

УДК 669.713

Кинетика выхода летучих веществ при нагревании коксопековой композиции

**Э.М. Гильдебрандт,
Е.П. Вершинина*, Е.А. Селина**
*Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 03.05.2012, received in revised form 24.08.2013, accepted 19.09.2013

Изучена кинетика выхода летучих веществ при нагревании коксопековой композиции в изотермических условиях. Исследования проводились на композициях с разным содержанием пека и коксовой шихты различного гранулометрического состава. Определено газосодержание с использованием волюметрического метода. Измерения проведены для проб кокса, пека и коксопековой композиции, отобранных из различных зон анодов трёх электролизёров. Результаты измерений представлены в виде кинетических зависимостей. Установлено, что при увеличении степени дисперсности коксовой шихты возрастают предельные потери легкокипящих компонентов пека. При увеличении температуры предельные потери пека возрастают. Испарение летучих компонентов протекает в диффузионном режиме.

Ключевые слова: кинетика, коксопековая композиция, летучие компоненты.

Данная статья является продолжением цикла исследований, направленных на изучение физико-химических свойств композиционных материалов, используемых в производстве электродных изделий [1-3].

Каменноугольный пек – тяжелый остаток фракционирования каменноугольной смолы, представляющий собой многокомпонентную смесь многоядерных углеводородов и гетероциклов. Испарение легкокипящих фракций углеводородов каменноугольного пека начинается после перехода пека в жидкое состояние (~100 °С) и продолжается до образования полуккокса (~500 °С). Это температурная область верхней части анода области подштыревой массы, которая вследствие седиментации крупных частиц кокса может быть обогащена мелкодисперсной частью коксовой шихты. Динамика выделения легколетучих компонентов из пеков различных производителей при повышении температуры приведена в монографии [4].

Исследование кинетики убыли массы пека проводили на композициях, содержащих 40 и 50 % пека. Использовали коксовую шихту из прокалённого нефтяного кокса трёх различных гранулометрических составов: -315+200; -200+71; -71 мкм. Опыты проводили в изотермических условиях при двух температурах – 200 и 300 °С. Длительность выдержки выбиралась из условия достижения постоянной массы образца композиции и достигала 12 ч.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: vershinina_2710@mail.ru

Коксопековую композицию помещали в цилиндрический тигель высотой 1,5 см и диаметром 3 см, после взвешивания его устанавливали в печь, разогретую до заданной температуры. Через определённые промежутки времени тигель доставали, взвешивали, определяя убыль массы, и снова устанавливали в печь.

На рис. 1 и 2 приведены результаты обработки экспериментальных данных для температуры 200 °С в координатах $(\Delta m/s)^2 - f(t)$, где $\Delta m/s$ – убыль массы на единицу площади контакта коксопековой композиции и газовой фазы печи. Испарение составляющих пека происходит с определённой скоростью в течение 810 часов изотермической выдержки, после чего убыль массы не наблюдается. Тот факт, что полученные зависимости описываются параболическим законом, позволяет предположить, что процессы испарения идут в диффузионном режиме.

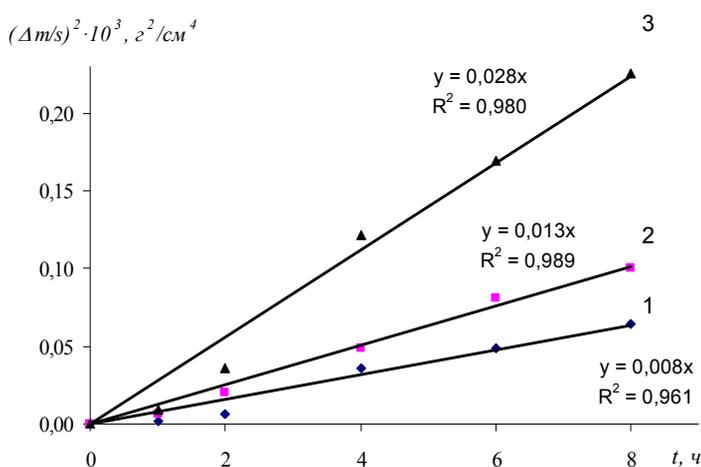


Рис. 1. Кинетика испарения образца, содержащего 40 % пека и 60 % кокса при температуре изотермической выдержки 200 °С (1 – кокс фракции – 300 мкм; 2 – кокс фракции – 200 мкм; 3 – кокс фракции – 70 мкм)

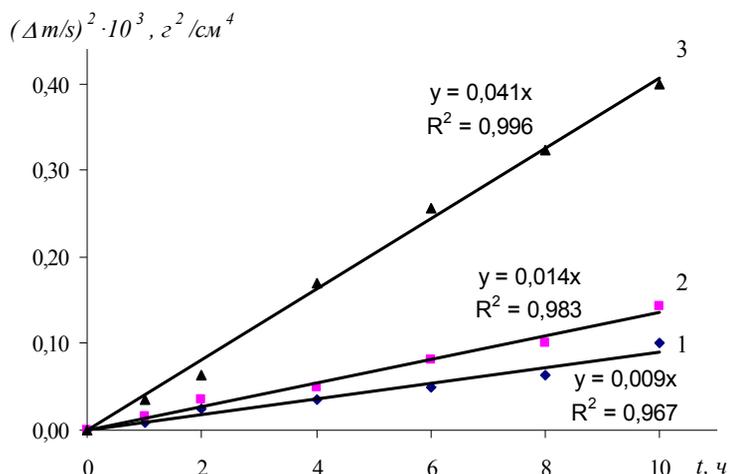


Рис. 2. Убыль массы образца, содержащего 50 % пека и 50 % кокса при температуре изотермической выдержки 200 °С (1 – кокс фракции – 300 мкм; 2 – кокс фракции – 200 мкм; 3 – кокс фракции – 70 мкм)

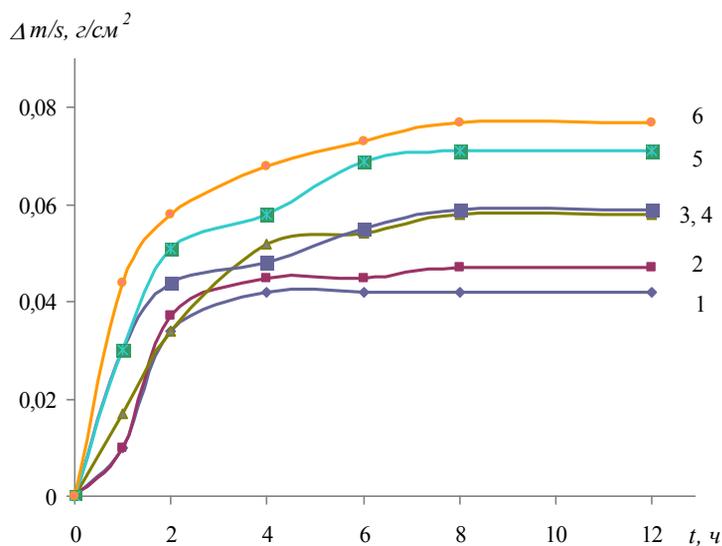


Рис. 3. Убыль массы образцов с содержанием пека 40 % (1-3) и 50 % (4-6) при температуре изотермической выдержки 300 °C (1, 4 – кокс фракции – 300 мкм; 2, 5 кокс фракции – 200 мкм; 3, 6 – кокс фракции – 70 мкм)

При увеличении температуры до 300 °C скорость убыли массы, как показала математическая обработка результатов экспериментов, увеличивается в 79 раз, при этом выход зависимости $\Delta m/s - f(t)$ на плато происходит в интервале 48 ч (рис. 3). В этом случае кинетика процессов формально тоже описывается параболическим законом, но при этом величина достоверности аппроксимации уменьшается до 0,880,94 (на рис. не показано). Наблюдаемые изменения, вызванные ростом температуры, могут быть обусловлены тем, что одновременно с испарением идут химические реакции разложения компонентов коксопековой композиции.

Для получения количественных характеристик процесса испарения экспериментальные результаты в координатах убыль массы–время обработаны по уравнению

$$\Delta m = A \frac{B \cdot t}{1 + B \cdot t}, \quad (1)$$

где A и B – постоянные.

Результаты расчётов сведены в табл. 1. Физический смысл постоянной A , входящей в уравнение (1), – предельная убыль массы образца, получаемая в ходе опыта в данных условиях. Сравнение этих величин позволяет сделать следующие выводы:

- при увеличении степени дисперсности коксовой шихты возрастают предельные потери легкокипящих компонентов пека;
- при увеличении температуры с 200 до 300 °C предельные потери пека возрастают примерно в 4 раза;
- при увеличении содержания пека в коксопековой композиции с 40 до 50 % (на 25 относительных %) увеличивается величина A (на 15-30 %), т.е. возрастает количество испарившихся веществ.

Таблица 1. Результаты обработки экспериментальных данных по уравнению (1)

Пек, %	Состав	200 °С			300 °С		
		<i>A</i>	<i>B</i>	<i>R</i> ²	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>R</i> ²
40	-300	0,0123	0,168	0,906	0,0522	0,48	0,913
	-200	0,0131	0,272	0,979	0,0607	0,385	0,889
	-71	0,0212	0,217	0,955	0,0721	0,431	0,975
50	-300	0,0128	0,259	0,969	0,065	0,893	0,998
	-200	0,0151	0,284	0,976	0,080	0,74	0,996
	-71	0,0264	0,257	0,989	0,083	1,168	0,999

Коксопековая композиция анода Содерберга современного алюминиевого электролизёра формируется из каменноугольного пека (2829 %) и нефтяного кокса, представляющего собой шихту определённого фракционного и гранулометрического состава.

Смешение жидкого пека с нефтяным коксом с образованием анодной массы проводят в смесителях непрерывного действия производительностью 1018 т/ч. Брикетты охлаждаются водой, сушатся и поступают в цех электролиза, где порциями по 500 кг загружаются на поверхность анода. При нагревании анодной массы пек переходит в жидкое состояние, этот процесс сопровождается выделением газов.

Можно выделить три основных источника газовой выделения:

- при плавлении пека «захлопываются» газовые полости, возникающие при смешении анодной массы;
- при нагревании расширяется и выделяется в виде пузырей газ, содержащийся в крупных порах кокса;
- испаряются летучие углеводороды, входящие в состав пека.

Для оценки этой интегральной характеристики газонасыщенности отбирались пробы коксопековой композиции из трёх анодов (1, 2, 3) отключенных электролизёров. С целью получения более объёмной информации образцы брались из центральной (Ц), периферийной (П) и угловой (У) зон анода на высоте 10 и 25 см от поверхности.

Для определения газосодержания использован волюметрический метод. Метод заключался в измерении объема газа, выделяющегося при разрушении структуры коксопековой композиции (КПК) в результате перехода пека в жидкое состояние при нагревании образца. При этом газ, содержащийся в полостях, в порах кокса расширяется и выделяется. Легколетучие составляющие пека также переходят в газовую фазу. Если процесс проводить в закрытом реакционном сосуде, то, измеряя объём вытесненной газовой фазы, можно определить объём газов, содержащихся в образце.

Волюметр предварительно градуировался, при нагревании пустого закрытого сосуда от 200 до 350 °С зависимость между вытесненным объёмом и температурой была прямо пропорциональной, в соответствии с газовым законом. Масса образца подбиралась экспериментально и составляла 6 г. В печи нагревали рабочий сосуд до 300 °С, выпуская расширяющийся газ через трёхходовой кран волюметра, открывали резиновую пробку сосуда, устанавливали в него

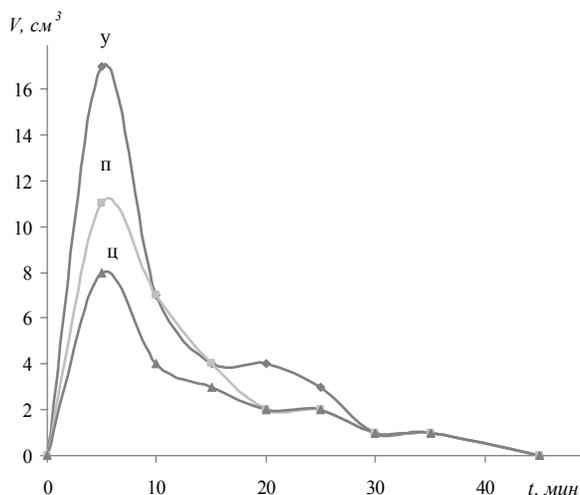


Рис. 4. Изменение объёма выделяющегося газа из верхней пробы коксопековой композиции анода (электролизер 1)

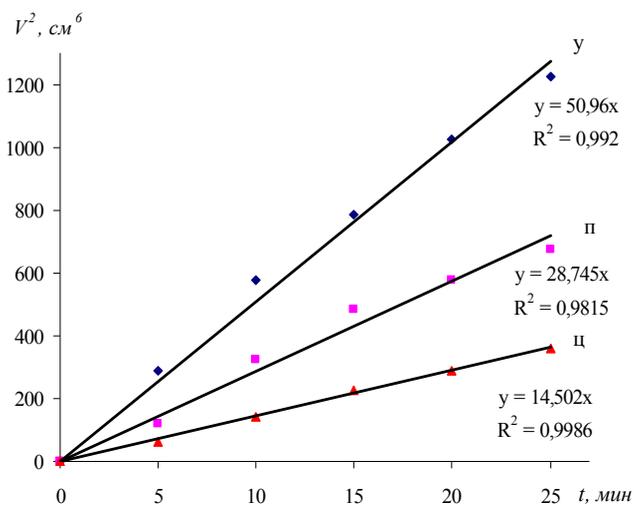


Рис. 5. Зависимость суммарного объёма от времени испарения для проб анода электролизёра 1 (верх) в параболических координатах

тигель с пробой и пробку снова закрывали. Через каждые 5 мин проводили измерение объёма газовой фазы в рабочем сосуде.

Измерения проведены для проб кокса, пека и КПК, отобранных из различных зон анодов трёх электролизёров. Часть результатов измерений представлена на рис. 4, 5 в виде кинетических зависимостей.

Суммируя объёмы газа, выделившегося за различные периоды времени, можно получить «кумулятивные» зависимости. На рис. 5 приведен пример математической обработки для образцов из верхней зоны анода электролизёра 1.

Таблица 3. Полный объём летучих компонентов, выделенных из проб кокса, пека и КПК, см³/г (при температуре опыта 300 °С при стандартной температуре)

Электролизёр	Проба	Угол	Периферия	Центр
1	верх	6,2/3,2	4,7/2,4	3,5/1,8
	низ	5,5/2,9	5,8/3,0	5,5/2,9
2	верх	4,2/2,2	3,8/2,0	2,8/1,5
	низ	3,7/1,9	3,0/1,6	2,3/1,2
3	верх	5,0/2,6	3,3/1,7	2,7/1,4
	низ	4,5/2,3	3,7/1,9	2,8/1,5
Кокс	2,8/1,5			
Пек	2,7/1,4			

В табл. 3 представлены максимальные объёмы газов, приведённые к 1 г пробы при температуре опытов и для стандартной температуры. Эти величины позволяют констатировать:

- пробы, отобранные из центральной зоны анода (кроме одной), не имеют захваченных газовых полостей;
- объём газовых полостей угловых проб в среднем больше, чем периферийных.

Выводы

На основании результатов изучения кинетики выхода летучих веществ при нагревании коксопековой композиции в изотермических условиях установлено:

1. Испарение летучих компонентов смеси идет в диффузионном режиме; увеличение температуры от 200 до 300 °С приводит к увеличению скорости убыли массы образцов в 79 раз, что может быть обусловлено наложением химических реакций разложения составляющих композиции.

2. Предельные потери легкокипящих компонентов пека возрастают при увеличении степени дисперсности коксовой шихты.

3. Пробы коксопековой композиции, отобранные из центральной зоны анода, практически не имеют захваченных газовых полостей; объём газовых полостей угловых проб в среднем больше, чем периферийных.

Список литературы

[1] Гильдебрандт Э.М., Фризоргер В.К., Вершинина Е.П. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. № 6. С. 27-29.

[2] Гильдебрандт Э.М., Кравцова Е.Д., Фризоргер В.К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2009. № 5. С. 14-16.

[3] Гильдебрандт Э.М., Вершинина Е.П., Фризоргер В.К. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2009. № 6. С. 41-44.

[4] Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизёров. М.: Руда и металлы, 2001.

The Kinetics of Release of Volatile Substances when Coke-Pitch Composition was Heated Under Isothermal Conditions

**Eduard M. Gildebrandt,
Evgeniya P. Vershinina and Elena A. Selina**
*Siberian Federal University
79 Svobodniy, Krasnoyarsk, 660014 Russia*

The kinetics of release of volatile substances when coke-pitch composition was heated under isothermal conditions had been examined. Studies were conducted on the composition with different content of pitch and coke charge of different granulometric composition. Gas content was identified using the volumetric method. The measurements were performed for samples of coke, pitch and coke-pitch composition. The results were presented in the form of kinetic dependencies.

Found that with increasing degree of dispersion of coke charge the limit loses of low-boiling components of the pitch increase. With increasing temperature, the limit loses of pitch increase. The evaporation of volatile components occurs in the diffusive regime.

Keywords: kinetic, coke-pitch composition, low-boiling components.
