



Technologia chemiczna

**Przemysłowe laboratorium technologii
ropy naftowej i węgla II
TCCO17004I**

Ćwiczenie nr V
Właściwości technologiczne paku

Opracowane: dr inż. Krzysztof Kierzek

Wrocław
2012



Spis treści

I. Wstęp.....	3
1.1. Charakterystyka substancji pakowych.....	3
1.2. Zastosowanie substancji pakowych.....	5
1.3. Metody badań właściwości substancji pakowych.....	5
II. Cel ćwiczenia	6
III. Wykonanie ćwiczenia	6
3.1. Oznaczenie temperatury mięknięcia metodą Mettlera (PN-C-97067:1999)	6
3.2. Oznaczenie liczba koksowania (PN-ISO 6998:2001).....	7
3.3. Oznaczenie części nierozpuszczalne w toluenie (PN-ISO 6376:1996)	8
IV. Bibliografia	10
V. Schemat sprawozdania	10



I. Wstęp

1.1. Charakterystyka substancji pakowych

Terminem *pak* określa się substancję bitumiczną będącą skomplikowaną, wieloskładnikową mieszaniną związków chemicznych, z przeważającym udziałem skondensowanych węglowodorów aromatycznych homo- i heterocyklicznych. Naturalnym źródłem substancji pakowych w skali przemysłowej są procesy przeróbki węgla i ropy naftowej. **Paki węglowe (koksownicze)** stanowią pozostałość po destylacji wysokotemperaturowej (300-350°C) smoły koksowniczej, produktu ubocznego w procesie otrzymywania koksu węglowego. **Paki naftowe** są produktami termicznej i termiczno-utleniającej obróbki pozostałości po krakingu katalitycznym ciężkich frakcji naftowych lub oleju popirolitycznego.

Pochodzenie surowca, typ i warunki procesu wpływają w znaczącym stopniu na skład poszczególnych typów związków chemicznych. Podstawowym składnikiem wszystkich paków są zawsze policykliczne węglowodory aromatyczne. Paki węglowe charakteryzują się jednak znacznym udziałem struktur typu oligoaryli i policyklicznych związków heteroaromatycznych. Z kolei paki naftowe wyróżnia wysoka zawartość węglowodorów aromatycznych alkilopodstawionych i połączonych mostkami metylenowymi.

Tak zdefiniowany skład węglowodorowy paków rzutuje na ich specyficzne właściwości fizykochemiczne. W temperaturze pokojowej pak jest kruchą substancją stałą o muszlowym przełomie, o barwie ciemnobrązowej do czarnej. Po ogrzaniu do 30-40°C (powyżej **temperatury przejścia szklistego**), staje się plastyczny a w wyższych temperaturach zamienia w ciecz o dużej lepkości. Paki nie wykazują typowego punktu topnienia czy krzepnięcia. Zmiany stanu skupienia zachodzą stopniowo. W trakcie ogrzewania, w określonym przedziale temperatur, pak mięknie i rozpływa się. Za umowną **temperaturę mięknięcia** przyjmuje się najczęściej początek tego przedziału.

Obecność węglowodorów z dużą zawartością heteroatomów, podstawników alkilowych i pierścieni naftenowych powoduje, że pak w fazie ciekłej jest substancją bardzo reaktywną i ma tendencję do usieciowania i polimeryzacji. Zjawisko to nasila się w temperaturze powyżej 450°C. Powstające w tym procesie poliskondensowane układy aromatyczne o coraz większej masie cząsteczkowej (tzw. *mezofaza węglowa*) powodują stały wzrost lepkości paku, aż do jego całkowitego zestalenia się (*resolidacji*). Dalsze ogrzewanie paku po resolidacji, nawet do wyższych temperatur, nie powoduje zasadniczych, dostrzegalnych makroskopowo przemian. Postępujące procesy odwodornienia i porządkowania struktury szkieletu węglowodorowego prowadzą do utworzenia, przewodzącego prąd elektryczny tzw. *koksu pakowego* (1000°C), a ostatecznie grafitu (ok. 2500°C). O ilości powstającego koksu



w stosunku do masy wyjściowego paku decydują warunki prowadzenia obróbki termicznej (karbonizacji) oraz reaktywność paku, czyli konkurencyjność procesów polimeryzacji do destylacji składników węglowodorowych. Procentowa wydajność masowa stałej pozostałości koksowej paku, oznaczana w znormalizowanych warunkach, nazywana jest **liczbą koksowania**.

Oprócz topliwych składników węglowodorowych, w pakach występują również rozproszone cząstki substancji stałej pochodzenia organicznego lub nieorganicznego. Są to **składniki inertne**, które w procesie karbonizacji nie wbudowują się w strukturę mezofazy, a wręcz utrudniają jej wzrost i porządkowanie przestrzenne. Cechą charakterystyczną tych cząstek jest brak rozpuszczalności w niektórych, prostych rozpuszczalnikach organicznych, w odróżnieniu do pozostałych składników paku. Dzięki tej właściwości, zawartość cząstek inertnych oznacza się najczęściej na podstawie stopnia rozpuszczania się paku we wrzącej chinolinie lub toluenie, a ich procentowy udział określa mianem, odpowiednio, „części nierozpuszczalnych w chinolinie” (**QI** – ang. *quinoline insoluble*) lub „części nierozpuszczalnych w toluenie” (**TI** – ang. *toluene insoluble*).

Znaczną zawartością QI cechują się paki węglowe. Jest to związane ze specyficznymi warunkami termofizycznymi panującymi w trakcie emisji substancji smołowych z węgla. Przyjmuje się, że głównym źródłem składników inertnych są tutaj produkty krakingu par smoły w przestrzeni podsklepieniowej komory koksowniczej oraz cząstki stałe (w tym cząstki mineralne) porwane ze wsadu węglowego wraz z wywiązującymi się składnikami lotnymi.

Składniki nierozpuszczalne w chinolinie, jako nietlone, podnoszą wydajność koksu w procesach karbonizacji paku, a tym samym są pożądane w procesach, gdzie pak stanowi substancję wiążącą przy wytwarzaniu wyrobów węglowych i grafitowych.

W innych przypadkach duża zawartość QI w paku uznawana jest jednak jako szkodliwa. Nie pozwala bowiem na otrzymanie koksu pakowego o dobrze uporządkowanej strukturze, zdolnej do całkowitej grafityzacji oraz obniża plastyczność i ciągliwość mezofazy węglowej, wymaganą w niektórych zaawansowanych procesach utylizacji paku.

Skutecznym sposobem zmniejszania zawartości QI w paku jest użycie do jego otrzymania tzw. smoły lekkiej, selektywnie pobranej w koksowni z pominięciem odbieralnika głównego, gdzie koncentrują się najcięższe frakcje smoły surowej. Jednak aby otrzymać pak całkowicie pozbawiony QI, smołę poddaje się dodatkowo oczyszczaniu poprzez filtrację, ekstrakcję lub wirowanie na gorąco.



1.2. Zastosowanie substancji pakowych

Tradycyjnie paki, a częściej jako kompozycje pakowo-polimerowe, wykorzystywane są do produkcji lepików i materiałów izolacyjno-uszczelniające (tzw. bitumiczne pokrycia dachowe) oraz jako substancja wiążąca ziarna wypełniacza w procesie formowania kształtek. Ważną dziedziną jest zastosowanie paków jako bitumicznych dodatków do mieszanek koksowniczych, wpływających na poprawę własności koksu metalurgicznego. Paki wysokojakościowe znajdują zastosowanie w następujących obszarach:

- otrzymywanie kokсів elektrodowych stanowiących wypełniacz wyrobów otrzymywanych według klasycznej technologii przemysłu elektrodowego,
- prekursor węglowej matrycy w kompozytach z włóknami węglowymi,
- otrzymywanie włókien węglowych przeznaczonych do wytwarzania sorbentów węglowych,
- otrzymywanie tzw. paków mezofazowych stanowiących materiał wyjściowy dla szeregu nowych wyrobów, m.in. wysokomodułowych włókien węglowych, konstrukcyjnych elementów węglowych i grafitowych oraz węgla aktywnych.

1.3. Metody badań właściwości substancji pakowych

Określenie właściwości użytkowych paku oraz oszacowanie jego przydatności do konkretnego procesu technologicznego polega najczęściej na wykonaniu kilku prostych badań fizykochemicznych, takich jak:

- zakres temperatury wrzenia,
- temperatura mięknięcia,
- gęstość,
- rozpuszczalność w specyficznych rozpuszczalnikach (QI i TI),
- zawartość popiołu,
- liczba koksowania,
- zawartość części lotnych,
- lepkość,
- skład elementarny.

Właściwości te są odzwierciedleniem budowy i udziału składników paku. Sposób wykonania oznaczeń określają odpowiednie normy.



II. Cel ćwiczenia

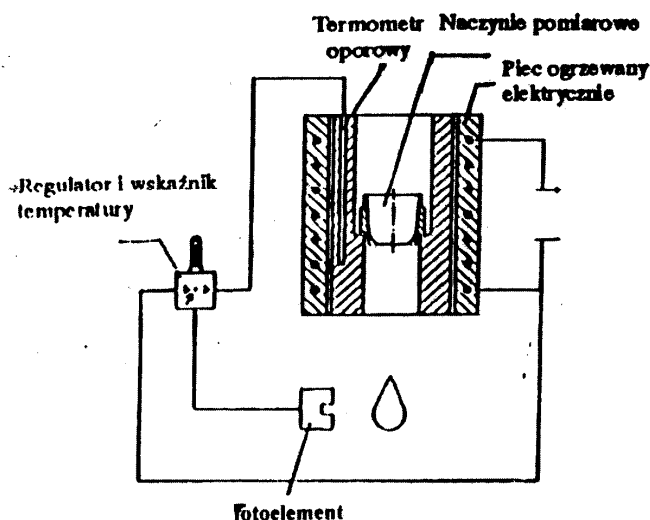
Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z wybranymi metodami badań właściwości użytkowych substancji pakowej (temperatury mięknięcia, liczby koksovania oraz części nierozpuszczalnych w toluenie) oraz ocena możliwości jej zastosowania w konkretnym procesie technologicznym.

III. Wykonanie ćwiczenia

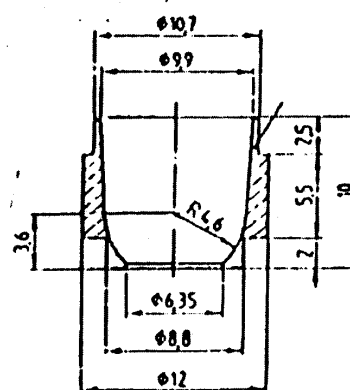
3.1. Oznaczenie temperatury mięknięcia metodą Mettlera (PN-C-97067:1999)

Pomiar polega na określeniu temperatury, w której badana próbka ogrzewana w atmosferze powietrza w stałych warunkach ($2^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wypłynie pod własnym ciężarem z cylindrycznego naczynia pomiarowego (rys. 2) o średnicy otworu wypływowego 6,35 mm (1/4 cala) i po spłynięciu w dół na odległość 20 mm przerwie wiązkę światła w dolnej części urządzenia pomiarowego. Oznaczenie wykonuje się w aparacie Mettler FP90 (rys. 1).

Naczynie pomiarowe może być napełniane próbką w stanie płynnym lub stałym do stałej objętości. Sposób napełniania, a tym samym masa umieszczonej próbki, ma pewien wpływ na wyniki pomiarów. Wybór metody narzuca norma.



Rys. 1 Schemat aparatu



Rys. 2 Naczynie pomiarowe

Próbki stałe o temperaturze mięknięcia poniżej 150°C umieszcza się w naczyniu w stanie płynnym. W tym celu pak topi się wstępnie w tyglu porcelanowym tak, aby nie nastąpiło przegrzanie na ściankach oraz nie ulatniały się pary substancji smołowych. Próbka może być



nagrzana do temperatury około 20°C powyżej przewidywanej temperatury mięknięcia. Próbkę ostrożnie miesza się w celu usunięcia pęcherzyków powietrza i tworzącej się na powierzchni piany, a następnie przelewa do naczynia pomiarowego do wysokości górnej krawędzi. Pod ostygnięciem wyrównuje się górną krawędź gorącym nożem.

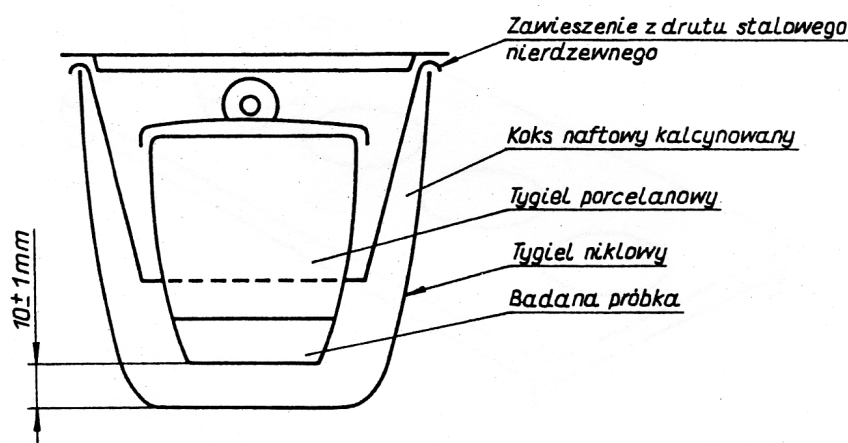
Próbki stałe o temperaturze mięknięcia powyżej 150°C rozdrabnia się do ziarna poniżej 0,2 mm i wsypuje stopniowo do naczynia pomiarowego ubijając, przy pomocy pręta stalowego, aż do całkowitego wypełnienia naczynia.

Naczynie z próbką łączy się z metalowymi tulejami pomocniczymi, umieszcza w urządzeniu pomiarowym, a następnie programuje początkową i końcową temperaturę oraz szybkość ogrzewania. Temperatura początkowa pomiaru powinna być niższa o 20-25°C od przewidywanej temperatury mięknięcia. Zarejestrowana temperatura mięknięcia podawana jest na wyświetlaczu z dokładnością do 0,1°C. Za wynik oznaczenia przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń różniących się nie więcej niż o 0,5°C, zaokrągloną do 0,1°C.

W przypadku próbki o nieznannej temperaturze mięknięcia wykonuje się pomiar orientacyjny przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Ponieważ oznaczona temperatura mięknięcia zależy od szybkości ogrzewania, otrzymany wynik może być wyższy od właściwej temperatury mięknięcia o około 15-40°C.

3.2. Oznaczenie liczba koksowania (PN-ISO 6998:2001)

Oznaczenie polega na karbonizacji próbki paku w temperaturze 550°C przez 2,5 h, przy ograniczonym dostępie powietrza i w znormalizowanym zestawie tygiel porcelanowy/koks kalcynowany/tygiel niklowy zapewniającym powtarzalne warunki termofizyczne (rys. 3).



Rys. 3 Zestaw tygla porcelanowego/zasyпки/tygla niklowego do oznaczania LK



Do badań należy przygotować pak rozdrobiony do ziarna poniżej 0,3 mm. Jeżeli pak nie nadaje się do skruszenia (paki „miękkie”) należy go stopić i odważyć w stanie płynnym. Przeznaczone do analizy tygły porcelanowe powinny być wyprażone w temperaturze $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ do stałej masy (minimum 2h) i ostudzone w eksykatorze do temperatury pokojowej. Oznaczenie przeprowadza się dla dwóch próbek paku równolegle.

Puste tygły porcelanowe waży się razem z pokrywkami z dokładnością do 0,001g i dodaje $1\pm 0,05\text{g}$ próbki zważonej z dokładnością do 0,001g. Na tyglu niklowym mocuje się druciane zawieszenie i nasypuje na dno warstwę $10\pm 1\text{ mm}$ kalcynowanego koksu naftowego. Tygiel porcelanowy wraz z odważką badanej próbki umieszcza się na zawieszonym drucianym w tyglu niklowym w taki sposób, aby dno tygla porcelanowego znajdowało się na podłożu z koksu naftowego, a następnie dosypuje się koksu naftowego w takiej ilości, aby tygiel porcelanowy z pokrywką był całkowicie w nim zanurzony. Całość przykrywa się dodatkową pokrywką niklową i umieszcza na podstawce stalowej.

Za pomocą szczyptic, gotowy zestaw wstawia się do pieca nagrzanego do temperatury $550\pm 10^{\circ}\text{C}$ i praży się przez 2,5 h. Po tym czasie podstawkę z tyglami wyjmuje się, a po kilkuminutowym przestygnięciu wyjmuje się tygły porcelanowe i pozostawia do całkowitego ostygnięcia do temperatury pokojowej. Zimne tygły oczyszcza się z pyłu koksu naftowego i waży wraz z zawartością z dokładnością do 0,001g.

Liczbę koksowania oblicza się w procentach masowych, osobno dla każdej z próbek, wg poniższego wzoru:

$$LK = \frac{m_2 - m_1}{m} 100\%$$

w którym:

m – masa próbki paku, g

m_1 – masa pustego tygla porcelanowego z pokrywką, g

m_2 – masa tygla z pokrywką i pozostałością, g

Różnica LK między równoległymi oznaczeniami nie powinna przekroczyć 1% względnego wyniku niższego. Jeśli ten warunek nie jest spełniony, oznaczenie należy powtórzyć. Za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1%.

3.3. Oznaczenie części nierozpuszczalne w toluenie (PN-ISO 6376:1996)

Oznaczenie polega na wagowym określeniu części badanej próbki paku, która nie ulegnie rozpuszczeniu we wrzącym toluenie w określonym czasie.



Przy badaniu paku „twardego” (wysoka temperatura mięknięcia) należy go zmielić do ziarna poniżej 0,2 mm. Paki „miękkie” oznacza się w dowolnej granulacji. Oznaczenie wykonuje się dla co najmniej dwóch próbek paku, analizowanych jedna po drugiej. Wszystkie operacje wykonywane przy użyciu gorącego toluenu wykonuje się pod wyciągiem.

Oznaczenie rozpoczyna się od przygotowania lejka szklanego ze spiekami o porowatości <math><16 \mu\text{m}</math>. Lejek suszy się w temperaturze 105-110°C przez 1 h, a następnie schładza w eksykatorze do temperatury pokojowej i waży z dokładnością do 0,001 g.

Próbkę 1g paku odważa się z dokładnością do 0,001 g, umieszcza w kolbie stożkowej ze szlifem o poj. 500 cm³, zalewa 100 cm³ gorącego (ok. 80°C) toluenu i miesza się ręcznie do rozpuszczenia ziaren paku. Paki „miękkie” w tych warunkach wykazują tendencje do tworzenia kropli, trudno poddających się rozpuszczaniu we wrzącym toluenie. W takim przypadku pak należy zalewać zimnym toluenem, a następnie stopniowo podgrzewać kolbę do ok. 80°C, często mieszając jej zawartość.

Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną chłodzoną wodą i doprowadza do równomiernego wrzenia. Ogrzewanie z deflegmacją kontynuuje się przez 30 min. Następnie, gorącą zawiesinę natychmiast sączy się przez przygotowany wcześniej lejek ze spiekami, stosując łagodne ssanie. Resztki roztworu oraz substancji nierozpuszczonej, pozostałych na ściankach kolby wmywa się małymi porcjami gorącego toluenu, aż w całości zostaną przeniesione na filtr. W przypadku, gdy po ostatniej porcji toluenu, filtrat wciąż wykazuje barwę jasnożółtą, należy kontynuować przemywanie gorącym rozpuszczalnikiem do utraty barwy. Na zakończenie, filtr z zawartością przemywa się dwoma porcjami zimnego acetonu, po 10 cm³ każda.

Lejek wymontowuje się z zestawu do sączenia i umieszcza w suszarce w temperaturze 105-110°C na ok. 1 h, a po ochłodzeniu w eksykatorze do temperatury pokojowej, waży z dokładnością do 0,001 g.

Zawartość substancji nierozpuszczalnych w toluenie, wyrażoną w procentach wagowych, oblicza się ze wzoru:

$$TI = \frac{m_1 - m_2}{m_0} 100\%$$

gdzie:

m_0 – masa próbki paku, g

m_1 – masa filtra z wysuszoną substancją nierozpuszczalną, g

m_2 - masa pustego filtra, g



Różnica TI między dwoma następującymi po sobie oznaczeniami nie powinna przekroczyć 0,5% względnego wyniku niższego. Jeśli ten warunek nie jest spełniony, należy przeprowadzić kolejne oznaczenie. Za wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną dwóch spójnych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1%.

IV. Bibliografia

1. J. Machnikowski, „Przemiany mezofazowe w pakach pochodzenia karbochemicznego – kształtowanie anizotropii optycznej”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997
2. Norma Polska PN-C-97067:1999, „Produkty węglowodorne - Oznaczanie punktu mięknięcia metodą Mettlera”
3. Norma Polska PN-ISO 6998:2001, „Materiały węglowe stosowane do produkcji aluminium - Pak do elektrod - Oznaczanie liczby koksowania”
4. Norma Polska PN-ISO 6376:1997, „Materiały węglowe stosowane do produkcji aluminium - Pak do elektrod - Oznaczanie zawartości składników nierozpuszczalnych w toluenie”

V. Schemat sprawozdania





Przemysłowe laboratorium technologii ropy naftowej i węgla II		
Właściwości technologiczne paku		
Grupa	Studenci	Data
Ocena		

Cel pracy

Surowiec do badań

Zaobserwowane odstępstwa od procedury opisanej w instrukcji

Wyniki (wraz z obliczeniami)



Wnioski