонент с промежуточными свойствами. Графитируемость кокса из одних асфальтенов хуже, чем из смеси. Авторы²⁸ пришли к выводу (аналогичному¹⁹) о том, что разбавление асфальтенов маслами уменьшает скорость образования и роста «кристаллитов» кокса, что способствует упорядочению его структуры.

Исследуя кинетику коксообразования, авторы²⁹ также делают вывод о связи различий в кинетике и количестве образующегося кокса с различиями в свойствах растворителей использовавшихся при коксова-

нии асфальтенов. Добавление к плохому растворителю асфальтенов хорошего растворителя снижает выход кокса, а при разложении асфальтенов в хорошем растворителе коксообразование начинается только после достижения некоторой пороговой концентрации. Последнее объясняется авторами сольватацией асфальтенов, препятствующей их конденсации и началу коксообразования.

Важную роль в процессе коксования играет присутствие в сырье некоторых химических элементов и особенно кислорода, серы, азота. В пеке они чаще всего входят в состав гетероциклических соединений. В процессе пиролиза атомы перечисленных элементов, с одной стороны, способствуют дегидроконденсации, сопровождающейся образованием частично стабильных полупродуктов, а с другой стороны — образованию перекрестных связей^{30, 31}. Возникновение таких связей на ранних стадиях ароматической конденсации приводит к образованию жесткого углерода, имеющего крайне неупорядоченную структуру. Образование поперечных связей и трехмерной сетки на более поздних стадиях вызывает формирование высококонденсированной ароматической системы. В случае присутствия в сырье атомов галогенов (Cl, Br) снижается термическая стабильность соединений, так как энергия связей C—Cl и C—Br меньше, чем C—C и C—H. Благодаря высокому сродству к водороду F и Cl действуют как дегидрогенирующие добавки³⁰.

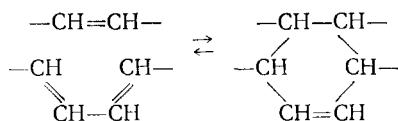
Лучше всего изучено влияние на процесс мезофазного превращения кислорода и серы. Игнатович⁵, а также Тян²⁵ установили, что наличие в сырье более 7% кислорода приводит к полному подавлению мезофазного превращения и получению неграфитирующегося кокса. При содержании кислорода менее 5% структура мало отличается от структуры обычного графитирующегося кокса. Кислород значительно сужает температурный интервал мезофазного превращения за счет снижения температуры его окончания. При содержании кислорода 5—7% получается кокс с мелкой псевдоизотропной структурой. Сера оказывает аналогичное влияние на мезофазное превращение³¹. Наличие небольшого количества серы не вызывает заметных изменений в свойствах мезофазы, но когда ее содержание превышает некоторую предельную концентрацию, например 5% для ПВХ пека, текучесть мезофазы и температура, определяющая предел ее пластического состояния, резко падают. При содержании серы от 5 до 8% образуются мелкие сферы и формируется двухфазная структура. Наличие более 8% серы приводит к образованию изотропной структуры.

Киплинг³² объясняет воздействие серы прохождением реакций образования перекрестных связей на ранних стадиях пиролиза. Высказывается возможность каталитического действия серы. Предполагается, что основная функция серы сводится к увеличению степени ненасыщенности молекул исходного сырья:

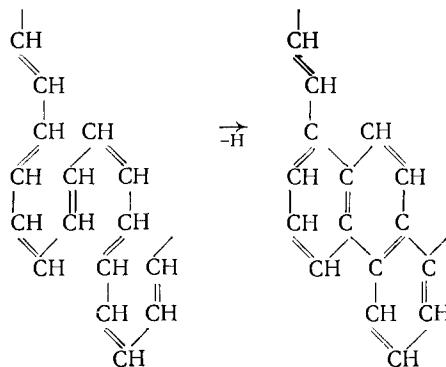


Образующиеся полиены подвергаются действию конденсационных реакций Дильса — Альдера, которые могут сопровождаться дегидрированием:

а) межмолекулярная конденсация

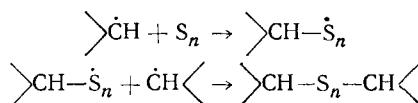


б) внутримолекулярная конденсация



При достаточно высокой температуре можно ожидать, что ароматизация протекает с элиминированием углеводородов и водорода, который связывается серой в сероводород.

В результате реакции серы со свободными радикалами, образующимися в процессе пиролиза, происходит включение некоторого ее количества в формирующуюся структуру:



Образующийся радикал, являясь сравнительно долгоживущим, может реагировать с другими углеводородными радикалами с образованием перекрестных связей, которые будут препятствовать взаимной ориентации молекул.

Отмечается¹⁵, что несмотря на многообразие и сложность пиролитических реакций, они могут быть охарактеризованы структурой, образующейся в результате коалесценции сфер мезофазы. Путем микроструктурных исследований полукоксов из сырья с различным содержанием гетероатомов обнаружено измельчение сфер мезофазы при повышенном содержании серы. Этот факт объясняется увеличением вязкости мезофазы вследствие прохождения реакций образования перекрестных связей на ранних стадиях пиролиза. Влияние возрастающей вязкости отмечается также в³¹; увеличение вязкости усложняет процесс переориентации молекул, происходящий на жидкостной стадии.

3. Влияние добавок

Влияние различных добавок на процесс коксования исследовалось во многих работах. Все применяемые добавки по характеру воздействия можно разделить на химически активные, катализитические и пластифицирующие³².

Наиболее распространенный метод воздействия на свойства коксующегося сырья — его окисление кислородом воздуха или различными химическими реагентами. При продувании кислорода в первую очередь обычно образуются перекиси, превращающиеся при дальнейшем разложении в стабильные соединения. В результате разложения перекисей возможно образование перекрестных связей, ведущее к формированию структуры.

жесткого углерода³⁰. Роль кислорода, по-видимому, сводится к инициированию процессов конденсации и полимеризации многокомпонентных ароматических соединений, находящихся в пеке, за счет образования свободных радикалов в процессе окислительного дегидрирования. Радикалы могут образовывать соединения перекисного характера, которые инициируют дальнейший процесс, а также взаимодействовать друг с другом, образуя молекулы, способные к дальнейшему росту³².

С целью инициирования окислительных реакций широко используются различные вещества. Известными катализаторами являются соли металлов переменной валентности. Механизм их действия подробно изучен³³⁻³⁶. В процессе реакции происходит изменение валентности металла и образование свободных радикалов — вероятно, в результате непосредственного участия катализатора в реакции между кислородом и углеводородом. Роль катализатора сводится к инициированию реакции окисления в начальный период ее развития, что обеспечивает высокую скорость зарождения цепи. Однако Денисов³⁵ предположил участие катализатора и в процессах роста цепи, считая, что катализ происходит на протяжении реакции не по одному механизму, а имеется последовательность макроскопических стадий. В качестве инициаторов часто используются перекисные и азосоединения. Применяется газовое инициирование, которое дает наибольший эффект при использовании двуокиси азота.

Кроме продувания воздуха применяется значительное количество различных окислительных добавок; влияние любой из них объясняется воздействием на процессы дегидрирования и поликонденсации. Сера является агентом, наиболее близким по своему действию к кислороду. В работе³⁰ предлагается механизм ее взаимодействия с чистыми углеводородами. При добавлении серы снижается температура дегидрогенизации и, кроме того, сульфирование ведет к ароматизации. Освобождающийся водород связывается в H_2S . Киплинг с сотр.³¹ подробно рассматривают механизм каталитического действия серы, присутствующей в исходном материале. При введении серы на более поздних стадиях пиролиза роль ее объясняется содействием прохождению дегидрогенизации и ароматизации. На практике при совместной обработке пека серой и воздухом происходит ускорение процесса карбонизации. В ряде работ^{30, 32, 37} рассматривается влияние хлористого алюминия. Каталитическое действие его основано, вероятно, на образовании промежуточных комплексных соединений катализатора с компонентами реакции.

Авторы³⁰, исследуя влияние безводного $AlCl_3$ на пиролиз различных пеков, делают вывод, что небольшие количества катализатора (0,1—0,5%) вызывают значительные изменения при увеличении электронной плотности на ароматических ядрах, например при наличии фенольных групп. Такие соединения всегда присутствуют в пеках. Было отмечено положительное влияние введения нитрогруппы (NH_2)^{38, 39}, способствующего окислительной дегидрогенизации пека. Такая обработка пека целесообразна в связи с высокой реакционной способностью нитрогруппы в реакциях дегидрирования и инициирующим действием на процессы окисления углеводородов³².

В работе³⁷ рассматривалось влияние на коксование нефтяных остатков борной кислоты и сернокислого аммония. Предполагается, что при 140 и 330° эти вещества диссоциируют и способствуют протеканию реакций окислительной конденсации сравнительно низкомолекулярных углеводородов.

Следует отметить также влияние металлов на коксообразование при катализитическом крекинге. Авторы⁴⁰ делают вывод, что влияние металла

на коксообразование зависит от его дегидрирующей способности. Сильно дегидрирующие металлы (Ni, Cu, Co) даже при ничтожном их содержании приводят к резкому увеличению коксообразования.

Демидова³² рассмотрела влияние различных типов добавок — как химически активных (нитраты Al, Bi, K), так и катализитических (мелкодисперсный порошок никеля) непосредственно на мезофазное превращение. Добавки нитратов Al, Bi, K увеличивают коксующуюся способность за счет конденсационных процессов, выражющихся в преимущественном росте содержания карбоидов. Добавка мелкодисперсного никеля увеличивает коксообразование за счет интенсификации процессов дегидрирования низкомолекулярных соединений пека в интервале 200—300°.

Данные ЭПР и дифференциального термического анализа (ДТА) показали, что процессы термодесструкции и образования полимерной структуры полуоккса в модифицированных пеках протекают при более низкой температуре. Автор³² предполагает, что формирование структуры полуоккса у модифицированного пека завершается на более ранней стадии, чем у исходного, в результате инициирования процессов дегидрополиконденсации преимущественно твердыми окислами из разложившихся нитратов металлов. Введение конденсирующих и катализитических дегидрирующих добавок способствует также инициированию процесса образования сфер мезофазы при 410°. В присутствии добавок в основном образуются мелкие сферы. По мнению автора, образование сфер и ограничение их роста в пеках с добавками нитратов происходит или вследствие экранирования их поверхности твердой фазой добавки, или за счет множества центров кристаллизации, которыми могут быть мелкодисперсные окислы разложившихся нитратов.

Измельчение сфер в процессе окисления отмечалось также Авериной⁴¹, причем увеличению количества сферических частиц и уменьшению их преобладающих размеров способствовало повышение температуры и интенсивности окисления. Значительное увеличение количества зародившей мезофазных частиц в окисленном сырье наблюдалось при добавлении катализаторов, в частности закисного щавелевокислого железа. По мнению автора, наличие катализатора препятствует слиянию мезофазных частиц, что и приводит к формированию мелкозернистой структуры.

Влияние кислорода и серы сказывается также в увеличении вязкости в период мезофазного превращения^{15, 31}. Авторы³¹ считают, что увеличение вязкости, обусловленное возрастанием степени сшивания молекул, усложняет процесс переориентации молекул и формирования упорядоченной структуры.

4. Влияние дисперсных добавок; механические и другие воздействия

Влияние дисперсных добавок на процесс кристаллизации из расплава высокомолекулярных соединений общеизвестно и широко используется для модификации их структуры. Обычно эти добавки являются зародышемобразователями и находятся в центре растущих сферолитов⁴².

Брукс и Тейлор³ исследовали влияние различных дисперсных нерасторимых добавок на мезофазное превращение и структуру кокса. Оказалось, что любая твердая поверхность является предпочтительным местом образования мезофазы, однако в отличие от процесса кристаллизации полимеров дисперсные добавки остаются на поверхности и никогда не обнаруживаются внутри растущих мезофазных сфер (см. рис. 1). Это обстоятельство существенно ограничивает возможности ре-

гулирования структуры и усложняет процесс. В связи с этим влияние дисперсных частиц на структурообразование при карбонизации необходимо рассматривать не только с точки зрения образования зародышей, но и с учетом их поведения на поверхности раздела мезофазы и пека. Дисперсные частицы почти всегда присутствуют в сырьевых материалах, из которых получают кокс. Они существенно различаются по структуре и по-разному ведут себя в процессе коксования^{6, 7, 43, 44}.

Седиментация дисперсных составляющих пека при его коксованиях приводит к большим структурным неоднородностям по высоте коксового «пирога»^{6, 44–46}. В нижней его части наблюдаются в большом количестве точечные структуры, представляющие собой агрегаты дисперсных составляющих пека. Оставшиеся в пеке к моменту начала мезофазного превращения наиболее мелкие частицы распределены неравномерно. С появлением мезофазы они собираются на поверхности сфер и препятствуют их росту, лишая возможности коалесцировать (см. рис. 3)¹⁶. Пековая фаза при этом освобождается от дисперсных частиц, и вновь возникающие в ней сферы растут до значительно больших размеров за счет коалесценции. В результате при полном переходе пека в мезофазу из мелких сфер, блокированных дисперсными частицами, образуются мозаичные структуры, из крупных сфер — игольчатые, волокнистые, струйчатые, или ориентированные (различие между ними — только в терминологии).

Структура коксов, полученных из сырья, содержащего дисперсные частицы, весьма неоднородна. В тех случаях, когда требуется получить хорошо графитирующийся кокс с однородной игольчатой или слоистой структурой, стремится с помощью различных технологических приемов (фильтрации, центрифугирования и др.) освободить расплавленный пек от дисперсной составляющей^{47, 48}. Можно получить и однородную мозаичную структуру путем введения дисперсных добавок, образующих пространственную коагуляционную сетку по всему объему и препятствующих коалесценции сфер⁴⁹.

Компактная коагуляция в пековой фазе, свойственная обычно дисперсной составляющей пиролизных смол, приводит к образованию агрегатов в виде гранул размером от 0,5 до 5 мм и более, известных в литературе^{43, 46} как сферолитовые структуры. Частичная седиментация приводит к тому, что содержание сферолитовых структур увеличивается в донных частях коксового пирога. При достаточно высокой вязкости пековой фазы, например при коксовании окисленных остатков, сферолиты остаются распределенными в общей массе кокса⁴⁴. Дисперсные составляющие сырья, распределенные в общей массе кокса, оказывают наибольшее влияние на его свойства. Таким образом, дисперсные нерастворимые частицы играют очень важную роль в формировании структуры коксов и могут быть использованы для ее регулирования.

Кроме описанных выше факторов следует отметить влияние на структуру мезофазы механических воздействий и магнитного поля. Простое помешивание коксующегося материала на стадии мезофазного превращения способствует лучшей коалесценции сфер, а вращательное помешивание наряду с усилением коалесценции создает коаксиальную ориентацию ароматических слоев в коалесцированной мезофазе и приводит к получению текстурированного кокса^{3, 4}.

Наложение магнитного поля напряженностью 6,0 кГс в течение 1,5 часов в период мезофазного превращения вызывает ориентацию С-осей сфер параллельно друг другу и направлению магнитного поля. Автор⁵⁰ предполагает, что такая ориентация сфер вызвана силами, обусловленными воздействием магнитного поля на обладающие магнитной анизо-

тропией поликонденсированные ароматические молекулы в сферах. Ориентировано эти силы оценены в 1—3 дин/г на основании измерения магнитной восприимчивости. В результате коалесценции сфер образуется ориентированная мезофаза, однако наблюдаются дефекты укладки. По мнению автора, силы, вызванные магнитным полем, применяемым на стадии коалесценции, слишком малы для формирования бездефектной структуры.

Очень важную роль в формировании структуры кокса играет специфический вид механического воздействия на коалесцированную мезофазу газообразных продуктов коксования. Известно^{1, 51}, что в процессе коксования максимум скорости газовыделения наблюдается при температуре окончания мезофазного превращения. Поскольку мезофаза обладает значительно большей вязкостью, чем пековая фаза, она препятствует свободному газовыделению и вспучивается под давлением выделяющихся газов. При вспучивании объем коксующейся массы увеличивается в 4—9 раз¹ и очень быстро происходит ее затвердевание, механизм которого еще не изучен. После вспучивания коалесцированная мезофаза представляет собой пористое тело губчатого строения.

В процессе вспучивания мезофазная матрица подвергается растяжению, деформируется, и составляющие ее слоистые структуры ориентируются в направлении действия растягивающих напряжений. Наиболее сильно мезофаза деформируется в тех местах, которые стали межпоровыми стенками, и в меньшей степени — в местах соединения нескольких стенок. Слои мезофазы ориентируются вдоль стенок, образуя текстуру в пределах каждой из них. Момент окончания вспучивания и затвердевания мезофазы можно считать с морфологической точки зрения моментом окончания формирования структуры кокса. Процессы внутри- и межмолекулярной перестройки вещества, протекающие при дальнейшем повышении температуры, не оказывают заметного влияния на структуру.

Из рассмотренных выше факторов, влияющих на мезофазное превращение, наибольшее практическое использование нашли следующие: регулирование поведения дисперсных составляющих сырья, изотермическая выдержка в области температур мезофазного превращения, окисление сырья при температуре ниже начала мезофазного превращения. Первые два фактора обычно используются для получения анизотропных коксов с четко выраженной ориентированной слоистой структурой, обладающих хорошей графитируемостью, электропроводностью и реакционной способностью. С этой целью коксование сырья освобождается от твердых частиц при температуре ниже начала мезофазного перехода фильтрацией, центрифугированием или отстаиванием^{47, 48}. Окисление сырья используется для получения кокса с изотропными свойствами⁴¹.

IV. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОКСА

Основу структуры всех графитирующихся коксов составляют слоистые структурные элементы, сформированные на стадиях мезофазного превращения и последующей деформации при вспучивании мезофазы. В этом смысле структура каждого вида кокса может быть полностью описана размером и характером взаимного расположения этих структурных элементов⁴¹. Кроме того, различные промышленные виды кокса имеют структурные особенности, которые целиком определяются составом и свойствами сырья, из которого они получаются, и главным образом содержанием в нем нерастворимых веществ, реакционной способностью и степенью окисления^{1, 16, 41, 43, 45, 46}.

В литературе еще нет установившейся терминологии по структуре коксов. Связано это с тем, что исследования структуры коксов долгие годы проводились без понимания механизма ее формирования. Поэтому кажущееся многообразие структур не могло быть систематизировано, а каждый исследователь, обращая внимание на тот или иной аспект одной и той же слоистой структуры, характеризовал ее особым термином, исходя главным образом из морфологических соображений. Так появились для характеристики ориентированных слоями вдоль направления растяжения при вспучивании участков мезофазной структуры термины игольчатая^{47, 48}, волокнистая^{45, 52}, струйчатая^{41, 43} структуры. Большое внимание вопросам терминологии уделено в работе Авериной⁴¹. Критика некоторых морфологических терминов и связанных с ними ошибок дана в^{16, 46} и не входит в задачи настоящего обзора.

Для характеристики структуры коксов мы будем использовать следующие понятия.

Под структурой кокса понимается совокупность всех структурных элементов и их сочетаний, встречающихся в теле кокса. Структура может быть простой или сложной в зависимости от того, состоит она из одного или нескольких типов структурных элементов; однородной или неоднородной в зависимости от того, равномерно ли распределены структурные элементы в объеме, одинаковы их размеры и характер ориентации или нет. Когда в сложной структуре структурные элементы одного типа образуют скопления в виде гранул или других агрегатов, то объемы с однотипной структурой принято называть структурными составляющими. Наконец, под структурным элементом понимается морфологическая единица, имеющая оптически определимые границы, характеризующаяся определенной формой и внутренним строением.

Получение коксов с заданной структурой и свойствами путем активного вмешательства в процесс коксообразования еще не нашло широкого промышленного развития, поэтому промышленность выпускает ограниченный ассортимент коксов, структура и свойства которых целиком определяются типом сырья, используемого для коксования. Сырьем для получения графитирующихся коксов служат тяжелые остатки нефтепереработки и продукты переработки смол коксования каменных углей и горючих сланцев^{1, 44, 51}. Определяющее влияние на структуру кокса оказывает температурный режим получения сырья для коксования. В соответствии с этим все сырье может быть разделено на три типа⁴¹: низкотемпературное сырье — остатки крекинга, получающиеся при 500—600° С и практически не содержащие твердых частиц; среднетемпературное сырье — смолы пиролиза, получающиеся при 650—800° и содержащие различное количество твердых сферических частиц размером 0,5—4 мкм с радиально-лучистым внутренним строением; высокотемпературное сырье — смолы коксования, получающиеся при 800° и выше и содержащие твердые сажевые частицы размером меньше 0,1 мкм. Нерастворимые дисперсные составляющие сырья являются основной причиной формирования сложной и неоднородной структуры коксов^{16, 41—46}.

Некоторые характеристики различных типов сырья по данным^{1, 51} приведены в табл. 1.

Температура процессов, в которых получается сырье для коксования, определяет не только содержание в нем дисперсных составляющих и их строение^{41, 44}, но и реакционную способность и ряд других свойств¹, влияющих на поведение сырья при коксовании и на структуру получающегося кокса.

Рассмотрим структурные особенности наиболее распространенных промышленных видов кокса. Кокс нефтяной крекинговый электродный

ТАБЛИЦА 1

Характеристика различных видов сырья для коксования

Показатель	Крекинг-остаток	Смолы пиролиза		Пек каменно-угольный
		мягкого режима	жесткого режима	
Плотность, г/см^3	0,94	1,12	1,17	1,33
Температура размягчения «по кольцу и шару», $^{\circ}\text{C}$	жидкий	жидкий	жидкий	145
Групповой состав, % масла	74	82	66,5	28
Мальтены смолы	21	9,8	8,7	
Асфальтены	5	7,1	12,3	24
Карбоиды	0,3	1,0	12,5	48
Содержание серы, %	0,4	0,5	0,5	0,7
Коксовое число, %	9,0	18,1	30,4	74,0

(КНКЭ) получается коксование в кубах низкотемпературного сырья — нефтяных крекинг-остатков¹. Этот кокс имеет простую и наиболее однородную из всех других промышленных коксов структуру, состоящую только из слоистых структурных элементов, образующих участки параллельно ориентированной структуры в межпоровых стенках и участки



Рис. 3

Рис. 3. Кокс нефтяной крекинговый электродный. Беспорядочно ориентированная структура. Реплика $\times 5000$



Рис. 4

Рис. 4. Сферолитовая структурная составляющая кокса нефтяного пиролизного электродного. Реплика $\times 10000$

беспорядочно ориентированной структуры в местах соединения нескольких стенок (рис. 3). Формирование простой структуры обеспечивается отсутствием в коксующемся сырье дисперсных составляющих, а единственная неоднородность структуры — ориентационная неоднородность, неизбежная при коксование в объеме любого сырья, связана с неоднородной деформацией коалесцированной мезофазы при вспучивании.

Кокс нефтяной пиролизный получается коксованием в кубах среднетемпературного сырья — смол пиролиза⁴. В зависимости от температуры пиролиза различают смолы мягкого (650—700°) и жесткого (750—800°) режимов. Смола жесткого режима отличается значительно большим содержанием карбоидов. В пиролизных смолах карбоиды представляют собой твердые сферические частицы со специфическим радиально-лучистым строением (рис. 4), которые переходят в структуру кокса без изменения морфологии⁴³. Поэтому для всех пиролизных коксов характерна сложная структура, состоящая из двух типов структурных элементов — сферических с радиально-лучистым внутренним строением и слоистых, составляющих основу кокса. Поведение сферических частиц при коксовании смол мягкого или жесткого режимов пиролиза существенно различно, что и определяет различие в структуре и свойствах соответствующих коксов.

Кокс нефтяной пиролизный электродный (КНПЭ) получается из смол мягкого режима. При коксовании этих смол сферолиты коагулируют с образованием плотных агрегатов в виде гранул размером от долей миллиметра до 4—5 мм^{43, 46}. Эта агрегация происходит до начала мезофазного превращения, и поэтому существенного влияния на рост сфер мезофазы сферолиты сырья не оказывают. В результате агрегации сферолитовые структурные элементы образуют сферолитовую структурную составляющую КНПЭ, которая обычно располагается в основе кокса или в виде гранул в местах соединения нескольких межпоровых стенок. Основа кокса, образованная деформированной при вспучивании мезофазой, состоит главным образом из слоистой параллельно ориентированной структуры. Таким образом, структура КНПЭ может быть охарактеризована как сложная и неоднородная со сферолитовой и слоистой параллельно ориентированной структурными составляющими (рис. 5).

Кокс нефтяной пиролизный специальный (КНПС) получается из смол жесткого режима. Несмотря на значительно большее содержание в этих смолах сферолитов, при коксовании не происходит их коагуляции. Оставаясь равномерно распределенными в коксусем сырье, дисперсные сферолиты препятствуют росту и коалесценции сфер мезофазы. Это обстоятельство, а также дефекты укладки, вносимые сферолитами в структуру при деформации мезофазной матрицы в процессе вспучивания, исключают возможность формирования параллельно ориентированных структур. В связи с этим кокс КНПС имеет сложную относительно однородную структуру, представляющую собой матрицу из слоистых беспорядочно ориентированных структурных элементов, наполненную сферолитовыми структурными элементами. Такая структура называется⁴¹ вкрапленно-сферолитовой. Иногда сферические структурные элементы встречаются в виде скоплений, однако эти скопления не имеют четкой границы с остаточной матрицей. Причины различного поведения сферолитов при коксовании смол мягкого и жесткого режимов еще не выяснены. Предполагается⁴¹, что отсутствие коагуляции связано с меньшей реакционной способностью и большей вязкостью смол жесткого режима.

Кокс пековый электродный (КПЭ) получается из высокотемпературного сырья — каменноугольных пеков. Исходным сырьем является каменноугольная смола — побочный продукт коксования каменных углей, содержащий кроме различных углеводородов достаточно большое количество сажеобразных частиц, образующихся в коксовой печи из газообразных продуктов коксования на завершающей стадии процесса при температурах 900° и выше, а также мельчайшие твердые частички некоторых компонентов угля. Каменноугольная смола превращается в пек



Рис. 5



Рис. 7



Рис. 6

Рис. 5. Кокс нефтяной пиролизный электродный, $\times 70$

Рис. 6. Точечная структурная составляющая кокса пекового электродного. Реплика $\times 10\,000$

Рис. 7. Кокс пековый электродный, $\times 500$

путем окисления. Чаще всего окисление осуществляется продуванием смолы горячим воздухом при 250—300°. Цель окисления — дальнейшая конденсация и увеличение выхода кокса. КПЭ имеет сложную неоднородную структуру, формирование которой обусловлено главным образом поведением сажеобразных частиц сырья на стадии мезофазного превращения¹⁶. Частичная седиментация и агрегирование наиболее крупных частиц приводят к формированию так называемых точечных структурных составляющих (рис. 6). Наиболее мелкие из них остаются распределенными в пеке и в момент возникновения двух жидких фаз выделяются из пека на поверхность растущих сфер мезофазы, блокируя их рост и препятствуя взаимной ориентации и коалесценции. Распределенные частицы существенно увеличивают дефектность слоистой структурной составляющей пекового кокса (рис. 7).

В последние годы для производства углеграфитовых материалов все большее применение находят сланцевые коксы, получающиеся из тяжелых остатков переработки горючих сланцев. В зависимости от целевого назначения переработки (получение бензина, газообразных углеводородов и т. д.) и температуры процесса получающиеся остатки существенно различаются по составу и свойствам, что и определяет большое разнообразие структуры и свойств сланцевых коксов⁴³. Так, сланцевый кокс смол пиролиза сланцевого бензина имеет структуру, аналогичную структуре КНПЭ, а структура кокса из «газовой» смолы аналогична структуре КНКЭ.

В табл. 2 приведены некоторые свойства промышленных коксов по ГОСТ 3278-62, ГОСТ 3213-58 и данным^{1, 41, 45}. В конечном счете почти все свойства коксов определяются степенью развития структурной анизотропии, формирующейся на стадии мезофазного превращения, и структурными особенностями, связанными с дисперсными составляющими коксующегося сырья. В порядке возрастания анизотропии описанные выше коксы могут быть расположены следующим образом⁴¹: КПЭ, КНПС, КНПЭ, КНКЭ. Со структурной анизотропией непосредственно связана плотность коксов: чем меньше развита анизотропия, тем ниже плотность (табл. 2).

Уменьшение анизотропии коксов является результатом измельчения мезофазных сфер при коксации — либо вследствие окисления коксующего сырья (КПЭ), либо под действием дисперсных составляющих (КПЭ, КНПС, КНПЭ). Последние оказывают наиболее сильное влияние на уменьшение плотности, если они остаются распределенными в объеме кокса, как, например, в КПЭ и КНПС. В этом случае уменьшение плотности коксов связано не только с дефектами укладки на границах бывших сфер мезофазы, но и с теми дефектами структуры, которые возникают на границе между дисперсными частицами и мезофазой в момент деформации последней при вспучивании. Эти дефекты представляют собой клиновидные поры, по-видимому, большей частью замкнутые, поскольку они возникают не в результате газовыделения, а в результате нарушения сплошности в микрообъеме при деформации; размер пор зависит от величины дисперсных включений. Например, плотность кокса КНПС с дисперсными частицами размером 0,5—4,0 $\mu\text{м}$ существенно ниже плотности кокса КПЭ с дисперсными частицами менее 0,1 $\mu\text{м}$.

В тесной связи со структурной анизотропией находится графитируемость коксов (их способность превращаться в графит при температурах выше 2300°), которая в свою очередь определяет очень многие свойства, например электропроводность, прочность, реакционную способность, антифрикционные свойства. Необходимые условия хорошей графитируемости, впервые сформулированные Франклин⁵³, состоят в наличии взаимно параллельной ориентации кристаллитов и отсутствии сильных поперечных связей между ароматическими слоями по краям кристаллитов.

Наиболее сильное влияние на графитируемость коксов оказывает окисление коксующего сырья при температуре ниже интервала мезофазного превращения. Окисление ухудшает сразу оба условия хорошей графитируемости, так как наряду с измельчением мезофазных сфер и резким уменьшением анизотропии в процессе окисления образуются прочные поперечные связи между ароматическими слоями в виде кислородных мостиков. Дисперсные составляющие сырья оказывают влияние лишь на первое условие графитируемости.

Из описанных выше коксов наихудшей графитируемостью обладает КПЭ, поскольку он получается из описанных пеков с большим содержанием дисперсных составляющих, а наилучшей — КНКЭ.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика некоторых видов кокса

Показатель	КНКЭ	Струйчатая составляющая	Сферолитовая составляющая	КНПС	КПЭ
Плотность пикнометрическая, $\text{г}/\text{см}^3$					
1300°	2,10	2,08	2,02	2,04—2,08	2,085
2400°	—	2,26	2,20	2,19	2,23
Графитируемость d_{002} , Å	3,364	3,369	3,385	3,388	3,380
Степень графитируемости, %	—	54,5	36,5	70	—
Пористость, % (1300°)	67—69	64—65	—	—	55—57
<i>Прессовые характеристики</i>					
Коэффициент релаксации, %	—	5,2	8,1	15,2	—
Коэффициент упругого расширения, %	10,4	14	6,7	8,4	7,3
Микротвердость, $\text{кг}/\text{мм}^2$					
1300°	115	124	195	180	180
2400°	7,2	10,5	30,2	21,5	13,6
Истираемость, %	6,0	10,5	—	6,4	8,0
Предел прочности при сжатии					
1300°	—	48	—	65	—
2400°	—	16—44	—	38—43	—
<i>Реакционная способность</i>					
Окисление на воздухе					
сырой	97,0	92	—	—	—
1300°	17,0	2,0	—	—	—
2400°	0,10	0,17	0,32	—	—
Восстановление в токе CO_2					
сырой	77,8	9,7	—	—	16,9
1300°	17,0	7,5	—	—	6,0
2400°	4,8	4,9	—	—	—

Структурная анизотропия и связанные с ней свойства в значительной степени определяют технологическое поведение коксов и свойства изделий из них.

* * *

Успехи, достигнутые в последние годы в понимании механизма формирования структуры графитирующихся коксов, послужили основой для разработки новых способов получения коксов с заданной структурой и свойствами. На основе этих успехов в настоящее время ведутся разработки нового класса однокомпонентных углеродов — так называемых «мезофазных углеродов» с регулируемой структурой и свойствами. Одновременно продолжаются интенсивные исследования структуры и свойств мезофазных продуктов различного происхождения,

а также синтез новых веществ, при термообработке которых образуется мезофаза с требуемыми свойствами, способная при последующей карбонизации превращаться в углерод без существенного изменения структуры. Дальнейшее изучение механизма мезофазного превращения и формирования структуры графитирующихся коксов является одним из основных направлений химической технологии углерода и углеграфитового материаловедения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Ф. Красюков, Нефтяной кокс, «Химия», М., 1966.
2. Б. А. Онусяйтис, Образование и структура каменноугольного кокса, Изд-во АН СССР, М., 1960.
3. J. D. Brooks, G. H. Taylor, *Nature*, 206, № 4985, 697 (1965).
4. J. D. Brooks, G. H. Taylor, *Carbon*, 3, № 2 185 (1965).
5. M. Ihnatowicz, P. Chiche, J. Dedit, S. Puigerman, R. Tournant, *Там же*, 4, № 1, 41 (1966).
6. K. J. Huittinger, *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 48, 216 (1971).
7. S. Mrozovsky, *Pros. 1-st and 2-nd Conf. on Carbon*, Buffalo N. J., 1956, 31.
8. E. A. Kmetko, *Там же*, 1956, 21.
9. J. J. Kipling, P. V. Shooter, I. N. Scherwood, N. K. Thompson, *Carbon*, 1, 321 (1964).
10. J. J. Kipling, P. V. Shooter, *2-nd Conf. on Industrial Carbon and Graphite*, Society of Chemical Industry, London, 1965.
11. J. J. Kipling, P. V. Shooter, *Carbon*, 4, № 1 (1966).
12. H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, *Там же*, 9, 695 (1971).
13. H. Honda, H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugewara, T. Furuta, *Там же*, 8, 181 (1970).
14. J. L. White, G. L. Guthrie, J. O. Gardren, *Там же*, 5, 517 (1967).
15. J. Dubois, C. Adache, J. White, *Metallography*, 1970, 337.
16. Б. Н. Смирнов, А. С. Фиалков, Химия тв. топл., 1969, № 6, 60.
17. W. Ruland, *Carbon*, 2, 365 (1965).
18. L. S. Singer, I. C. Lewis, *Там же*, 2, 115 (1964).
19. I. C. Lewis, L. C. Singer, *Там же*, 5, 373 (1967).
20. S. Evans, H. Marsh, *Там же*, 9, 733 (1971).
21. Р. З. Магарил, А. И. Аксенова, Л. Ф. Рамазаева, В. И. Мартынов, Химия тв. топл., 1970, № 5, 129.
22. Р. З. Магарил, А. И. Аксенова, Хим. технол. топлив и масел, 1970, № 7, 22.
23. А. С. Фиалков, П. А. Пиленчикин, Л. С. Тян, Б. Н. Смирнов, Н. А. Мельникова, Химия тв. топлива, 1971, № 1, 167.
24. А. С. Фиалков, Л. С. Тян, В. С. Самойлов, Б. Н. Смирнов, ДАН СССР, 198, 649, 1971.
25. Л. С. Тян, Канд. дисс., ВНИИЭИ, г. Электроугли, 1972.
26. Г. Ф. Давыдов, Р. Н. Гимаев, З. И. Сюняев, М. И. Медведева, Хим. технол. топлив и масел, 1972, № 11, 22.
27. Н. Д. Тилишев, Химия крекинга, Гостехиздат, 1941.
28. М. Е. Левинтер, М. И. Медведева, Г. М. Панченко, Г. И. Агапов, М. Ф. Галиакбиров, Р. К. Галикеев, Хим. и технол. топлив и масел, 1967, № 4, 20.
29. Р. З. Магарил, Л. Ф. Рамазаева, М. И. Аксенова, *Там же*, 1970, № 3, 15.
30. E. Fitzer, K. Mueller, W. Schaefer, *Chemistry and Physics of Carbon*, 7, 403 (1971).
31. J. J. Kipling, P. V. Shooter, R. N. Young, *Carbon*, 3, 333 (1966).
32. А. И. Демидова, Канд. дисс., ВНИИЭИ, г. Электроугли, 1972.
33. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майдус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», М., 1965.
34. М. С. Вартанян, Д. Г. Кнопре, З. К. Майдус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 665 (1956).
35. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, *Там же*, 30, 2927 (1956).
36. Е. Т. Денисов, *Там же*, 32, 1269 (1958).
37. Г. Ф. Давыдов, Р. Н. Гимаев, З. И. Сюняев, Ю. М. Абырильдин, Т. А. Беляева, Изв. ВУЗов, Нефть и газ, 1972, № 5, 13.
38. S. Yamada, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 62, 1313 (1959).
39. S. Yamada, *Там же*, 62, 1318 (1959).
40. Р. М. Масагунов, С. Г. Тихановская, Хим. технол. топлив и масел, 1968, № 9, 3.
41. М. В. Аверина, Канд. дисс., Уфимский нефт. институт, 1971.
42. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, «Химия», М., 1967.
43. Н. Д. Кусакин, С. Е. Вяткин, М. В. Аверина, Цветные металлы, 1965, № 10, 59.
44. Б. Н. Смирнов, А. С. Фиалков, Кокс и химия, 1969, № 11, 20.

45. *H. B. Ощепкова*, Автореф. канд. дисс., МХТИ, 1970.
46. *Б. Н. Смирнов, А. С. Фиалков*, Химия тв. топл., 1970, № 1, 155.
47. Японск. пат. 11602/74 (1974); РЖ Химия, 1974, 23П101.
48. Пат. ФРГ 1266723 (1968); РЖ Химия, 1968, 12П75П.
49. Пат. США 2775549 (1957); С. А., 51, 5397с (1957).
50. *Y. Sanada, T. Furuta, H. Kimura, H. Honda*, Carbon, 10, 644 (1972).
51. *М. А. Степаненко, Я. Н. Брон, Н. К. Кулаков*, Производство пекового кокса, ГНТИ, Харьков, 1961.
52. *Н. А. Васютинский, Ю. И. Рысева*, Кокс и химия, 1965, № 1, 26.
53. *R. Franklin*, Acta Crystallogr., 3, 107 (1950).

Всесоюзный научно-исследовательский
и проектно-технологический институт
электроугольных изделий, Электроугли
