

УДК 547.599.2

АНАЛИЗ СВОЙСТВ ТАЛЛОВОГО ПЕКА КАК ИСХОДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА АНОДНОЙ МАССЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ

© Л.Л. Семеньчева*, Е.А. Маврина, И.С. Ильичев, А.А. Щепалов

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 (Россия), e-mail: llsem@yandex.ru*

Проведен анализ физико-химических показателей таллового пека как перспективного сырья для получения связующего пека анодной массы электролизеров в алюминиевой промышленности. Традиционно в качестве связующего пека для получения анодной массы электролизеров алюминиевой промышленности по техническим характеристикам используют каменноугольный пек. Разработка новых прекурсоров для получения связующих пеков связана с тем, что российские производители каменноугольного пека в последнее время не могут обеспечить потребности алюминиевой промышленности в этом сырье. Кроме того, каменноугольные пеки характеризуются высоким содержанием бенз(а)пирена и других вредных органических соединений, представляющих определенную опасность как канцерогены. Для проведения анализа таллового пека по нормативным показателям каменноугольного связующего пека использовали промышленные образцы, полученные после ректификации таллового масла Усть-Илимского ЛПК, Котласского ЦБК и Сегежского ЦБК. По совокупности нормативных показателей оказалось, что необходима дополнительная обработка таллового пека с целью придания ему связующих и спекающих свойств. Талловый пек является более плавким материалом, чем каменноугольный пек, что отражается в его низкой температуре размягчения и небольшом содержании веществ, не растворимых в толуоле и хинолине. В отличие от нефтяных пеков разного происхождения, которые в последнее время подвергают деструктивной переработке с той же целью, талловый пек не содержит бенз(а)пиренов, что имеет важное экологическое значение. Наряду с нормативными показателями для таллового пека исследовали также количественные показатели, как содержание серы, а также ряда металлов, которые могут перейти в электролитический алюминий, снижая его качество.

Ключевые слова: талловый пек, каменноугольный пек, нефтяной пек, связующее анодной массы электролизеров для производства алюминия.

Работа частично поддержана грантом (соглашение от 27 августа 2013 г. № 02.В.49.21.0003 между МОН РФ и ННГУ).

Введение

Проблема рационального использования продуктов леса и лесопереработки актуальна и с точки зрения экологии, и с позиции получения новых материалов, и ей посвящены научные исследования и техно-

Семеньчева Людмила Леонидовна – заведующая лабораторией нефтехимии, доктор химических наук, старший научный сотрудник, тел.: (831) 265-80-42, e-mail: llsem@yandex.ru

Маврина Екатерина Александровна – младший научный сотрудник лаборатории лесохимии, e-mail: ekaterina.mawrina@yandex.ru

Ильичев Илья Сергеевич – старший научный сотрудник лаборатории лесохимии, кандидат химических наук, e-mail: llsem@yandex.ru

Щепалов Александр Александрович – старший научный сотрудник лаборатории лесохимии, кандидат химических наук, e-mail: llsem@yandex.ru

логические разработки [1–4]. Талловый пек является нелетучей частью таллового масла, отделяемой в процессе его ректификации. В настоящее время талловый пек не находит широкого применения для получения новых материалов, а используется в основном как вяжущая добавка в строительные материалы и как горючее [5, 6].

Цель данной работы – сравнительный анализ ряда количественных показателей свойств таллового пека как сырья для связующего пека анодной массы электролизеров в алюминиевой промышленности.

* Автор, с которым следует вести переписку.

По масштабам производства и потребления алюминий занимает первое место среди подотраслей цветной металлургии, а среди отраслей металлургии по объему уступает лишь производству стали [7]. В качестве связующего пека для получения анодной массы электролизеров алюминиевой промышленности по техническим характеристикам более всего подходит каменноугольный пек [8–13]. Однако существует целый ряд проблем, которые поставили на повестку дня вопрос о разработке новых материалов для получения связующих пеков. Во-первых, как свидетельствуют литературные данные [9, 10], российские производители каменноугольного пека не могут обеспечить потребности алюминиевой промышленности в этом сырье. Во-вторых, каменноугольные пеки отличаются высоким содержанием бенз(а)пирена и других вредных органических соединений, представляющих определенную опасность как канцерогены [8, 12–15]. В связи с этим как исходное сырье для связующего пека предлагаются продукты деструктивной переработки нефти или их композиции с каменноугольным пеком [9, 12–19]. Нефтяные пеки в сравнении с каменноугольным пеком имеют ряд преимуществ, в частности менее канцерогенны, более реакционноспособны [17–19]. Однако даже использование нефтяных пеков не решает проблему дефицита сырья для связующего пека [9]. В связи с этим требуется разработка новых, альтернативных исходных материалов для получения связующих пеков.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленные образцы таллового пека, полученного после ректификации таллового масла (ТУ 13-0281078-55-89), Усть-Илимского ЛПК (1), Котласского ЦБК (2), Сегежского ЦБК (3). Образцы анализировали по показателям качества связующего каменноугольного пека в соответствии с ГОСТ 10200-83 [8], а также определяли зольность по ГОСТ 10200 и содержание элементов по ISO 8658, 14435, 12980. Содержание бенз(а)пирена определяли по ГОСТ Р 53955-2010 (ИСО 15302:2007). Анализ проводили в аккредитованном испытательном аналитическом центре НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Обсуждение результатов

Талловый пек является многотоннажным побочным продуктом сульфат-целлюлозного производства. В Российской Федерации на шести предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности – Котласском, Соломбальском, Сегежском ЦБК, Селенгинском ЦБК, Братском и Усть-Илимском ЛПК ежегодно выпускается до 25 тыс. т таллового пека, при этом важно, что он является дешевым возобновляемым сырьем [20, 21].

Литературные данные свидетельствуют о том, что талловый пек является предметом исследований и обсуждения его использования для получения новых материалов на протяжении ряда лет [6, 7, 20–22]. Хорошо изучен его состав, основа которого – жирные и смоляные кислоты, а также неомыляемые, в которых преобладают фракции сложных эфиров [21]. В данной работе исследованы характеристики таллового пека с целью его модификации в сырье для получения связующего материала для анодов электролизеров алюминиевой промышленности.

В связи с поставленной целью промышленные образцы таллового пека из трех разных источников: Усть-Илимского ЛПК (1), Котласского ЦБК (2), Сегежского ЦБК (3) – были проанализированы по показателям качества связующего каменноугольного пека в соответствии с ГОСТ 10200-83 [8]. Контролировали физические показатели, такие как температура размягчения, и параметры соотношения органических и неорганических веществ, в частности зольность, массовая доля воды, массовая доля веществ, растворимых в органических растворителях.

Результаты анализа промышленных образцов таллового пека представлены в таблице 1.

Как свидетельствуют данные таблицы 1, в целом показатели таллового пека по содержанию влаги и по зольности соответствуют нормативным значениям (за исключением образца 1 по зольности). Однако талловый пек является более плавким материалом, чем каменноугольный пек, что отражается в его низкой температуре размягчения. Кроме того талловый пек имеет небольшое содержание веществ, не растворимых в толуоле и хинолине (α -фракции), необходимых для придания пеку связующих и спекающих свойств. Они немного различаются для выбранных образцов таллового пека. Так, температура размягчения выше в случае образца 1 (табл. 1 строка 3), а массовая доля веществ, не растворимых в толуоле, меняется от 0,03 (образцы 1, 3) до 0,1 (образец 1); в хинолине – в последовательности 0,2; 0,5; 0,8 от третьего к первому образцу. Хотя все

три характеристики – температура размягчения, массовая доля веществ, не растворимых в толуоле и хинолине, заметно ниже, чем требуются по нормативным показателям для каменноугольного пека.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при соответствующей модификации талловый пек может быть исходным сырьем для получения связующего пека. Как следует из литературных данных [11–13, 15–19], нефтяные пеки разного происхождения также дополнительно обрабатывают для доведения значений параметров до необходимых величин по нормативной документации, чаще всего добавления минералов с большим содержанием углерода или отделения летучих соединений при термостатировании.

Наряду с нормативными показателями для таллового пека исследовали такие количественные показатели, как содержание серы, а также элементный состав золы (табл. 2). Последнее особенно важно, так как металлические примеси: железо, кремний, медь, цинк и другие – могут перейти в электролитический алюминий, снижая его качество. Примеси серы оказывают негативное воздействие на качество анодной массы, так как увеличивают содержание вредных примесей, продуктов окисления серы, в отходящих газах и расход анода при электролизе [23].

Из таблицы 2 видно, что содержание серы в талловом пеке составляет 0,4–0,6%. Для сравнения можно отметить, что, например, в нефтяных кубовых остатках содержание серы значительно выше и доходит до 2–3% [17, 24]. Что касается примесей ванадия, никеля, свинца, цинка, кремния (за исключением образца 1), то содержание их в талловом пеке не превышает 0,01%. Согласно литературным данным [25] в нефти, тем более в нефтяном пеке, содержание примесей элементов выше. Кроме того, талловый пек не содержит бензопиренов, что имеет важное экологическое значение. Таким образом, по перечисленным показателям талловый пек является предпочтительнее нефтяного пека.

Таблица 1. Физико-химические показатели таллового пека

Наименование показателя	Нормативные показатели для каменноугольного пека	Результаты анализа образцов таллового пека		
		1	2	3
Влага, %, не более	4,0	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Зольность, %, не более	0,3	1,20	0,02	0,2
Температура размягчения по Меттлеру, °С, не менее	65–90	35	24	24
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле (α -фракция), %, не менее	24–31	0,03	0,1	0,03
Массовая доля веществ, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция), %, не менее	7–10	0,8	0,5	0,2

Таблица 2. Элементный состав золы и содержание серы в талловом пеке

Содержание элемента, %	Результаты анализа образцов таллового пека		
	1	2	3
Сера	0,6000	0,4000	0,6000
Железо	0,0100	0,0005	0,0800
Кремний	0,4000	0,0090	0,0100
Натрий	0,3000	0,0070	0,0100
Ванадий	0,0110	0,0010	0,0010
Цинк	0,0024	0,0020	0,0020
Кальций	0,0630	0,0030	0,0200
Никель	0,0002	0,0002	0,0002
Свинец	0,0002	0,0002	0,0002

Выводы

1. Проведен анализ образцов таллового пека по показателям качества каменноугольного пека в соответствии с ГОСТ 10200-83, а также по содержанию серы и ряда элементов.
2. По показателям «влага» и «зольность» талловый пек соответствует ГОСТ 10200-83 для связующего пека.
3. Получение связующего пека на основе таллового пека требует его модификации с целью доведения показателей «температура размягчения по Меттлеру», «массовая доля веществ, не растворимых в толуоле (α -фракция)» и «массовая доля веществ, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция)» до значений по ГОСТ 10200-83.

Список литературы

1. Лахтиков Ю.О. ЦБП России: состояние и перспективы // Леспроминформ. 2013. №3(93). С. 24–27.
2. Радбиль А.Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство : дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 2009. 386 с.
3. Радбиль А.Б., Ильичев И.С., Шалашова А.А., Семенычева Л.Л. Глубокая переработка жидкофазных отходов лесной промышленности для создания новых материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. №11. С. 49–55.
4. Радбиль А.Б., Ильичев И.С., Шалашова А.А., Семенычева Л.Л. Сульфатный скипидар как возобновляемое сырье для получения новых химических материалов // Вопросы химии и химической технологии. 2013. №5. С. 147–154.
5. Измагилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Пути квалифицированного использования таллового пека // Химия растительного сырья. 2004. №2. С. 73–76.
6. Ахмедзаде П. Комбинированное использование таллового пека и полибутадиена в асфальтобетонных смесях // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. №4. С. 18–21.
7. Короленко В.И., Одокий Б.Н., Третьяков Г.С. Минерально-сырьевая база алюминиевой промышленности СССР, М., 1981. 27 с.
8. ГОСТ 10200-83 Пек каменноугольный электродный. М., 1983.
9. Вершинина Е.П., Гильдебрант Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2012. Т. 5, №7. С. 752–759.
10. Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Власов А.А. Состояние и перспективы развития производства алюминия // Металлург. 2010. №7. С. 4–7.
11. Толмачева Т.В., Бервено В.П., Григорьев В.М. Связь значения температуры размягчения смеси и компонентов каменноугольного пека связующего // Ползуновский вестник. 2011. №4–1. С. 206–208.
12. Патент 2397276 (РФ). Анодная масса для формирования самообжигающегося анода алюминиевого электролизера / И.В. Лубинский, О.И. Дошлов, М.И. Лубинский и др. 2010.
13. Патент 2116383 (РФ). Способ производства анодной массы / В.Д. Лазарев, Н.П. Махалова, Н.И. Тарасевич и др. 1998.
14. Патент 2288938 (РФ). Способ получения пека связующего для электродных материалов / С.А. Храменко, В.Х. Манн, В.К. Фризоргер, А.Н. Аннушков. 2006.
15. Results of the 2011. Anode Effect Survey. Report on the Aluminium Industry, Perfluorocarbon Gases Emission Reduction Programme. International Aluminium Institute. 2010. 24 S.
16. Results of the 2010. Anode Effect Survey. Report on the Aluminium Industry, Perfluorocarbon Gases Emission Reduction Programme. International Aluminium Institute. 2010. 22 S.
17. Угапьев А.А., Дошлов О.И. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения // Вестник ИрГТУ. 2013. №6 (77). С. 152–156.
18. Угапьев А.А., Ким И.В., Дошлов О.И., Лубинский М.И., Синышинов П.А. Исследование, разработка и получение в промышленных масштабах нового композиционного вяжущего – нефтяного пека ПНД // Ползуновский альманах. 2010. №2. С. 314–316.
19. Горохов А.П., Дамбинова А.С., Лобова П.А. Композиционный нефтяной пек для получения анодной массы // Химия и химическая технология в XXI веке: тез. докл. XII Всероссийской науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых. Томск, 2011. С. 15–17.
20. Исмагилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. Модифицирование таллового пека параформальдегидом // Химия растительного сырья. 2003. №2. С. 59–64.
21. Михайловская В.Н. Состав таллового пека и легкого масла от ректификации таллового масла древесины лиственных пород // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1990. №7. С. 8–9.
22. Патент 2227080 (РФ). Эмульсионное связующее теплового отверждения для изготовления литейных стержней и форм / Б.А. Радбиль, Р.М. Исмагилов, А.Б. Радбиль, М.П. Великанов. 2012.
23. Заливной В.И. Исследование влияния серы в анодной массе на процесс электролитического получения алюминия. Л., 1981. 32 с.
24. Запылкина В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава // Нефтегазовое дело. 2012. №5. С. 507–513.
25. Яценко И.Г. Токсоопасные тяжелые нефти России: региональные и качественные особенности // Экологический вестник России. 2013. №6. С. 26–33.

Поступило в редакцию 11 марта 2014 г.

После переработки 14 октября 2014 г.

*Semenycheva L.L.**, *Mavrina E.A.*, *Il'ichev I.S.*, *Shchepalov A.A.* ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF TALL OIL PITCH AS A STARTING MATERIAL FOR PREPARATION OF ANODE BINDER IN ALUMINUM PRODUCTION ELECTROLYTIC CELLS

*Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Gagarina ave., 23, Nizhni Novgorod, 603950 (Russia),
e-mail: llsem@yandex.ru*

The analysis of the physico-chemical parameters of tall pitch as a promising raw material for the anode paste binder pitch electrolytic aluminum industry. Traditionally, as a binder pitch for anode paste electrolytic aluminum industry specifications using coal tar pitch. Development of new precursors for binder pitches due to the fact that coal tar Russian manufacturers lately can not meet the needs of the aluminum industry, this raw material. Besides coal pitches are characterized by a high content of benzo(a) pyrene and other harmful organic compounds is dangerous carcinogens. For analysis of tall pitch on standard indicators of coal pitch binder used industrial samples obtained after distillation of tall oil Ust-Ilim, Kotlas PPM and SPPM. On set of standard indicators turned out that need more processing tall pitch in order to make it binding and sintering properties. Tall pitch is more fusible material than coal tar pitch, which is reflected in its low softening temperature and low content of substances insoluble in toluene and quinoline. Unlike petroleum pitches of different origin, which have recently been subjected to destructive processing for the same purpose, tall pitch does not contain benzo (a) pyrene, which is of great ecological importance. Along with the standard indicators for tall pitch investigated quantitative indicators such as sulfur content, as well as a number of metals that can go in electrolytic aluminum, reducing its quality.

Keywords: tall pitch, coal tar pitch, petroleum pitch binder anode mass electrolytic aluminum production.

References

1. Lakhtikov Iu.O. *Lesprominform*, 2013, no. 3(93), pp. 24–27. (in Russ.).
2. Radbil' A.B. *Razrabotka nauchno-prikladnykh osnov tekhnologicheskikh protsessov glubokoi pererabotki skipidara i vnedrenie ikh v proizvodstvo : dis. ... d-ra tekhn. nauk.* [Development of scientific and applied principles of technological processes of deep processing of turpentine and putting them into production: the Dissertation of Doctor of Technical Sciences]. Krasnoyarsk, 2009, 386 p. (in Russ.).
3. Radbil' A.B., Il'ichev I.S., Shalashova A.A., Semenycheva L.L. *Vse materialy. Entsiklopedicheskii spravochnik.* [All materials. Encyclopedic Reference]. 2013, no. 11, pp. 49–55. (in Russ.).
4. Radbil' A.B., Il'ichev I.S., Shalashova A.A., Semenycheva L.L. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2013, no. 5, pp. 147–154. (in Russ.).
5. Izmagilov R.M., Radbil' A.B., Radbil' B.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2004, no. 2, pp. 73–76. (in Russ.).
6. Akhmedzade P. *Nauka i tekhnika v dorozhnoi otrasli*, 2004, no. 4, pp. 18–21. (in Russ.).
7. Korolenko V.I., Odokii B.N., Tret'akov G.S. *Mineral'no-syr'evaia baza aliuminievoi promyshlennosti SSSR.* [Mineral resources base of the aluminum industry of the USSR]. Moscow, 1981, 27 p. (in Russ.).
8. GOST 10200-83. *Pek kamennougol'nyi elektrody.* [State Standard 10200-83. Coal tar pitch electrode]. Moscow, 1983. (in Russ.).
9. Vershinina E.P., Gil'debrant E.M., Selina E.A. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii*, 2012, vol. 5, no. 7, pp. 752–759. (in Russ.).
10. Siziakov V.M., Bazhin V.Iu., Vlasov A.A. *Metallurg*, 2010, no. 7, pp. 4–7. (in Russ.).
11. Tolmacheva T.V., Berveno V.P., Grigor'ev V.M. *Polzunovskii vestnik*, 2011, no. 4–1, pp. 206–208. (in Russ.).
12. Patent 2397276 (RU). 2010. (in Russ.).
13. Patent 2116383 (RU). 1998. (in Russ.).
14. Patent 2288938 (RU). 2006. (in Russ.).
15. Results of the 2011. Anode Effect Survey. Report on the Aluminium Industry, Perfluorocarbon Gases Emission Reduction Programme. International Aluminium Institute. 2010. 24 S.
16. Results of the 2010. Anode Effect Survey. Report on the Aluminium Industry, Perfluorocarbon Gases Emission Reduction Programme. International Aluminium Institute. 2010. 22 S.
17. Ugap'ev A.A., Doshlov O.I. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2013, no. 6(77), pp. 152–156. (in Russ.).
18. Ugap'ev A.A., Kim I.V., Doshlov O.I., Lubinskii M.I., Sinyshinov P.A. *Polzunovskii al'manakh*, 2010, no. 2, pp. 314–316. (in Russ.).
19. Gorokhov A.P., Dambinova A.S., Lobova P.A. *Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia v XXI veke: tez. dokl. XII Vserossiiskoi nauch.-prakt. konf. studentov i molodykh uchenykh.* [Chemistry and chemical technology in the XXI century: abstracts XII All-Russian scientific-practical conference of students and young scientists]. Tomsk, 2011, pp. 15–17. (in Russ.).
20. Ismagilov P.M., Radbil' A.B., Radbil' B.A. *Khimiia rastitel'nogo syr'ia*, 2003, no. 2, pp. 59–64. (in Russ.).
21. Mikhailovskaia V.N. *Gidroliznaia i lesokhimicheskaiia promyshlennost'*, 1990, no. 7, pp. 8–9. (in Russ.).
22. Patent 2227080 (RU). 2012. (in Russ.).
23. Zalivnoi V.I. *Issledovanie vliianiia sery v anodnoi masse na protsess elektroliticheskogo polucheniiia aliuminiia.* [Investigation of the effect of sulfur in the anode mass for aluminum electrowinning process]. Leningrad, 1981, 32 p. (in Russ.).
24. Zapylkina V.V., Zhirmov B.S., Khairudinov I.R. *Neftegazovoe delo*, 2012, no. 5, pp. 507–513. (in Russ.).
25. Iashchenko I.G. *Ekologicheskii vestnik Rossii*, 2013, no. 6, pp. 26–33. (in Russ.).

Received March 11, 2014

Revised October 14, 2014

* Corresponding author.

