


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Комсомольский-на-Амуре государственный университет»

УТВЕРЖДАЮ  
Декан факультета  
Факультет машиностроительных и химиче-  
ских технологий

  
Саблин П.А.  
«28» 04 2021 г.

## РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

### «Химическая технология углеродных материалов»

Направление подготовки	18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы	Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов
Квалификация выпускника	Бакалавр
Год начала подготовки (по учебному плану)	2021
Форма обучения	Очная форма
Технология обучения	Традиционная

Курс	Семестр	Трудоемкость, з.е.
4	7	2

Вид промежуточной аттестации	Обеспечивающее подразделение
Зачёт	Кафедра «Химия и химические технологии»

Разработчик рабочей программы:

Доцент, Кандидат технических наук



Проценко А.Е

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий кафедрой

Кафедра «Химия и химические технологии»



Шакирова О.Г.

## 1 Введение

Рабочая программа и фонд оценочных средств дисциплины «Химическая технология углеродных материалов» составлены в соответствии с требованиями федерального государственного образовательного стандарта, утвержденного приказом Минобрнауки Российской Федерации от 07.08.2020 № 922, и основной профессиональной образовательной программы подготовки «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» по направлению подготовки «18.03.01 Химическая технология».

Практическая подготовка реализуется на основе:

Профессиональный стандарт 19.002 «СПЕЦИАЛИСТ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ НЕФТИ И ГАЗА».

Обобщенная трудовая функция: В Обеспечение и контроль работы технологических объектов и структурных подразделений нефтегазоперерабатывающей организации (производства).

НЗ-4 Технические требования, предъявляемые к сырью, материалам и готовой продукции производства, НЗ-5 Технология производства товарной продукции.

Задачи дисциплины	Освоение студентами комплекса теоретических знаний технологических процессов производства углеродных материалов и композитов на основе углерода. Изучение технологического оборудования на всех этапах производства углеродных материалов и оценка качества исходного сырья и товарной продукции, определяющих направление их использования в народном хозяйстве;
Основные разделы / темы дисциплины	<p><b>Итоговый контроль:</b> РГР, Лабораторный журнал</p> <p><b>Технологическая схема производства углеграфитовых материалов:</b> Подготовка твердых углеродных наполнителей, Технология дробления и размола твердых сырьевых компонентов, Прессование и обжиг углеграфитовых заготовок, Исследование процесса прессования и обжига, Определение степени отверждения смол, Пиролиз гидратцеллюлозного волокнистого материала, Получение многослойных углеродистых нанотрубок пиролизом метана, Подготовка к лабораторным работам, оформление лабораторного журнала, выполнение расчетно-проектного задания</p> <p><b>Сырьевые материалы:</b> Свойства углерода и структура углеграфитовых материалов, Сырьевые материалы, Метод определения насыпной плотности гранулированного технического углерода, Определение зольности в твердых углеродистых материалах, Метод определения удельной адсорбционной поверхности, Подготовка к лабораторным работам, оформление лабораторного журнала</p>

## 2 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с индикаторами достижения компетенций

Процесс изучения дисциплины «Химическая технология углеродных материалов» направлен на формирование следующих компетенций в соответствии с ФГОС ВО и основной образовательной программой (таблица 1):

Таблица 1 – Компетенции и индикаторы их достижения

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине
<b>Профессиональные</b>		
ПК-1 Способен принимать технические решения при разработке технологических процессов нефтегазопереработки, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения	ПК-1.1 Знает конкретные технические решения типовых технологических процессов нефтегазопереработки, технические средства и технологии, экологические последствия ПК-1.2 Умеет выбирать технические средства и технологии нефтегазопереработки с учетом экологических последствий их применения ПК-1.3 Владеет навыками контроля работы технологических объектов и структурных подразделений нефтегазоперерабатывающих заводов	Знать: методы определения состава, структуры вещества, механизмов химических процессов, их теоретически основы, возможности и границы применимости; Уметь: применять методы и алгоритмы автоматизации; Владеть: методами определения оптимальных и рациональных технологических режимах работы оборудования;

### 3 Место дисциплины (модуля) в структуре образовательной программы

Дисциплина «Химическая технология углеродных материалов» изучается на 4 курсе, 7 семестре.

Дисциплина входит в состав блока 1 «Дисциплины (модули)» и относится к вариативной части.

Для освоения дисциплины необходимы знания, умения, навыки и / или опыт практической деятельности, сформированные в процессе изучения дисциплин / практик: «Оборудование нефтегазоперерабатывающих заводов», «Технология первичной переработки нефти и газа», «Производственная практика (технологическая (проектно-технологическая) практика), 6 семестр».

Знания, умения и навыки, сформированные при изучении дисциплины «Химическая технология углеродных материалов», будут востребованы при изучении последующих дисциплин: «Производственная практика (преддипломная практика)», «Производственная практика (технологическая (проектно-технологическая) практика), 8 семестр».

Дисциплина «Химическая технология углеродных материалов» частично реализуется в форме практической подготовки. Практическая подготовка организуется путем проведения / выполнения лабораторных работ, самостоятельных работ.

Дисциплина «Химическая технология углеродных материалов» в рамках воспитательной работы направлена на формирование у обучающихся активной гражданской позиции, уважения к правам и свободам человека, знания правовых основ и законов, воспитание чувства ответственности или умения аргументировать, самостоятельно мыслить, развивает творчество, профессиональные умения или творчески развитой личности, системы осознанных знаний, ответственности за выполнение учебно-производственных заданий и т.д.

**4 Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества академических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся**

Общая трудоемкость (объем) дисциплины составляет 2 з.е., 72 акад. час.

Распределение объема дисциплины (модуля) по видам учебных занятий представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Объем дисциплины (модуля) по видам учебных занятий

Объем дисциплины	Всего академических часов
Общая трудоемкость дисциплины	72
<b>Контактная аудиторная работа обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий), всего</b>	32
<b>В том числе:</b>	
<b>занятия лекционного типа</b> (лекции и иные учебные занятия, предусматривающие преимущественную передачу учебной информации педагогическими работниками), в том числе в форме практической подготовки:	16
<b>занятия семинарского типа</b> (семинары, практические занятия, практикумы, лабораторные работы, коллоквиумы и иные аналогичные занятия), в том числе в форме практической подготовки:	16
<b>Самостоятельная работа обучающихся и контактная работа</b> , включающая групповые консультации, индивидуальную работу обучающихся с преподавателями (в том числе индивидуальные консультации); взаимодействие в электронной информационно-образовательной среде вуза	40
Промежуточная аттестация обучающихся – Зачёт	0

**5 Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебной работы**

Таблица 3 – Структура и содержание дисциплины (модуля)

Наименование разделов, тем и содержание материала	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу обучающихся и трудоемкость (в часах)			СРС
	Контактная работа преподавателя с обучающимися			
	Лекции	Семинарские (практические занятия)	Лабораторные занятия	
<b>Итоговый контроль</b>				
<b>Технологическая схема производства углеграфитовых материалов</b>				

<b>Подготовка твердых углеродных наполнителей</b>	4			
<b>Технология дробления и размола твердых сырьевых компонентов</b>	2			
<b>Прессование и обжиг углеграфитовых заготовок</b>	4			
<b>Исследование процесса прессования и обжига</b>			4	
<b>Определение степени отверждения смол</b>			2	
<b>Пиролиз гидратцеллюлозного волокнистого материала</b>			2	
<b>Получение многослойных углеродистых нанотрубок пиролизом метана</b>			2	
<b>Подготовка к лабораторным работам, оформление лабораторного журнала</b>				10
<b>выполнение расчетно-проектного задания</b>				10
<b>Сырьевые материалы</b>				
<b>Свойства углерода и структура углеграфитовых материалов</b>	4			
<b>Сырьевые материалы</b>	2			
<b>Метод определения насыпной плотности гранулированного технического углерода</b>			2	
<b>Определение зольности в твердых углеродистых материалах</b>			2	
<b>Метод определения удельной адсорбционной поверхности</b>			2	
<b>Подготовка к лабораторным работам, оформление лабораторного журнала</b>				20
<b>ИТОГО по дисциплине</b>	16		16	40

## 6 Внеаудиторная самостоятельная работа обучающихся по дисциплине (модулю)

При планировании самостоятельной работы студенту рекомендуется руководствоваться следующим распределением часов на самостоятельную работу (таблица 4):

Таблица 4 – Рекомендуемое распределение часов на самостоятельную работу

Компоненты самостоятельной работы	Количество часов
Выполнение отчета и подготовка к защите лаб. раб.	20
Выполнение отчета и подготовка к защите РГР	20

## 7 Оценочные средства для проведения текущего контроля и промежуточной аттестации обучающихся по дисциплине (модулю)

Фонд оценочных средств для проведения текущего контроля успеваемости и промежуточной аттестации представлен в Приложении 1.

Полный комплект контрольных заданий или иных материалов, необходимых для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю), практике хранится на кафедре-разработчике в бумажном и электронном виде.

## 8 Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины (модуля)

### 8.1 Основная литература

1. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Санкт-Петербург: Недра, 2009. – 832.

2. Новгородова М.И. Кристаллохимия природных полиморфов углерода: от графита до графена [Электронный ресурс] : монография / М.И. Новгородова. – Ростов-на-Дону: Южный федеральный университет, 2009. – 120 с. // IPRbooks : электронно-библиотечная система. – (дата обращения: 12.06.2021). — Режим доступа: для авторизир. пользователей.

3. Крутский, Ю.Л. Производство углеграфитовых материалов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю.Л. Крутский. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2012. – 116 с. // IPRbooks : электронно-библиотечная система. - (дата

### 8.2 Дополнительная литература

1. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.:Металлургия, 1972. – 432 с.

2. Графитация углеродных материалов. Соседов В.П., Чалых Е.Ф. М.:Металлургия, 1987. – 176 с.

3. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.:Металлургия, 1972. – 256 с.

4. Левашова А.И., Кравцов А.В., Сухинина О.С. Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов. Электронное учебное пособие для студентов специальности 240403, ТПУ, 2006. – 102 с.

5. Левашова А.И. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Электронное учебное пособие для студентов специальности 240403, ТПУ, 2005. – 109 с.

### 8.3 Методические указания для студентов по освоению дисциплины

Основные методические указания для выполнения РГР и лабораторных работ представлены в приложении 2

### 8.4 Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы, используемые при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

1. Единое окно доступа к образовательным ресурсам [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://window.edu.ru>, свободный. - Загл. с экрана.
2. Научная электронная библиотека [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/defaultx.asp>, свободный. - Загл. с экрана

8.5 Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1. Химический портал <http://www.xumuk.ru>
2. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://elibrary.ru>, свободный.
3. Естественнонаучный образовательный портал [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://en.edu.ru>, свободный.

8.6 Лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение, используемое при осуществлении образовательного процесса по дисциплине

Таблица 5 – Перечень используемого программного обеспечения

Наименование ПО	Реквизиты / условия использования
Microsoft Imagine Premium	Microsoft Imagine Premium
Open Office	Свободная лицензия, условия использования по ссылке: <a href="https://www.openoffice.org/license.html">https://www.openoffice.org/license.html</a>

## 9 Организационно-педагогические условия

Организация образовательного процесса регламентируется учебным планом и расписанием учебных занятий. Язык обучения (преподавания) - русский. Для всех видов аудиторных занятий академический час устанавливается продолжительностью 45 минут.

При формировании своей индивидуальной образовательной траектории обучающийся имеет право на перезачет соответствующих дисциплин и профессиональных модулей, освоенных в процессе предшествующего обучения, который освобождает обучающегося от необходимости их повторного освоения.

### 9.1 Образовательные технологии

Учебный процесс при преподавании курса основывается на использовании традиционных, инновационных и информационных образовательных технологий. Традиционные образовательные технологии представлены лекциями и семинарскими (практическими) занятиями. Инновационные образовательные технологии используются в виде широкого применения активных и интерактивных форм проведения занятий. Информационные образовательные технологии реализуются путем активизации самостоятельной работы студентов в информационной образовательной среде.

### 9.2 Занятия лекционного типа

Лекционный курс предполагает систематизированное изложение основных вопросов учебного плана.

На первой лекции лектор обязан предупредить студентов, применительно к какому базовому учебнику (учебникам, учебным пособиям) будет прочитан курс.



Лекционный курс должен давать наибольший объем информации и обеспечивать более глубокое понимание учебных вопросов при значительно меньшей затрате времени, чем это требуется большинству студентов на самостоятельное изучение материала.

### **9.3 Занятия семинарского типа**

Семинарские занятия представляют собой детализацию лекционного теоретического материала, проводятся в целях закрепления курса и охватывают все основные разделы.

Основной формой проведения семинаров является обсуждение наиболее проблемных и сложных вопросов по отдельным темам, а также разбор примеров и ситуаций в аудиторных условиях. В обязанности преподавателя входят: оказание методической помощи и консультирование студентов по соответствующим темам курса.

Активность на семинарских занятиях оценивается по следующим критериям:

- ответы на вопросы, предлагаемые преподавателем;
- участие в дискуссиях;
- выполнение проектных и иных заданий;
- ассистирование преподавателю в проведении занятий.

Ответ должен быть аргументированным, развернутым, не односложным, содержать ссылки на источники.

Доклады и оппонирование докладов проверяют степень владения теоретическим материалом, а также корректность и строгость рассуждений.

Оценивание заданий, выполненных на семинарском занятии, входит в накопленную оценку.

### **9.4 Самостоятельная работа обучающихся по дисциплине (модулю)**

Самостоятельная работа студентов – это процесс активного, целенаправленного приобретения студентом новых знаний, умений без непосредственного участия преподавателя, характеризующийся предметной направленностью, эффективным контролем и оценкой результатов деятельности обучающегося.

Цели самостоятельной работы:

- систематизация и закрепление полученных теоретических знаний и практических умений студентов;
- углубление и расширение теоретических знаний;
- формирование умений использовать нормативную и справочную документацию, специальную литературу;
- развитие познавательных способностей, активности студентов, ответственности и организованности;
- формирование самостоятельности мышления, творческой инициативы, способностей к саморазвитию, самосовершенствованию и самореализации;
- развитие исследовательских умений и академических навыков.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, уровня сложности, конкретной тематики.

Технология организации самостоятельной работы студентов включает использование информационных и материально-технических ресурсов университета.

Контроль результатов внеаудиторной самостоятельной работы студентов может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Студенты должны подходить к самостоятельной работе как к наиважнейшему средству закрепления и развития теоретических знаний, выработке единства взглядов на отдельные вопросы курса, приобретения определенных навыков и использования профессиональной литературы.

### 9.5 Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины

При изучении дисциплины обучающимся целесообразно выполнять следующие рекомендации:

1. Изучение учебной дисциплины должно вестись систематически.
2. После изучения какого-либо раздела по учебнику или конспектным материалам рекомендуется по памяти воспроизвести основные термины, определения, понятия раздела.
3. Особое внимание следует уделить выполнению отчетов по практическим занятиям и индивидуальным комплексным заданиям на самостоятельную работу.
4. Вся тематика вопросов, изучаемых самостоятельно, задается на лекциях преподавателем. Им же даются источники (в первую очередь вновь изданные в периодической научной литературе) для более детального понимания вопросов, озвученных на лекции.

При самостоятельной проработке курса обучающиеся должны:

- просматривать основные определения и факты;
- повторить законспектированный на лекционном занятии материал и дополнить его с учетом рекомендованной по данной теме литературы;
- изучить рекомендованную литературу, составлять тезисы, аннотации и конспекты наиболее важных моментов;
- самостоятельно выполнять задания, аналогичные предлагаемым на занятиях;
- использовать для самопроверки материалы фонда оценочных средств.

## 10 Описание материально-технического обеспечения, необходимого для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)

### 10.1 Учебно-лабораторное оборудование

Таблица 6 – Перечень оборудования лаборатории

Аудитория	Наименование аудитории (лаборатории)	Используемое оборудование
417/1	Мультимедийная аудитория	Современные средства воспроизведения и визуализации любой видео и аудио информации, получения и передачи электронных документов. Типовая комплектация мультимедийной аудитории состоит из: мультимедийного проектора, автоматизированного проекционного экрана, акустической системы, включающей тач-скрин доску, персональный компьютер (с техническими характеристиками не ниже Intel Core i3-2100, DDR3 4096Mb, 500Gb), интерфейсы подключения: USB, audio, HDMI
420/1	Лаборатория технологии нефти и газа	Химическая посуда, реактивы, Лабораторный pH/иономер

208/2	Центр коллективного пользования	Синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx (Дериватограф), Дилатометр DIL 402 PC, Прибор для измерения теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400 Инфракрасный спектрофотометр IRAffinity-1
-------	---------------------------------	--

При реализации дисциплины «Химическая технология углеродных материалов» на базе профильной организации используется материально-техническое обеспечение, перечисленное в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Материально-техническое обеспечение дисциплины

Стандартное или специализированное оборудование, обеспечивающее выполнение заданий	Назначение оборудования
Синхронный термоанализатор Netzsch STA 409 PC Luxx	Термонанализ (термогравиметрия и дифференциальная сканирующая каллориметрия)
Дилатометр Netzsch DIL 402 PC	Дилатометрия, изучения фазовых переходов материалов, определения КЛТР
Инфракрасный спектрофотометр Shimadzu IRAffinity-1	Идентификация химического состава веществ

## 10.2 Технические и электронные средства обучения

При проведении занятий используется аудитория, оборудованная проектором (стационарным или переносным) для отображения презентаций. Кроме того, при проведении лекций и практических занятий необходим компьютер с установленным на нем браузером и программным обеспечением для демонстрации презентаций.

Для реализации дисциплины подготовлены следующие презентации:

- 1 Введение в химическую технологию углеродных материалов
- 2 Оборудование для получения углеродных материалов

## 11 Иные сведения

### Методические рекомендации по обучению лиц с ограниченными возможностями здоровья и инвалидов

Освоение дисциплины обучающимися с ограниченными возможностями здоровья может быть организовано как совместно с другими обучающимися, так и в отдельных группах. Предполагаются специальные условия для получения образования обучающимися с ограниченными возможностями здоровья.

Профессорско-педагогический состав знакомится с психолого-физиологическими особенностями обучающихся инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья, индивидуальными программами реабилитации инвалидов (при наличии). При необходимости осуществляется дополнительная поддержка преподавания тьюторами, психологами, социальными работниками, прошедшими подготовку ассистентами.

В соответствии с методическими рекомендациями Минобрнауки РФ (утв. 8 апреля 2014 г. N АК-44/05вн) в курсе предполагается использовать социально-активные и рефлексивные методы обучения, технологии социокультурной реабилитации с целью оказания помощи в установлении полноценных межличностных отношений с другими студентами, создании комфортного психологического климата в студенческой группе. Подбор и разработка учебных материалов производится с учетом предоставления материала в различных формах: аудиальной, визуальной, с использованием специальных технических средств и информационных систем.

Освоение дисциплины лицами с ОВЗ осуществляется с использованием средств обучения общего и специального назначения (персонального и коллективного использования). Материально-техническое обеспечение предусматривает приспособление аудиторий к нуждам лиц с ОВЗ.

Форма проведения аттестации для студентов-инвалидов устанавливается с учетом индивидуальных психофизических особенностей. Для студентов с ОВЗ предусматривается доступная форма предоставления заданий оценочных средств, а именно:

- в печатной или электронной форме (для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата);
- в печатной форме или электронной форме с увеличенным шрифтом и контрастностью (для лиц с нарушениями слуха, речи, зрения);
- методом чтения ассистентом задания вслух (для лиц с нарушениями зрения).

Студентам с инвалидностью увеличивается время на подготовку ответов на контрольные вопросы. Для таких студентов предусматривается доступная форма предоставления ответов на задания, а именно:

- письменно на бумаге или набором ответов на компьютере (для лиц с нарушениями слуха, речи);
- выбором ответа из возможных вариантов с использованием услуг ассистента (для лиц с нарушениями опорно-двигательного аппарата);
- устно (для лиц с нарушениями зрения, опорно-двигательного аппарата).

При необходимости для обучающихся с инвалидностью процедура оценивания результатов обучения может проводиться в несколько этапов.

## ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине

### «Химическая технология углеродных материалов»

Направление подготовки	18.03.01 Химическая технология
Направленность (профиль) образовательной программы	Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов
Квалификация выпускника	Бакалавр
Год начала подготовки (по учебному плану)	2021
Форма обучения	Очная форма
Технология обучения	Традиционная

Курс	Семестр	Трудоемкость, з.е.
4	7	2

Вид промежуточной аттестации	Обеспечивающее подразделение
Зачёт	Кафедра «Химия и химические технологии»

## 1 Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с индикаторами достижения компетенций

Таблица 1 – Компетенции и индикаторы их достижения

Код и наименование компетенции	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине
<b>Профессиональные</b>		
ПК-1 Способен принимать технические решения при разработке технологических процессов нефтегазопереработки, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения	<p>ПК-1.1 Знает конкретные технические решения типовых технологических процессов нефтегазопереработки, технические средства и технологии, экологические последствия</p> <p>ПК-1.2 Умеет выбирать технические средства и технологии нефтегазопереработки с учетом экологических последствий их применения</p> <p>ПК-1.3 Владеет навыками контроля работы технологических объектов и структурных подразделений нефтегазоперерабатывающих заводов</p>	<p>Знать: методы определения состава, структуры вещества, механизмов химических процессов, их теоретические основы, возможности и границы применимости;</p> <p>Уметь: применять методы и алгоритмы автоматизации;</p> <p>Владеть: методами определения оптимальных и рациональных технологических режимах работы оборудования;</p>

Таблица 2 – Паспорт фонда оценочных средств

Контролируемые разделы (темы) дисциплины	Формируемая компетенция	Наименование оценочного средства	Показатели оценки
РГР	ПК-1 Способен принимать технические решения при разработке технологических процессов нефтегазопереработки, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения	РГР	Полная и своевременная подготовка ответов на каждое задание
Лабораторный журнал	ПК-1 Способен принимать технические решения при разработке технологических процессов нефтегазопереработки, выбирать технические средства и технологии с учетом экологических последствий их применения	Лабораторная работа	Полное выполнение всех заданий

## 2 Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующие процесс формирования компетенций

Методические материалы, определяющие процедуры оценивания знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, представлены в виде технологической карты дисциплины (таблица 3).

Таблица 3 – Технологическая карта

Наименование оценочного средства	Сроки выполнения	Шкала оценивания	Критерии оценивания
7 семестр <b>Промежуточная аттестация в форме «Зачет»</b>			
РГР	15 недель	10	Оценивается полнота раскрытия темы, владение материалом 10 баллов - студент правильно выполнил задание. Показал отличные знания, умения, навыки в рамках освоенного учебного материала. 8 балла - студент выполнил задание с небольшими неточностями. Показал хорошие знания, умения, навыки в рамках освоенного учебного материала. 6 балла - студент выполнил задание с существенными неточностями. Показал удовлетворительные знания, умения, навыки в рамках освоенного учебного материала. 4 балла - при выполнении задания студент продемонстрировал недостаточный уровень знаний, умения, навыки. 0 баллов – задание не выполнено.
Лабораторная работа	0 неделя	10	10 баллов - студент правильно выполнил и оформил лабораторную работу. Показал отличные знания в рамках освоенного учебного материала. 8 балла - студент выполнил работу с небольшими неточностями. Показал хорошие знания в рамках освоенного учебного материала. 6 балла - студент выполнил работу с существенными неточностями. Показал удовлетворительные знания в рамках освоенного учебного материала. 4 балла - при выполнении работы студент продемонстрировал недостаточный уровень знаний. 0 баллов – задание не выполнено.
<b>ИТОГО:</b>		20 баллов	
<p><b>Критерии оценки результатов обучения по дисциплине:</b>            Пороговый (минимальный) уровень для аттестации в форме зачета – 75 % от максимально возможной суммы баллов</p>			

### **3 Типовые контрольные задания или иные материалы, необходимые для оценки знаний, умений, навыков и (или) опыта деятельности, характеризующие процесс формирования компетенций в ходе освоения образовательной программы**

#### **Пример заданий для расчетно-графической работы**

Дать определения, представить графические зависимости физико-химических характеристик

##### **Вариант 1**

1. Фуллерены.

2. Роль связующих в производстве углеродных материалов. Виды используемых связующих. Характеристика связующих.

Каменноугольный пек. Способы получения каменноугольных пеков. Классификация пеков по способам получения и температуре размягчения. Оценка каменноугольного пека по основным технологическим параметрам в соответствии с ГОСТ на электродные пеки.

##### **Вариант 2**

1. Углеродные нанотрубки.

2. Молекулярный вес, поверхностное натяжение, вязкость, смачивающая способность. Оценка степени ароматичности, ИК-спектроскопия, определение функциональных групп в каменноугольном пеке и их характеристики. Растворение пека в различных органических растворителях в целях разделения его на компоненты. Требования, предъявляемые к количественному соотношению отдельных компонентов в пеке.

##### **Вариант 3**

1. Синтетические алмазы.

2. Термохимические и структурные превращения каменноугольных пеков в процессе обжига и графитации. Мезофазные превращения в пеках. Влияние углеродного наполнителя на термохимические и структурные превращения в каменноугольных пеках. Особенности этих превращений при использовании в качестве наполнителя прокаленного и непрокаленного кокса.

##### **Вариант 4**

1. Углеродные волокна.

2. Связующие материалы не каменноугольного происхождения. Нефтяные битумы и пеки. Получение и основные свойства. Молекулярная структура нефтяных пеков и ее отличие от структуры каменноугольных пеков. Преимущества использования нефтяных пеков по сравнению с каменноугольными.

##### **Вариант 5**

1. Огнеупорные графитовые материалы.

2. Характеристика и технология получения каменноугольного связующего- сланцевого пека и синтетических смол.

##### **Вариант 6**

1. Угольные электроды.



2. Прокаливание углеграфитовых материалов. Цели прокаливания, характеристики коксов и антрацита до и после прокаливания. Теоретические основы процесса прокаливания; физические и химические процессы, протекающие при прокаливании.

### **Вариант 7**

1. Пористые углеродные материалы.
2. Типы прокалочного оборудования: вращающиеся прокалочные печи, ретортные и камерные прокалочные печи. Методы контроля прокаленных коксов и антрацита. Двухстадийное прокаливание коксов.

### **Вариант 8**

1. Графит.
2. Дробление, измельчение и рассев углеродистых материалов. Основные представления о механике измельчения твердых тел. Назначение операции измельчения. Машины для измельчения: дезинтеграторы, шаровые и вибрационные мельницы.

### **Вариант 9**

1. Стеклоуглерод.
2. Гранулометрический анализ, методы ситового и седиментационного анализа. Разделение измельченных материалов на фракции. Назначение операции грохочения. Классификация и типы грохотов: Воздушная классификация, скорость витания, коэффициент формы частиц.

### **Вариант 10**

1. Углеситаллы.
2. Устройство графитировочных печей и режимы графитации. Характеристика и классификация способов очистки графита: хлорная графитация, термическое рафинирование, газотермическое рафинирование.

### **Вариант 11**

1. Графен и нанографитные пленки.
2. Смешивание. Теоретические основы и технология процесса смешивания. Основные принципы составления рецептур коксопечковых масс и технологическая роль компонентов (коксов и пеков). Механико-химический эффект при смешивании коксопечковых масс. Оборудование и технологии смешивания. Вальцевание, бегунение, совместный помол коксопечковых смесей.

### **Вариант 12**

1. Новые функциональные покрытия на основе двумерно-упорядоченного линейно-цепочечного углерода
2. Прессование. Прессование в пресс-форму. Основные закономерности компрессионного уплотнения порошков, влияние расплавленного пека на вид компрессионных зависимостей. Внутреннее трение при прессовании, его влияние на распределение плотности прессовки

### **Вариант 13**

1. Нанопористые углеродные материалы из химически модифицированных материалов.

2. Технология прессования, требования к пресс-формам, температурный режим прессования.

Прессование выдавливанием. Связь между давлением прессования, скоростью выпрессовки и пластичностью массы.

#### **Вариант 14**

1. Нанографиты.
2. Методы количественной оценки пластичности массы. Технология прессования выдавливанием. Экструзионное прессование графитосмоляных композиций, пульсирующие прессы.

#### **Вариант 15**

1. Кокс.
2. Обжиг. Основные представления о превращениях углеродистых веществ при их термической обработке. Термография, термогравиметрия, термоволюмометрия. Изменения компонентного состава пека в процессе пиролиза, состав продуктов пиролиза пека. Понятие о спекаемости коксопечковых композиций.

#### **Вариант 16**

1. Антифрикционные материалы.
2. Конструкции печных агрегатов для обжига коксопечковых заготовок. Кольцевая печь типа Ридгаммера. Газовая среда в камерах, возможности окисления заготовок в процессе обжига и последствия этого. Типичные графики обжига.

#### **Вариант 17**

1. Рекристаллизованные графиты.
2. Пересыпочные материалы, технологические приемы борьбы с прикоксовыванием пересыпки. Обжиг в туннельных печах, их преимущество и недостатки. Другие типы обжиговых печей.

#### **Вариант 18**

1. Особочистые графиты.
2. Пропитка. Пористая структура графитов. Методы определения объема пор и их распределения по эффективным радиусам. Влияние пористости на свойства графита. Пропитка обожженного полуфабриката пеком и смолами с последующим обжигом как метод снижения пористости графита.

#### **Вариант 19**

1. Пиролитические углеродные материалы.
2. Технология пекопропитки, ее параметры (температура, давление), оборудование. Требования к пропиточным пекам.

#### **Вариант 20**

1. Слоистые углеродные соединения.
2. Графитация. Представления о структуре поликристаллического графита и механизме процесса графитации. Неупорядоченный углерод, турбостратная структура, трехмерное упорядочение. Рентгеноструктурные и электроннографические методы исследования структуры графита.

1. Какие существуют виды классификации углеграфитов?
2. Признаки по которым классифицируются углеграфитовые материалы?
3. В чем отличие искусственных углеграфитовых материалов от природных?
4. Где используются огнеупорные материалы ?
5. Перечислите основные свойства химически стойких изделий.
6. Чем отличаются электродные материалы от электроугольных ?
7. Какими свойствами графита объясняется эффект самосмазываемости при использовании их в качестве антифрикционных изделий ?
8. Какую функцию выполняют углеграфитовые материалы при работе ядерных реакторов ?
9. Классификация и характеристика применяемых углеграфитовых материалов.
10. Дать характеристику общих свойств углеграфитовых материалов: физические, механические, химические
11. Какое сырьё используется для получения углеграфитовых материалов?
12. В чем заключается роль графита как добавки в твердые углеродистые материалы ?
13. Что понимают под углеродными массами и пастами ?
14. Какие виды природного углеграфита знаете? Их структура.
15. Какими основными свойствами обладают природные и искусственные углеграфитовые материалы?
16. Перечислите основные требования, предъявляемые к антрацитам?
17. Какие марки коксов используются в производстве УГМ и каковы основные требования к ним?
18. Что представляет сажа в структурном отношении?
19. Перечислите требования, предъявляемые к связующим материалам.
20. Назовите основные свойства каменноугольной смолы как связующего.
21. Какими свойствами должен обладать каменноугольный пек, используемый в качестве связующего?
22. Что понимают под групповым составом каменноугольного пека?
23. На какие группы подразделяют сырьевые материалы для производства углеграфитовой продукции ?
24. Из каких этапов складывается технология приготовления электродной массы ?
25. В чем заключается принцип составления рецептур ?
26. Какова роль сырья, гранулометрического состава, выбора связующего и процесса смешивания 5. Технология получения графитовых материалов высокой чистоты.
27. Перечислите технологические стадии получения графитированных изделий?
28. Чем обусловлена необходимость стадии прокаливания?
29. Что используют в качестве сырья для пресс-порошков<sup>0</sup> 4. Какие существуют способы приготовления пресс-порошков?
30. Какие свойства наполнителя влияют на качество изделия при прессовании?
31. Какие виды прессования применяются при получении конструкционных материалов?
32. Почему для изготовления электродов используют прошивное прессование?
33. Какие свойства связующего влияют на качество изделия при обжиге?

34. Причины растрескивания изделий при прессовании и обжиге?
35. Каким способом можно увеличить скорость нагрева изделий при обжиге?
36. В чем заключается принцип работы печей графитации?

Приложение 2

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРОВЕДЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

При подготовке к лабораторной работе студент должен оформить лабораторный журнал, в который заносит информацию о теме лабораторной работы, ее цели, последовательности выполнения, используемых аппаратах и реактивах. Выполнение работы начинается после собеседования с преподавателем и получения допуска к лабораторной работе. Результаты работы оформляются студентом в виде таблиц и графиков, формулируются выводы по работе. Результаты работы обсуждаются и сравниваются с аналогичными данными литературных и справочных материалов. После выполнения лабораторной работы студент сдает теоретический коллоквиум по рекомендованной литературе. Список рекомендованной литературы приведен в конце каждой работы.

### **Общие положения работы в лаборатории**

Работа в химической лаборатории требует внимания, осторожности и строгого соблюдения порядка, установленного в лаборатории, а также правил техники безопасности и противопожарной техники. Выполнение этих условий обеспечивает успешное прохождение лабораторного практикума.

Большинство лабораторных работ по технологии топлива и углеродных материалов проводятся в условиях повышенных температур, с применением газовых горелок и электроприборов. Многие приборы и аппаратура для лабораторных установок изготавливаются из стекла. В лаборатории студенты работают с пылящими веществами, различными горючими органическими растворителями, минеральными кислотами и щелочами разной концентрации, веществами, раздражающими органы дыхания и действующими на нервную систему, с газами различного состава. Указанные факторы требуют аккуратности при проведении лабораторных работ.

### **Основные положения по технике безопасности в лаборатории**

1. Студенты допускаются к исполнению своих обязанностей только после прохождения вводного инструктажа о соблюдении мер безопасности, инструктажа на рабочем месте и после собеседования по вопросам техники безопасности.
2. Проведение всех видов инструктажа регистрируется в журнале.
3. Все работающие в лаборатории должны быть обеспечены необходимой спецодеждой и средствами индивидуальной защиты.
4. При работе в химической лаборатории необходимо надевать халат из хлопчатобумажной ткани.
5. Для защиты рук от действия кислот, щелочей, солей, растворителей применяют резиновые перчатки.
6. Приступая к работе, сотрудники обязаны осмотреть и привести в порядок свое рабочее место, освободить его от ненужных для работы предметов.
7. При работах в вытяжном шкафу створки шкафа следует поднимать на высоту не более 20 - 30 см так, чтобы в шкафу находились только руки, а наблюдение за ходом процесса вести через стекла шкафа.
8. Запрещается открывать и пересыпать угольные порошки вблизи открытого огня или нагревательного элемента.

9. Запрещается работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним.

10. Все сухие реактивы необходимо брать фарфоровыми ложками, шпателями.

11. При взвешивании твердых веществ всегда надо пользоваться какой-либо тарой. Недопустимо насыпать вещества непосредственно на чашку весов.

12. Работу с порошкообразными веществами для предотвращения их распыления нужно проводить в таких местах, где нет сквозняков или сильного движения воздуха.

13. Просыпавшийся на стол реактив нельзя всыпать обратно в ту же банку, где он хранится.

**Первая помощь при несчастных случаях в лаборатории**

1. О несчастном случае пострадавший или очевидец обязан немедленно поставить в известность преподавателя или лаборанта, который должен организовать первую помощь пострадавшему и вызвать врача.

2. При отравлении бензолом через пищевод вызвать рвоту. Дать слабительное, сделать искусственное дыхание и вдыхать кислород. Дать кофе.

3. При отравлении парами бензола вывести пострадавшего на свежий воздух, избегать охлаждения, дать вдыхать кислород.

4. При отравлении спиртом, этиловым эфиром, хлороформом дать 0,03 г фенамина или 0,1 г коразола, или 30 капель кордиамина, или 0,5 г бромистой камфоры. После этого дать крепкий чай или кофе. При необходимости делать искусственное дыхание и давать вдыхать кислород.

5. При ранениях (порезах) необходимо в первую очередь удалить из раны осколки, остановить кровотечение, промыть рану 2 %-ным раствором перманганата калия или спиртом и забинтовать. В случае загрязнения раны ее следует обработать пероксидом водорода. При обильном кровотечении из раны на конечности необходимо выше раны наложить давящую повязку, кровотечение из ран на других частях тела останавливают тугим перевязыванием раны стерильной марлей. При сильном кровотечении необходимо вызвать врача.

6. При термических ожогах первой степени (покраснение) обожженное место присыпать двууглекислым натрием, крахмалом или тальком. Наложить вату, смоченную этиловым спиртом. Повторять смачивание.

7. При ожогах щелочами промыть обильно водой, затем 2 %-ным раствором уксусной кислоты.

8. При ожогах кислотами промыть ожог большим количеством воды, затем 5 %-ным раствором бикарбоната натрия или 2 %-ным раствором соды.

### Общие сведения

Нефтяной кокс получают при коксовании нефтяного сырья в коксовых кубах, обогреваемых камерах и в аппаратах с движущимся теплоносителем. Исходным сырьём для коксования являются обычно нефтяные остатки: гудрон, мазут, крекинг-остаток. В меньшем количестве используются тяжёлые ароматические дистилляты пиролиза, каталитического крекинга. В зависимости от технологии получения нефтяной кокс содержит от 90 до 95 % углерода, 2-5 % водорода, 2-3 % кислорода и азота. Важнейшим качеством кокса является содержание серы и зольность, которые зависят от состава перерабатываемой нефти, остатка.

Содержание серы в коксе различных марок должно быть не более 0,61,5%, а зольность не более 0,3-0,6 %. Большое значение имеет также структура кокса.

Нефтяной кокс - ценный углеродистый материал, используемый для изготовления электродной продукции, применяемой в первую очередь для выплавки алюминия и высококачественных сталей. Графитированный, прокалённый при температуре 2300-3000 градусов Цельсия, кокс термически стоек, имеет высокую теплопроводность, устойчив

против коррозии. Он используется как конструкционный материал для изготовления химической аппаратуры и оборудования, в том числе для футеровки атомных реакторов.

При переработке высокосернистого и высокозольного сырья кокс получается низкого качества и используется как топливо. Нефтяные коксы классифицируют по их происхождению, т.е. по типу используемого сырья и по способу получения. В зависимости от назначения к коксам предъявляют различные требования, которые регламентируются ГОСТом 22898-78\* для малосернистых коксов, техническими условиями для коксов, зависят от природы исходной нефти, способа получения остатков и метода их коксования.

Одним из наиболее важных показателей качества, по которому классифицируют кокс, являются содержание в них серы: малосернистые - 1,5 % серы, сернистые - 4 % серы, высокосернистые - 4,6 % серы. При переработке сернистых нефтей получают нефтяные коксы с содержанием серы - 1,5-4 % масс и даже 5 % масс. Высокотемпературное прокаливание кокса способствует удалению серы. Однако обессеренные нефтяные коксы имеют существенный недостаток: они плохо графитируются. Сернистые коксы отличаются менее благоприятными свойствами - вызывают коррозию оборудования, повышенную трещиноватость электродных изделий, разрушение огнеупорной кладки печей, прокаливания и т.п., вследствие чего их использование ограничено определенными областями.

Наиболее прогрессивный способ получения нефтяного кокса в настоящее время - замедленное коксование. В нашей стране этот процесс занимает ведущее место в производстве нефтяного кокса. Способ коксования в кубах - один из первых способов производства нефтяного кокса - довольно прост, но весьма трудоёмок по обслуживанию кубов и выгрузке продукта. За рубежом получают кокс также методом непрерывного коксования. Нефтяные коксы, как правило, отличаются низким содержанием зольных элементов (0,15-0,60 % масс.) по сравнению с углями, у которых зольность 3-8 % масс, и выше, и каменноугольными коксами (до 18 % масс). По содержанию зольных компонентов различают малозольные - до 0,5 масс, средnezольные - 0,5-0,8 % масс, и зольные - более 0,8 % масс, коксы. Основные составляющие золы - оксид кремния, железа, ванадия и щелочных металлов.

Классификация нефтяных коксов по гранулометрическому составу предусматривает их деление на фракции. Деление, сортировка кокса на фракции проводится только на установках замедленного коксования. Электродный кокс, фракция 250-8 мм, и коксовую мелочь, фракция 8-0 мм, получают из малосернистых нефтяных остатков по ГОСТ 22898-78\*. Крупнокусовой фракция 250-25 мм, и мелкий кокс, фракция 25-0 мм, - из сернистого сырья по ТУ 38101585-75. На кубовых установках получают электродный и специальные сорта коксов с максимальной товарной отгружаемой крупностью 250 мм. Коксы кубовых установок не сортируются по крупности, так как содержание мелочи в них не превышает 4 % масс. Размер фракции 250 мм установлен по согласованию с потребителями нефтяного кокса. Для прокалённого кокса размер кусков, в основном, не превышает 25 мм и по гранулометрическому составу в коксе преобладают фракция 26-6 и 6-1 мм [3].

Сажа представляет собой твердый тонкодисперсный углеродистый материал - продукт неполного сгорания или термического распада углеводородов. В зависимости от характера применяемого сырья в технологии производства сажи имеет следующий состав: углерода - 89-99,9 % масс, водорода - 0,3-0,5 % масс, кислорода - от 0,1 масс, до нескольких процентов. Кислород пребывает в виде функциональных групп - гидроксильной, карбоксильной и др. Помимо этого в саже находится от 0,1 до 1,1% масс. золы. Источником золы, главным образом, является вода, используемая для охлаждения горячих частиц сажи при её производстве и грануляции.

Сажу характеризуют средним диаметром частиц, удельной поверхностью, количеством адсорбируемого масла, содержанием летучих веществ и др.

Основным сырьем для производства сажи являются жидкие нефтепродукты, а также природные и попутные газы и газы нефтепереработки. В России производят 14 марок сажи, используя три - основных способа: печной - сажа обозначается буквой П, канальный - сажа обозначается буквой Д, так как её извлекают из диффузионного пламени, и термический - сажа обозначается буквой Т. Свыше 80% масс, всей вырабатываемой сажи идёт на производство резины. В результате введения сажи в резиновую смесь значительно увеличивается механическая прочность резины и, следовательно, срок службы резиновых изделий. Сажа применяется также для изготовления типографских красок, копировальной бумаги, карандашей, изоляционных материалов и т.д. [5].

Нефтяной углерод, обладая специфическими свойствами, различной степенью дисперсности, адсорбционной и химической активностью, высокой степенью чистоты и т.д., является широко распространённым продуктом, используемым в качестве наполнителя в углеродонаправленных системах УНС и реагента, чаще восстановителя, в различных химико-технологических процессах.

В зависимости от состава и соотношения компонентов УНС может из вязкотекучего состояния (слабонаполненная система) переходить в пластическое (наполненная система), т.е. при определённой нагрузке УНС - деформируется, не теряя своей сплошности, а при снятии нагрузки сохраняет приданную форму. Пластические свойства характерны для электродных масс резиновых смесей и обусловлены способностью к перемещению молекул связующего (пеков, каучука) относительно друг друга под действием внешней нагрузки.

С повышением температуры в системе, а иногда в результате введения добавок, физические связи превращаются в химические: вулканизация каучука, спекание электродных масс - при этом система переходит в твёрдое состояние обладает упругими свойствами.

В отличие от пластических деформаций упругие деформации обратимы - после прекращения действия внешней нагрузки они исчезают. Вулканизированные углеродонаполненные каучуки характеризуются высокоэластичной деформацией - разновидность упругой деформации. При высокоэластичной деформации - значительной деформации при относительно малых внешних нагрузках - перемещается не вся макромолекула связующего, а только та её часть, в которой отсутствуют пространственные сшивки.

Углеродонаполненные системы, полученные на основе пека и кокса, после спекания обладают при весьма значительных внешних нагрузках малым относительным удлинением при разрыве. Это объясняется весьма малым расстоянием между пространственными сшивками в молекулах коксов, что сильно ограничивает перемещение частей макромолекул после химического воздействия [7].

### Лабораторная работа №1

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ АДСОРБАЦИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ (ГОСТ 256994-90)

**Цель работы** – определить адсорбционная способность углеродистых материалов при контакте с жидкими веществами.

Адсорбционная способность углеродистых материалов при контакте с жидкими веществами является функцией поверхностной энергии, степени дисперсности и шероховатости частиц наполнителя и активности жидкого компонента системы.

В практических условиях для удобства транспортирования углеродистых материалов, например, саж и лучшего распределения их в системе в качестве наполнителя эти материалы должны иметь оптимальную структуру.

В процессе формирования в жидкой фазе структур и в результате их роста в газовой фазе несколько частиц срастается по поверхности качания в единый агрегат с достаточно высокой прочностью. Адгезию сажевых частиц друг с другом называют первичной структурностью сажи.

Общим для частиц нефтяных коксов и саж при взаимодействии их с компонентами дисперсионной среды является способность формировать на поверхности частиц слои - межфазные продукты.

Одновременно жидкий продукт способен заполнять и межчастичные объёмы тем в большей степени, чем выше структурность углерода. Количество адсорбируемой на поверхности углерода и находящейся между частицами жидкости определяют разными методами. В этих методах насыщающей жидкостью служат очищенные нефтяные масла, льняное масло, дибутилфталат и другие продукты. Полученный при этом показатель называют масляным числом или маслоёмкостью углерода и выражают количеством поглощённого масла в мг на единицу массы или объёма углерода.

Для определения адсорбционной способности нефтяных коксов Красюковым предложена несколько иная теория основанная на адсорбции поверхностью кокса каменноугольного пека с  $T_{разм} = 74^{\circ} C$ , находящегося в растворе бензола. Для установления адсорбционного равновесия кокс выдерживали в таком растворе 1 сутки при комнатной температуре. Удельная поверхность нефтяных коксов в интервале  $1000-1300^{\circ} C$  минимальная. Повышение адсорбционной способности коксов с увеличением их температуры прокаливания наиболее убедительно объясняется повышением поверхностной энергии прокаленных коксов. О большей поверхностной энергии прокаленных обессеренных коксов свидетельствует также их повышенная адсорбционная способность (в 2-3 раза больше) по сравнению с прокаленными малосернистыми коксами, полученными одним и тем же способом производства [7].

#### Сущность метода

Метод заключается в адсорбции техническим углеродом инертного газа при температуре жидкого азота, определении его количества после десорбции газохроматографическим методом, в вычислении удельной адсорбционной поверхности сравнением полученного результата с количеством инертного газа, адсорбированного на пробах образцов технического углерода с известной удельной адсорбционной поверхностью.

#### *Аппаратура, реактивы, материалы:*

1. Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.
2. Хроматограф "Газометр ГХ-1" по ТУ 25-0585.001.
3. Секундомер механический.
4. Сосуд СК-25 по ТУ 26-04-622 для азота.
5. Шкаф сушильный электрический СЭШ-31 по ТУ 25.02.210718, отрегулированный на  $105 \pm 2^{\circ} C$ .
6. Эксикатор по ГОСТ 25336, заполненный твёрдым осушителем.
7. Гелий газообразный, очищенный по ТУ 51 -940.
8. Аргон газообразный.
9. Азот жидкий и газообразный первого сорта.
10. Смесь гелиаргоновая или гелиазотная по ТУ 51-848.
11. Спирт этиловый ректификационный технический.
12. Стандартные образцы технического углерода.

Допускается применять аппаратуру с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, а также реактивы по качеству не ниже указанного в стандарте.



### Проведения испытания

Высушивают по 0,50 г испытуемого технического углерода и стандартного образца той же марки при  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 1 ч и охлаждают в эксикаторе до  $20-26^\circ\text{C}$ .

Высушенные пробы хранят в эксикаторе до испытания.

Пробы испытуемого технического углерода и стандартного образца массой 0,1000-0,1200 г помещают в предварительно взвешенные адсорберы. Высота слоя пробы в адсорбере не должна превышать  $2/3$  диаметра его горизонтальной части для свободного прохождения газа через адсорбер. На оба конца адсорбера надевают накидные гайки и резиновые уплотнители, адсорбер вставляют до упора в крепёжное устройство и затягивают гайки. Подают газ в газовые линии. Герметичность соединений проводят с помощью мыльной пены.

Устанавливают расход гелия 46-48 см/мин, затем в поток гелия подают аргон (азот) и определяют общий расход смеси. Расход аргона (азота) определяют по резкости общего расхода смеси газов и гелия, который для аргона должен составлять 2-3 см/мин, что соответствует концентрации аргона в смеси 3-6 %, а для азота - 5-6 см, что соответствует концентрации азота в смеси 10 % масс.

Включают прибор и выводят его на режим в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Ток детектора по теплопроводности устанавливают 50-60 мА и включают самописец.

Погружают адсорберы с техническим углеродом последовательно, начиная с последнего по ходу газа, в термос с жидким азотом, при этом перо самописца выписывает пик адсорбции. После возвращения пера самописца в исходное положение снимают термос. Десорбция аргона (азота) проходит при  $20-26^\circ\text{C}$  и на диаграмме выписывается пик десорбции.

Допускается площадь пика десорбции  $S$ , мм<sup>2</sup>, вычислять по формуле

$$S = h \cdot a,$$

где  $h$  - высота пика, мм;  $a$  - ширина пика, измеренная по половине высоты, мм. Для каждой пробы проводят два пика адсорбции-десорбции и берут среднее значение площади пика десорбции.

Обработка результатов Удельную адсорбционную поверхность ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) вычисляют по формуле:

$$S_2 = \frac{S_{\text{ст}} \cdot m_1 \cdot S_1}{S_1 \cdot m_2},$$

где  $S_{\text{ст}}$  — удельная адсорбционная поверхность стандартного образца,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;

$m_1$  — масса пробы стандартного образца, г;

$S_2$  — средняя площадь пика десорбции пробы испытуемого образца, мм;

$m_2$  — масса пробы испытуемого образца, г;

$S_1$  — средняя площадь пика десорбции пробы стандартного образца, мм.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных одним испытателем, расхождение между которыми не превышает 7 % среднего значения.

Результат испытаний записывают с точностью до целого числа.

Наибольшее среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности испытания равно +10 % среднего значения при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

При сопоставлении результатов испытаний в разных лабораториях результаты считают достоверными, если допускаемое расхождение между ними не превышает 14 % среднего значения.

### Вопросы к работе 1

37. Какие существуют виды классификации углеграфитов?
38. Признаки по которым классифицируются углеграфитовые материалы?
39. В чем отличие искусственных углеграфитовых материалов от природных?
40. Где используются огнеупорные материалы ?
41. Перечислите основные свойства химически стойких изделий.
42. Чем отличаются электродные материалы от электроугольных ?
43. Какими свойствами графита объясняется эффект самосмазываемости при использовании их в качестве антифрикционных изделий ?
44. Какую функцию выполняют углеграфитовые материалы при работе ядерных реакторов ?

### Рекомендуемая литература

1. Колокольцев С. Н. Природные и искусственные углеродные материалы : [учебное пособие] / С. Н. Колокольцев. — 2-е изд., испр.. — Москва: ЛЕНАНД, 2016. — 262 с.
2. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс- М.: Химия, 1966.-112с.
3. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа.- М.: Химия, Ч. 1. 1982.-382с.
4. Сюняев З.И. Нефтяной углерод.- М.: Химия, 1980.-163с.
5. Дияров И.Н. Химия нефти. Учебное пособие для вузов.- Л.: Химия, 1990.-297с.

### Лабораторная работа №2

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛЬНОСТИ ГОСТ 256998-90

**Цель работы** – определить содержание золы в коксе.

Под зольностью нефтяных коксов понимается содержание в коксе негорючих веществ, которые являются вредными примесями. Основные зольные составляющие кокса - железо, кремний, алюминий, натрий, магний, ванадий, титан, хром, марганец, никель, фосфор, соединения серы и др.[9] - переходят в кокс из нефти. Наиболее нежелательными элементами является ванадий и хром, присутствие которых ухудшает качество получаемого кокса.

Состав и содержание золы в коксе зависят от степени обезвоживания нефтей на промыслах и нефтеперерабатывающих предприятиях. По данным [9] содержание золы в коксе пропорционально её содержанию в исходной нефти. При хорошем обессоливании нефтей (до 5мг/л) содержание солей в сырье коксования составляют 25-30 мг/л и зольность кокса-0,15-0,2%.

Химический состав золы оказывает влияние на активность нефтяных коксов, сравнимое с такими показателями, как удельная поверхность и пористость коксов. При исследовании влияния зольных элементов кокса на его карбоксиреакционную способность (КРС) установлено, что наиболее сильно влияют оксиды железа и калия. КРС прямо пропорционально содержанию этих оксидов в золе.

На гидроксиреакционную способность наибольшее каталитическое воздействие имеет кальций и его соединения. При исследовании обнаружено, что сера снижает величину реакционной способности нефтяных коксов.

Зольность кокса существенно зависит от условий хранения его на заводе и у потребителя. Если условия хранения не исключают попадания на кокс песка, глины, катализаторной пыли, то зольность его возрастает в 2-3 раза. Дополнительное "озоление"

кокса возможно при его охлаждении технической или морской водой, содержащей много солей и механических примесей.

Анализы сырого и прокаленного коксов показывают, что в процессе прокаливания зольность снижается на 0,1-0,3 %. До температуры 1000°C из кокса удаляются только летучие вещества органического происхождения, что увеличивает его зольность. При более высоких температурах зольность кокса уменьшается, содержание железа и ванадия становится ниже [3].

#### Сущность метода

Метод заключается в сжигании пробы технического углерода в тигле при 800-950°C, охлаждении в эксикаторе, взвешивании и вычислении зольности.

#### Аппаратура, растворы, материалы

1. Весы лабораторные общего назначения 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.
2. Тигель низкий 3 или 4.
3. Электродпечь камерная лабораторная по ГОСТ 16.0.801.397, обеспечивающая температуру 900-950°C.
4. Шкаф сушильный электрический СЭШ-3М по ТУ 25.02.210718, отрегулированный на 105±2°C.
5. Эксикатор, заполненный твердым осушителем. Допускается применять аппаратуру с аналогичными техническими и метрологическими условиями.

#### Проведение испытания

Прокаливают тигель в печи при 900-950°C в течение 30 мин. Затем помещают в эксикатор, охлаждают до 20-25°C и взвешивают (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака).

Высушивают 5-6 г технического углерода при 105±2 в течение 1 часа и охлаждают в эксикаторе до 20-26°C. Высушенную пробу хранят в эксикаторе до начала испытаний. Допускается не высушивать технический углерод с массовой долей потерь при 105°C не более 0,9 %.

Пробу высушенного технического углерода массой 1,9000-2,1000 г взвешивают в тигле. Тигель с техническим углеродом помещают в печь и выдерживают при 900-950°C не менее 4 ч до полного озоления технического углерода, после чего тигель с золой охлаждают в эксикаторе до 20-25 °C и взвешивают с той же точностью.

#### Обработка результатов

Зольность  $X_z$  (в %) вычисляют по формуле:

$$X_z = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  — масса тигля, г;

$m_1$  — масса тигля с пробой технического углерода, г;

$m_2$  — масса тигля с золой, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных одним исполнителем, расхождение между которыми не превышает 20 % среднего значения. Результаты испытания записывают с точностью до второго десятичного знака.

Наибольшее среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности испытания равно 30 % при доверительной погрешности  $P=0,95$ .

При составлении результатов испытаний в разных лабораториях результаты считаются достоверными, если допустимое расхождение между ними не превышает 43 % среднего значения.

## Вопросы к работе 2

1. Классификация и характеристика применяемых углеграфитовых материалов.
2. Дать характеристику общих свойств углеграфитовых материалов: физические, механические, химические
3. Какое сырьё используются для получения углеграфитовых материалов ?
4. В чем заключается роль графита как добавки в твердые углеродистые материалы ?
5. Что понимают под углеродными массами и пастами ?
6. Какие виды природного углеграфита знаете? Их структура.
7. Какими основными свойствами обладают природные и искусственные углеграфитовые материалы?

## Рекомендуемая литература

1. Колокольцев С. Н. Природные и искусственные углеродные материалы : [учебное пособие] / С. Н. Колокольцев. — 2-е изд., испр.. — Москва: ЛЕНАНД, 2016. — 262 с.
2. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс- М.: Химия, 1966.-112с.
3. Левашова А.И., Кравцов А.В., Сухинина О.С. Теоретические основы химической технологии топлива и углеродных материалов. Электронное учебное пособие для студентов специальности 240403, ТПУ, 2006. – 102 с.
4. Левашова А.И. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Электронное учебное пособие для студентов специальности 240403, ТПУ, 2005. – 109 с.

## Лабораторная работа №3

### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ (ГОСТ 256999-90)

**Цель работы** – количественно определить содержание в нефтяных углеродах сернистых соединений.

В нефтяных углеродах сернистых соединений может содержаться от 0,5 до 8 % и более, в основном, в виде органических соединений. Минеральные сульфиды и сульфаты составляют десятые и сотые доли процента. О содержании сульфидной серы можно судить по содержанию зольных элементов в углероде. Кроме химически связанной серы возможно при низких температурах присутствие физически (за счёт Ван-дер-ваальсовых сил) связанной серы - результат её адсорбции и конденсации, например, в условиях мокрого улавливания саж на поверхности углерода.

Одинаковое содержание сернистых соединений и соотношение физически и химически связанной серы сказывается по-разному на поведении углеродистых материалов при термодеструктивных процессах и на их эксплуатационных свойствах.

В соответствии с существующими требованиями содержание сернистых соединений в нефтяных углеродах, используемых в качестве наполнителя анодных масс, не должно превышать 1,5 %. При использовании в качестве компонента графитирующихся электродов нефтяных коксов, а также саж содержание сернистых соединений не должно превышать в углеродах 1,0-1,1 %.

Более высокое содержание серы в такого вида наполнителях вызывает торможение процесса графитации нефтяных коксов, коррозию электродных штырей при электрическом получении алюминия, загрязнение воздуха рабочих помещений, а также преждевременную вулканизацию резин.

Тем не менее, как показано ранее, повышение содержания серы в некоторых видах нефтяных углеродов не только не вредно, а является необходимым условием осуществления эффективного технологического процесса (сульфидирование металлов, получение сульфидов и другое). В связи с этим возникает необходимость в получении нефтяных углеродов и с низким и с высоким содержанием сернистых соединений.

При коксовании малосернистых нефтяных остатков получается кокс, содержащий, как правило, до 1,5 % серы. Ниже приведены данные о содержании серы в коксах, полученных на некоторых нефтеперерабатывающих заводах (в %):

Ново-Бакинский	0,60
Красноводский	0,65
Волгоградский	1,20 Ферганский
0,90 Надворнянский	1,25

При коксовании остатков сернистых нефтей получаемые коксы содержат 2,0-4,5 % серы, а при коксовании высокосернистых остатков - до 8,0 % и более.

Существует точка зрения [11], что сернистые соединения нефтяных углеродов не изменяются при нагреве до 1000 °С. Проведённые опыты показали, что сернистые соединения, содержащиеся в нефтяных углеродах, начинают разлагаться при 500-600 °С, а возможно и раньше.

В отличие от нефтяных коксов в саже сера может находиться в химически связанном и свободном (физически связанном) виде.

Удаление из фенольного сернистого экстракта каталитического газойля серы на 25-30 % не оказало заметного влияния на её содержание в саже. Только при глубоких степенях гидроочистки (75-80 %), когда начинает удаляться сера, расположенная в ароматических структурах, содержание серы в саже уменьшается. Возможные варианты расположения серы в кристаллитах нефтяного углерода исключают наличие какой-либо определённой температуры деструкции всей массы органических соединений серы, поэтому распадаются в широком диапазоне температур дискретно.

Многочисленные данные указывают на обессеривание, происходящее уже в процессе получения нефтяных углеродов. Установлена зависимость между соотношениями Н:С в сырье и серы в углероде ( $S_y$  к сере в сырье  $S_c$ ). Однако эффект обессеривания при получении углерода незначителен.

Первичные органические соединения серы могут значительно изменяться в процессе нагревания нефтяных углеродов при более жестком режиме, чем при температуре их получения. Выделяющиеся сернистые соединения вступают в конкурентные реакции с углеродом и с металлоорганическими примесями с образованием новых, более стойких промежуточных соединений - вторичных органических соединений серы. Большинство исследователей считают, что вторичные сернистые соединения появляются в результате хемосорбции первичных сернистых соединений на поверхности коксов, полученных при температурах ниже 800 °С. В этом процессе важную роль играют свободные радикалы.

Вполне резонно предположить, что возникающие при нагреве ненасыщенные атомы углерода могут обеспечивать не только рост сеток ароматических колец, но и хемосорбцию присутствующих или искусственно введенных в массу кокса веществ серы, кислорода, металлов и др., сопровождающуюся образованием прочных химических связей. *Сущность метода*

Метод заключается в сжигании пробы технического углерода в струе воздуха, улавливании образующихся сернистого и серного ангидридов раствором перекиси водорода с серной кислотой, титровании раствором щёлочи в присутствии смешанного индикатора или раствором азотнокислого (хлорнокислого) бария в присутствии металлоиндикатора. *Аппаратура, реактивы, материалы*

1. Весы лабораторные общего назначения 2-го класса точности с пределом взвешивания 200 г.

2. Милливольтметр Ш-4541 в комплекте с термопарой ХАК с пределом измерения от 0 до 1100 гарусов Цельсия.
  3. Насос водоструйный.
  4. Печь электрическая трубчатая горизонтальная по ГОСТ 16.0.801 397, длиной не менее 130 мм, внутренним диаметром не менее 20 мм, обеспечивает температуру 900-1100 °С.
  5. Плитка электрическая с закрытой спиралью.
  6. Ротаметр типа РМ с верхним пределом измерения по воздуху 0,063 и пределом допускаемой основной погрешности +2,5 % - верхний предел измерения.
  7. Трубка кварцевая длиной не менее 470 мм с кварцевым коленом со шлифом.
  8. Шкаф сушильный электрический СЭШ-3М по ТУ 25.02.210718, отрегулированный на 105±2 °С.
  9. Эксикатор, заполненный твёрдым осушителем.
  10. Бюретка 7-2-10,1 2,3 -2-25; 4 5 -1-25.
  11. Капельница 1 2,3 -50.
  12. Колбы Кн-1-250-29/32; П-1-2000 и П-2-4000.
  13. Лодочка ЛЗ 3 4.
  14. Пипетки 6 7 -1-5; 6 7-1-10.
  15. Слянка СН-1-200 500.
  16. Цилиндр 1 3 -250.
  17. Ацетон по ГОСТ 2603.
  18. Барий азотнокислый, ч.д.а., раствор  $C[1/2 Ba(Жз)2]=0,01$  моль/л.
  19. Перекись водорода, ч.д.а., раствор с массовой долей не менее 29 %.
  20. Индикатор метиловый красный по ТУ 6-09-5169, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.
  21. Калий марганцевокислый, ч.д.а., раствор с массовой долей 1 %.
  22. Кислота серная, ч.д.а., раствор  $C[1/2 H_2SO_4]=0,01$  моль/л.
  23. Кислота соляная, ч.д.а., растворы  $C_{на} = 0,1$  моль/л;  $C_{на} = 0,02$  моль/л.
  24. Кислота уксусная, раствор  $C_{снзсоон} = 0,2$  моль/л.
  25. Магний сернокислый, 7 %-ный водный раствор, ч.д.а.
  26. Металлоиндикаторы:
  27. 2,7-бис 4 нитро-2 сульфоазобензол -1,8-дигидроксиафталин-3,6-дисульфокислота нитроназо, раствор с массовой долей 0,2 %;
  28. 2,2фенилкарбоксиязо-7 2-арсонофенилазо -1,8-дигидроксиафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль карбоксиарсеназо, раствор с массовой долей 0,3 %.
  29. Натрий гидроксид, ч.д.а., растворы  $C_{NaOH} = 0,02$  моль/л и массовой долей 40 %.
  30. Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, ч.д.а., раствор  $C_{снзсоон} = 0,2$  моль/л.
  31. Калия гидроксид по ТУ 6-09-5398 с массовой долей 40 %.
  32. Спирт этиловый ректификационный технический.
  33. Вода дистиллированная.
  34. Воздух сжатый.
  35. Вата медицинская гигроскопическая.
  36. Шамот или силикагель технический, гранулированный мелкопористый.
- Допускается применять аппаратуру с аналогичными техническими и метрологическими характеристиками, а также реактивы, по качеству не ниже указанных в стандарте.

### Подготовка к испытанию

1. Приготовление раствора гидроксида натрия 0,02 моль/л. 2,40 г гидроксида натрия растворяют в 0,3 литра дистиллированной воды.

Полученный раствор перемешивают и выдерживают в течение 24 часов в тёмном месте, затем декантируют и используют для испытания верхний слой.

Концентрацию раствора гидроксида натрия определяют по точно приготовленному раствору соляной кислоты - 0,02 моль/л. Контроль концентрации проводят не реже одного раза в 15 суток.

2. Приготовление раствора азотнокислого бария 0,01 моль/л или хлорнокислого бария 0,01 моль/л. В 1 литр дистиллированной воды растворяют 2,6130 г азотнокислого бария или 3,3640 безводного хлорнокислого бария.

Концентрацию растворов устанавливают по растворам серной кислоты или сернокислого магния, приготовленным из титрованных растворов.

Приготовление буферного раствора с pH 5,5-5,6. Смешивают 100 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты концентрации 0,2 моль/л с 900 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого натрия концентрации 0,2 моль/л.

Приготовление раствора смешанного индикатора. Смешивают равные объёмы спиртовых растворов индикаторов метилового красного с массовой долей 0,2 % и метилового синего с массовой долей 0,1 %. *Сборка установки*

Для очистки воздуха (рис. 1) склянку заполняют раствором гидроксида натрия или калия с массовой долей 40 %, склянку 2 - раствором марганцевокислого калия с массовой долей 1 %, склянку 3 гигроскопической ватой, соединяя их последовательно резиновой трубкой.

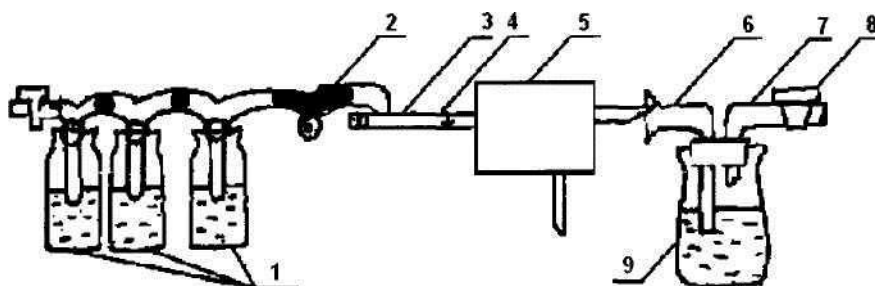


Рис.1. Установка для очистки воздуха:

1 - склянки Дрекселя; 2 - боковой отросток; 3 - кварцевая трубка со шлифом (рис.3); 4 - фарфоровая лодочка; 5 - электрическая печь; 6 - кварцевое колено; 7 - отводная трубка к насосу; 8 - кран; 9 - приёмник.

2. В приёмник наливают 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 5 см<sup>3</sup> пероксида водорода и 7 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты концентрации 0,01 моль/мл. Приёмник закрывают резиновой трубкой с кварцевыми коленами, отводной трубкой для присоединения к водоструйному насосу, кварцевое колено при помощи шлифа присоединяют к кварцевой трубке (рис.3), которую устанавливают к электрической печи. Другой конец кварцевой трубки закрывают пробкой и присоединяют к очистительной системе. Перед очистительной системой устанавливают ротаметр.

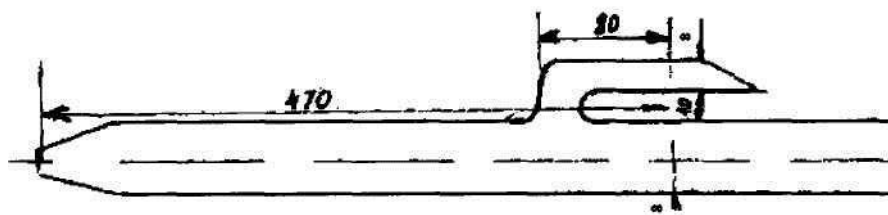


Рис. 2. Кварцевая трубка с пришлифованными коленами для определения серы.

3. Перед проведением испытания собранную систему проверяют на герметичность. Для этого через всю систему пропускают воздух, закрывают кран на отводной трубке приёмника и прекращают подачу воздуха. При этом пузырьки воздуха не должны появляться в приёмнике и в очистительной системе.

#### Проведение испытания

1. 2-5 г технического углерода высушивают при  $105 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение одного часа и охлаждают в эксикаторе до  $20-26^\circ\text{C}$ . Высушенный образец хранят в эксикаторе до начала испытанье.

Пробы технического углерода массой 0,1000-0,5000 г равномерно распределяют по дну лодочки, засыпают шамотом или селикагелем и помещают в кварцевую трубку перед входом в печь, предварительно нагретую до  $900-950^\circ\text{C}$ . Трубку быстро закрывают пробкой и попускают через систему воздух со скоростью 0,03 м/ч.

Затем проводят сжигание пробы технического углерода медленно в течение 5-10 минут, передвигая трубку с лодочкой в центральную часть печи, где её выдерживают ещё 15 минут.

2. По окончании сжигания пробы технического углерода трубку с лодочкой медленно передвигают обратном направлении до первоначального положения в течении 10-15 минут. Медленно отключают водоструйный насос, отсоединяют приёмник, промывают кварцевое колено 25 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды, сливая её в приёмник, и содержимое его титруют раствором гидроксида натрия 0,02 моль/л в присутствии 8 капель смешанного раствора индикатора до перехода фиолетовой окраски раствора в ярко-зелёную.

3. Допускается упаривать полученный в приёмнике раствор на электрической плитке до объёма 5-10 см<sup>3</sup>, охлаждать до  $20-26^\circ\text{C}$  и титровать растворами азотнокислого бария 0,01 моль/л или хлорнокислого бария 0,01 моль/л в присутствии одного из металлоиндикаторов нитроназо- и корбаксиарсеназо.

При использовании нитроназо к упаренному раствору добавляют 15 см<sup>3</sup> этилового спирта, 1 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, 1-2 капли нитроназо и титруют раствором азотнокислого или хлорнокислого бария до перехода фиолетово-малиновой окраски раствора в исчезающую голубую.

При использовании карбоксиарсеназо к упаренному раствору добавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора, 25 см<sup>3</sup> ацетона, 2-3 капли карбоксиарсеназо и титруют раствором азотнокислого или хлорнокислого бария до перехода фиолетовой окраски в синеголубую.

#### Обработка результатов

Массовую долю общей серы  $X_3$  (%) массовых вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{0,00032 \cdot (V_1 - V_0)}{m} \cdot 100,$$

где 0,00032 - масса серы, стехиометрически соответствующая взаимодействию раствора серной кислоты с 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия 0,02 моль/л или раствора азотнокислого бария 0,01 моль/л, или хлорнокислого бария 0,01 моль/л;  $V_1$  - объём раствора гидроксида натрия или азотнокислого (хлорнокислого) бария, израсходованного на титрование раствора в приёмном устройстве после сжигания пробы технического углерода, см<sup>3</sup>;  $V_0$  - объём раствора гидроксида натрия или азотнокислого (хлорнокислого) бария, израсходованного на титрование раствора в приёмнике в контрольном опыте, см<sup>3</sup>;  $m$  - масса пробы технического углерода, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов 2-х параллельных определений, полученных одним исполнителем, абсолютное расхождение между которыми не превышает 0,1 %. Результат испытания записывают с точностью до первого десятичного знака.



Наибольшее среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности испытания равно +0,14 % при доверительной вероятности  $P=0,95$ .

При сопоставлении результатов испытаний в разных лабораториях результаты считаются достоверными, если допусаемое расхождение между ними не превышает 0,2 %.

### Вопросы к работе 3

1. Перечислите основные требования, предъявляемые к антрацитам?
2. Какие марки коксов используются в производстве УГМ и каковы основные требования к ним?
3. Что представляет сажа в структурном отношении?
4. Перечислите требования, предъявляемые к связующим материалам.
5. Назовите основные свойства каменноугольной смолы как связующего.
6. Какими свойствами должен обладать каменноугольный пек, используемый в качестве связующего?
7. Что понимают под групповым составом каменноугольного пека? **Рекомендуемая литература**

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002, 672 с.

2. Левашова А.И., Кравцов А.В. Химическая технология углеродных материалов. – Изд-во ТПУ, 2008. – 111 с.

3. Левашова А.И. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Электронное учебное пособие для студентов специальности 240403, ТПУ, 2005. – 109 с.

4. Колокольцев С. Н. Природные и искусственные углеродные материалы : [учебное пособие] / С. Н. Колокольцев. — 2-е изд., испр.. — Москва: ЛЕНАНД, 2016. — 262 с.

### Лабораторная работа №4

#### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА (ГОСТ 25699.14.-90)

**Цель работы** – научиться определять насыпную плотность порошковых материалов.

Плотность может служить самостоятельной характеристикой, а также использоваться при определении удельной рефракции, характеристического фактора др. [15]. В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти и нефтепродукта при 20°C к плотности дистиллированной воды эталонного вещества при 4°C, т.е. отношение массы нефти или нефтепродукта при 20°C к массе такого же объема дистиллированной воды при 4°C. Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в кг/м<sup>3</sup>.

Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры. С повышением температуры их плотность снижается. Плотность большинства исследованных нефтей находится в пределах 830-960 кг/м<sup>3</sup>. Чем меньше плотность нефти, тем меньше в ней содержится смолисто-асфальтеновых веществ и больше алифатических соединений.

Плотность является важным химмотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел. Топлива для реактивных двигателей должны иметь плотность, при 20° не более 755-840 кг/м<sup>3</sup>, для быстросходных

дизелей - 830-860 кг/газ, для среднеоборотных и малооборотных двигателей - 930-970 кг/м<sup>3</sup>, для газотурбинных установок - 935 кг/кЗ для котельных установок - 955-1015 кг/кЗ.

Следует иметь в виду, что расчетные методы определения свойств нефти и нефтепродуктов менее точны, чем экспериментальные. Это связано с тем, что математические зависимости получают на конкретном статическом материале. Исследуются определенные нефти и нефтепродукты при различном числе экспериментов. Расчетные методы необходимо применять только для ориентировочной оценки показателей свойств нефти, нефтепродукта. Исследование новых нефтей неизвестного химического состава должно основываться на экспериментальных методах [11].

#### Сущность метода

Метод заключается во взвешивании определенного объема технического углерода и вычислении насыпной плотности. *Аппаратура, реактивы, материалы*

Весы лабораторные общего назначения 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 1 кг.

Сосуд цилиндрический вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, диаметром 100+10 мм, края которого должны быть ровно обрезаны и иметь одинаковую высоту, без носика и деформации стенки.

Шпатель длиной не менее 150 мм. Допускается применять цилиндрический сосуд другой вместимости при условии получения одинаковых результатов.

#### Проведения испытания

Насыпают технический углерод по центру предварительно взвешенного (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до первого десятичного знака) цилиндрического сосуда на высоту не более 50 мм от его верхнего края до образования над сосудом конуса. Выравнивают поверхность технического углерода с верхним краем сосуда.

Для этого одним движением шпателя, держа его горизонтально, срезают избыток технического углерода перпендикулярно к краю сосуда и убирают его с наружной стенки сосуда. Взвешивают сосуд с техническим углеродом, результат взвешивания в граммах записывают с точностью до первого десятичного знака.

#### Обработка результатов

Насыпную плотность в килограммах на кубический метр вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

где  $m$  - масса технического углерода, кг;  $V$  - вместимость цилиндрического сосуда, м<sup>3</sup>.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, полученных одним исполнителем, абсолютное расхождение между которыми не превышает допустимого расхождения, равного 10 кг/м<sup>3</sup>. Результат испытания записывают с точностью до десятков. Наибольшее среднее квадратическое отклонение случайной составляющей погрешности испытания равно +11 кг/м<sup>3</sup> при доверительной вероятности  $P = 0,95$ . При сопоставлении результатов испытаний в разных лабораториях результаты считаются достоверными, если допускаемое расхождение между ними не превышает 15 кг/м<sup>3</sup>.

#### Вопросы к работе 4

1. На какие группы подразделяют сырьевые материалы для производства угляграфитовой продукции ?
2. Из каких этапов складывается технология приготовления электродной массы ?

3. В чем заключается принцип составления рецептур ?
4. Какова роль сырья, гранулометрического состава, выбора связующего и процесса смешивания
5. Технология получения графитовых материалов высокой чистоты.

### Рекомендуемая литература

1. Колокольников С. Н. Природные и искусственные углеродные материалы : [учебное пособие] / С. Н. Колокольников. — 2-е изд., испр.. — Москва: ЛЕНАНД, 2016. — 262 с.
2. Технология переработки нефти учеб. пособие: в 2 ч. / сост.: В. М. Капустин, А. А. Гуреев. - М. : КолосС. Ч. 2 : Деструктивные процессы. - 2008. - 334 с
3. Жилкина Е.О. Основы технологии производства углеродных материалов: Лабораторный практикум. – Самара: Самар.гос.техн.ун-т, 2007.-26 с.

### Лабораторная работа №5

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРЕССОВАНИЯ И ОБЖИГА

Операция **прессования** предназначена для получения из приготовленной углеродной массы изделия определенной формы, размеров и плотности. Это достигается различными приемами: выдавливанием массы через мунштук пресса, прессованием в пресс-форму, набивкой (затрамбовываем) массы в специальные формы.

Процесс прессования в пресс-форму сопровождается рядом специфических явлений, которые оказывают существенное влияние на свойства спрессованных заготовок.

Плотность и другие свойства спрессованных заготовок зависят от величины удельного давления прессования. Оптимальную величину удельного давления прессования устанавливают экспериментально для каждого вида изделий, при этом учитывают, что свойства обожженных изделий зависят от плотности спрессованных заготовок.

После снятия давления прессования наблюдается увеличение размеров заготовок по высоте в результате действия внутренних напряжений. Это явление называется упругим последствием.

Величина упругого последствия (h) рассчитывается по формуле:

$$h = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100, \%$$

где l - длина образца через 1 ч после прессования, см, l<sub>1</sub> - длина образца непосредственно после прессования, см.

Величина упругого последствия зависит от температуры размягчения каменноугольного пека, применяемого в качестве связующего материала, от температуры прессования, от гранулометрического состава применяемого пресс-порошка, от величины прикладываемого удельного давления при прессовании и других факторов.

**Цель работы** - получить из массы пресс-порошка изделие определенной формы, размеров и плотности, определить зависимость свойств спрессованных заготовок и величины упругого последствия от удельного давления прессования.

**Порядок выполнения работы**

Для прессования при одном и том же давлении готовят 2 параллельных образца. Величину загрузки для прессования подбирают таким образом, чтобы образец имел диаметр 15мм, а высоту приблизительно равную или немного больше удвоенному диаметру. Удельное давление при прессовании можно варьировать в пределах (500 1800)·10<sup>1</sup> Па.

После прессования проводят измерение образцов и их взвешивание. Определяют объемную массу (g<sub>о</sub>, г/см<sup>3</sup>) по формуле:

$$g_0 = \frac{m_1}{V_1},$$

где:  $m_1$  - масса образца, г;  $V_1$  - объем образца, см<sup>3</sup>.

Для производства замеров необходимо иметь микрометр и штангенциркуль.

Измерение геометрических размеров образцов производят непосредственно после извлечения образцов из пресс-формы и через 60 мин после прессования.

Исследуют явления, происходящие после снятия прессующего усилия: изменение величины упругого расширения от удельного давления прессования. По полученным данным строят следующие графики: зависимость объемной массы образца сразу и через час после прессования и величины упругого последействия от удельного давления прессования.

Все образцы следует сохранить для исследования процесса обжига. Дополнительные сведения о процессе прессования будут получены после исследования обожженных образцов.

**Обжиг** - одна из важнейших стадий получения угле графитовых материалов. Цель обжига - превращение связующих веществ (например, каменноугольного пека) в кокс в результате нагревания спрессованных (зеленых) заготовок в промышленных печах до 800 - 1300 °С. После обжига спрессованные заготовки приобретают высокую механическую прочность, при этом увеличивается их устойчивость к атмосферным воздействиям, теплопроводность, электропроводность и термическая сопротивляемость.

Механическая прочность обожженных заготовок находится в прямой зависимости от количества образовавшегося кокса при обжиге из связующего материала. Следовательно, режим обжига должен быть таким, чтобы обеспечить максимальное образование кокса из связующего материала. Кроме того, полученные изделия должны обладать плотной однородной структурой без внешних и внутренних дефектов. Оба эти фактора зависят от длительности режима обжига и скорости подъема температуры при обжиге.

**Цель работы** - установить характер зависимости свойств изделия от скорости нагревания до температуры обжига.

#### Порядок выполнения работы

Исследованию подвергаются образцы, приготовленные в процессе прессования. Спрессованные образцы загружают в тигель или металлический ящичек и засыпают засыпкой (кокс, песок) для предохранения от сгорания.

Затем тигель помещается в муфельную печь, в которой производится обжиг. Обжиг осуществляют по следующим двум режимам: Скорость подъема температуры по первому) режиму - 200 °С/ч, по второму режиму - 100 °С/ч. По достижении температуры 800 °С производят выдержку в течение 30 мин. Обожженные образцы охлаждают, извлекают из тиглей, подвергают взвешиванию и измерению.

На основании этих измерений определяют потери при обжиге, усадку ( $\Delta V$ ) и объемную массу (g) обожженных заготовок.

Величину объемной усадки определяют по формуле:

$$\Delta V = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100, \%$$

где  $V_1$  - объем образца перед обжигом, см<sup>3</sup>,  $V_2$  - объем образца после обжига, см<sup>3</sup>.

$$g_1 = \frac{m}{V_2}, \text{ г/см}^3,$$

где  $m$  - масса образца после обжига, г;  $V_2$  - объем образца после обжига, см<sup>3</sup>.

На основании проведенных исследований процессов прессования и обжига строят графики:

1. Зависимость упругого последействия от удельного давления прессования;
2. Зависимость объемной массы заготовок сразу после прессования, через час после него и после обжига при максимальной температуре от удельного давления при прессовании.
3. Зависимость объемной усадки обожженных образцов, полученной при максимальной температуре, от удельного давления прессования.
4. Зависимость объемной усадки обожженных образцов от температуры обжига при заданном удельном давлении прессования.

Анализируя полученные данные и построив графики, можно сделать выводы о влиянии скорости подъема температуры при обжиге и удельного давления прессования на свойства обожженных заготовок.

### **Вопросы к работе 5**

1. Перечислите технологические стадии получения графитированных изделий?
2. Чем обусловлена необходимость стадии прокаливания?
3. Что используют в качестве сырья для пресс-порошков<sup>0</sup> 4. Какие существуют способы приготовления пресс-порошков?
5. Какие свойства наполнителя влияют на качество изделия при прессовании?
6. Какие виды прессования применяются при получении конструкционных материалов?
7. Почему для изготовления электродов используют прошивное прессование?
8. Какие свойства связующего влияют на качество изделия при обжиге?
9. Причины растрескивания изделий при прессовании и обжиге?
10. Каким способом можно увеличить скорость нагрева изделий при обжиге? 11  
.В чем заключается принцип работы печей графитации?

### **Рекомендуемая литература**

1. Технология углеграфитовых материалов: учеб. пособие / Е.Ф. Чалых [и др.] - М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 4.1. -44 с.
2. Технология углеграфитовых материалов: учеб. пособие / Е.Ф.Чалых [и др.] - М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1981. 4.2. -60 с.
3. Технология углеграфитовых материалов: учеб. пособие / Е.Ф.Чалых [и др.] - М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980г. - 59 с.
4. Бухаркина Т. В., Дигуров Н. Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. - С. 37-47.

### **Лабораторная работа №6**

#### **ПИРОЛИЗ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА (ГЦВ)**

Процесс получения углеродных волокон из органических волокон состоит из двух основных стадий - карбонизации и графитации. Карбонизацию проводят вплоть до температур 900 - 1500 °С, и содержание углерода в волокне в зависимости от конечной температуры карбонизации составляет 80 - 99 мас.%. Волокна, полученные на этой стадии, обычно называют карбонизованными волокнами. Для предотвращения окисления

карбонизацию необходимо проводить в защитных средах. В качестве защитных сред применяются аргон, азот, возможно применение углеводородов (природный газ). В случае применения в качестве защитных сред углеводородов предельная температура карбонизации должна быть не выше 800 °С.

Процесс карбонизации волокон целесообразно подразделить на две стадии: пиролиз и собственно карбонизацию. Пиролиз - термическая обработка при температурах не превышающих 250 -400 °С.

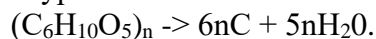
Процесс пиролиза включает три основных типа реакций: дегидратацию, деполимеризацию и более глубокую деструкцию целлюлозы с образованием разнообразных продуктов распада.

При получении углеродных волокон целесообразно процессы карбонизации проводить в таких условиях, при которых на ранних стадиях термообработки преимущественно протекает дегидратация.

Катализаторы (антипирены, кислоты и основания Льюиса) ускоряют реакцию дегидратации, позволяя ей протекать при более низкой температуре, и тем самым способствуют повышению выхода углерода и снижению выхода смолы. Антипирены - вещества, придающие огнезащитные свойства целлюлозным материалам.

Специфическое действие антипиренов заключается в том, что в их присутствии на первых стадиях термообработки более интенсивно протекает дегидратация целлюлозы, вследствие чего подавляются реакции, приводящие к образованию смолообразных продуктов.

Если бы пиролиз сопровождался только реакцией дегидратации, распад макромолекулы целлюлозы выражался бы уравнением:



В действительности при термической деструкции такое течение реакции исключается.

Наряду с дегидратацией протекают и другие реакции, приводящие к отщеплению части кислорода в виде CO, CO<sub>2</sub> и других соединений, в результате чего уменьшается выход углерода.

**Цель работы** - проведение пиролиза пропитанного антипиреном (NH<sub>4</sub>C1) ГЦВ при температуре 400 °С, определение выхода твердого остатка, жидких и газообразных продуктов.

**Порядок выполнения работы**

Подготовка исходного волокна. На специальную рамку наматывают 18 витков волокна, что соответствует примерно 2 2,5 г. Для определения усадки волокна после пропитки и карбонизации необходимо на конце образца завязать два узелка на расстоянии между ними  $l_0 = 10$  4- 15 см.

Исходное ГЦВ гидрофильно и содержит до 13 % влаги. Кроме того, влага относится к нежелательным примесям, так как в процессе карбонизации она способствует образованию смолообразных продуктов, осаждающихся на материале. При их коксовании происходит слипание элементарных волокон, в результате чего повышается хрупкость и снижается прочность материала. Поэтому в подготовку ГЦВ включается процесс сушки.

Сушку производят при 105 °С в течение 30 мин в сушильном шкафу. Высушенный образец помещают в эксикатор и там охлаждают, после чего взвешивают с точностью до четвертого знака для определения начальной массы  $m_0$ . Кроме того, измеряют длину участка, отмеченного узелками с одного края нити волокна на расстоянии примерно 10 - 15 см друг от друга.

Длину замеренного участка принимают за  $l_0$ .

Для предварительной пропитки готовят раствор NH<sub>4</sub>C1 заданной концентрации (3, 5, 10 или 20 мас.%) в 50 мл воды. Пропитку проводят в течение 4- 5 мин при 18 - 25 °С, таким образом, чтобы образец полностью и равномерно смачивается раствором. Затем волокно тщательно отжимают, но без выкручивания, промакивают фильтровальной

бумагой и снова высушивают сначала до воздушно-сухого состояния, а затем при 105 °С в течение 1,5 ч.

Для определения привеса образца и его усадки волокно взвешивают и измеряют величину  $l_0$ , между узелками.

Привес рассчитывают по формуле:

$$\Pi = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100\%,$$

где  $m_0$  - начальная масса образца, г;  $m_n$  - масса образца после пропитки, г;  $\Pi$  - привес, %.

Усадку определяют по формуле:

$$y = \frac{l_0 - l_n}{l_0} \cdot 100\%,$$

где  $l_0$  - исходная длина отмеченного участка, мм;  $l_n$  - длина отмеченного узелками участка после пропитки, мм;  $y$  - усадка, %.

**Пиролиз.** Пиролиз проводят на установке периодического действия (рис.3). Реактор представляет собой кварцевую трубку диаметром 35 мм и длиной 500 мм. С одной стороны реактор закрывается пробкой из резины с карманом для термопары и отверстием для ввода инертного газа. На конец кармана приваривается крестовина для размещения на ней образца. С другой стороны реактора к нему присоединяется предварительно взвешенный специальный приемник, в котором охлаждаются парообразные продукты. Не сконденсировавшиеся вещества выводятся через трубку в склянку, заполненную дистиллированной водой, для улавливания  $CO_2$ .

Реактор имеет электрический обогрев, который осуществляется спиралью из нихромовой проволоки, намотанной снаружи трубки и присоединенной через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) к сети переменного тока напряжением 220 В. ЛАТРОм производится регулировка напряжения на обмотке и соответственно температуры внутри реактора. Нихромовая спираль обмазана сверху асбестом и обмотана термоизоляционным шнуром, выполняющим роль тепло- и электроизоляции.

Реактор имеет заземление.

Показания температуры снимают по нижней шкале милливольтметра, присоединенного к хромель-алюмелевой термопаре.

Испытуемое волокно подвешивают на кварцевую крестовину. Перед началом эксперимента реактор продувают инертным газом до появления пузырьков газа в склянке, заполненной дистиллированной водой. Испытуемый образец вместе с крестовиной помещают в реактор. При включении ЛАТРа устанавливают начальное напряжение 50 В.

Заданную скорость подъема температуры (10-15 °С/мин) проверяют по секундомеру через каждые 5-10 мин. При достижении конечной температуры, равной 400 °С, устанавливают соответствующее напряжение и образец выдерживают при такой температуре 20 мин. По истечении времени выдержки реактор отключают от сети, продолжая при этом подачу инертного газа до охлаждения образца до комнатной температуры.

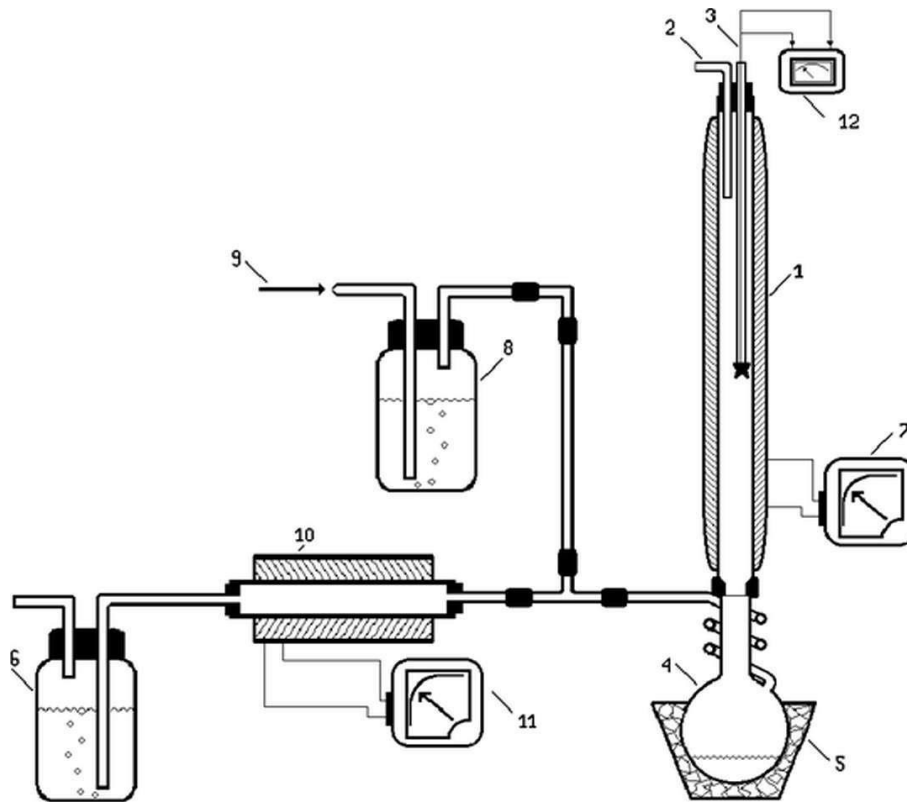


Рис. 3. Лабораторная установка пиролиза гидратцеллюлозного волокна:  
 1 - реактор пиролиза гидратцеллюлозного волокна; 2 - трубка подачи инертного газа; 3 - термопара, размещенная внутри стержня для закрепления волокна; 4 - приемник для жидких продуктов пиролиза; 5 - емкость со льдом для охлаждения и конденсации парогазовых продуктов пиролиза; 6 - ловушка для улавливания продуктов сжигания газов пиролиза; 7 - ЛАТР, регулирующий температуру нагрева реактора; 8 - емкость для улавливания углекислого газа из потока воздуха; 9 - поток воздуха для сжигания газов пиролиза; 10 - печь сжигания газов пиролиза; 11 - ЛАТР, регулирующий нагрев печи; 12 - милливольтметр, регистрирующий температуру в реакторе

При проведении эксперимента необходимо следить за охлаждением приемника, которое осуществляется либо охлаждающей смесью (лед и NaCl), либо сухим льдом. Рекомендуется закрывать емкость со льдом асбестовой тканью во избежание быстрого испарения его.

После пиролиза испытуемый образец взвешивают. Выход карбонизованного остатка определяют по формуле:

$$\frac{m_{п.к}}{m_{п.п}} \cdot 100\% = B\%,$$

где  $m_{п.к}$  - масса карбонизованного образца, г;  $m_{п.п}$  - масса образца после пропитки, г; B - выход твердого остатка, %.

Усадка образца после карбонизации определяют по формуле:

$$\frac{l_0 - l_{п.к}}{l_0} \cdot 100\% = y_{сум}\%,$$

где  $y_{сум}$  - усадка суммарная после карбонизации, %;  $l_{п.к}$  - длина участка образца после карбонизации, мм;  $l_0$  - длина участка образца исходная, мм.



Определение выхода смолообразных продуктов и содержания воды в них. Количество смолообразных продуктов и сконденсированной влаги, выделяющихся при пиролизе волокнистого материала, определяют по формуле:

$$m'_k - m_k = m,$$

где  $m$  - масса сконденсированных продуктов, г;  $m_k$  - масса колбы-приемника пустой, г,  $m'_k$  - масса колбы-приемника с продуктами конденсации, г.

Затем проводят определение содержания воды в сконденсированных продуктах. Содержание воды определяют на приборе Дина и Старка, который состоит из круглодонной колбы вместимостью 500 мл, обратного водяного холодильника и градуированного приемника. Конденсат переводят из приемника в колбу для отгонки путем растворения его в толуоле. После сборки прибора колбу нагревают в колбонагревателе с закрытой спиралью и содержимое доводят до интенсивного кипения. Пары толуола вместе с парами воды, попадая в холодильник, конденсируются и стекают в приемник. Вода как более тяжелая жидкость собирается в нижней части приемника, а избыток толуола стекает в колбу. Опыт заканчивают, когда конденсирующийся в холодильнике толуол станет прозрачным, а объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Если на стенках трубки холодильника задерживаются капли воды, то их переводят в приемник конденсирующимся толуолом при интенсивном кипячении содержимого колбы. Отсчет объема воды проводят после полного охлаждения жидкости в приемнике.

Определение содержания  $\text{CO}_2$  в газообразных продуктах. Определение содержания выделившегося  $\text{CO}_2$  проводят следующим образом: из склянки с водой отбирают на анализ 5 мл раствора, который оттитровывают 0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  в присутствии нескольких капель индикатора (фенолфталеин). Количество выделившегося  $\text{CO}_2$  ( $m_{\text{CO}_2}$ , г) рассчитывают по формуле:

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{(V_{\text{тек NaOH}} - V_{\text{исх NaOH}}) * N_{\text{NaOH}} * f_{\text{H}_2\text{CO}_3} * V_{\text{воды}} * M_{\text{rCO}_2}}{V_{\text{пробы}}},$$

где  $V_{\text{тек NaOH}}$  - объем  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование пробы, мл;  $V_{\text{исх NaOH}}$  - объем  $\text{NaOH}$ , пошедший на титрование исходного раствора, мл;  $V_{\text{пробы}}$  - объем пробы для титрования, мл;  $V_{\text{воды}}$  - объем воды в склянке для поглощения  $\text{CO}_2$ , мл;  $N_{\text{NaOH}}$  - нормальность титранта  $\text{NaOH}$ , моль/л;  $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  - фактор эквивалентности  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , равный 0,5;  $M_{\text{rCO}_2}$  - молекулярная масса  $\text{CO}_2$ , г/моль.

Для составления материального баланса выхода продуктов пиролиза определенное на приборе Дина и Старка количество  $\text{H}_2\text{O}$ , смоло- и парообразных продуктов следует рассчитать в мас. % от исходной массы волокна после его пропитки  $m_{\text{п.п}}$ .

Общий материальный баланс составляют по уравнению:

$$B + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{п.п}}} \cdot 100 + \frac{m_{\text{смолы}}}{m_{\text{п.п}}} \cdot 100 + \frac{m_{\text{газ}}}{m_{\text{п.п}}} \cdot 100 = 100\%,$$

где  $B$  - выход твердого остатка, %;  $m_{\text{п.п}}$  - масса образца после пропитки, г,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  - масса  $\text{H}_2\text{O}$  после пиролиза, г;  $m_{\text{смолы}}$  - масса смолы, г;  $m_{\text{газ}}$  - масса газообразных продуктов пиролиза (для расчета материального баланса принять  $m_{\text{газ}}$  равной массе выделившегося  $\text{CO}_2$ ).

### Вопросы к работе 6

1. Что является сырьем для получения углеродно-волокнистых материалов (УВМ)?
2. Требования, предъявляемые к исходному сырью.
3. Какие основные стадии включает процесс получения УВМ?
4. Поясните необходимость использования антипиренов при получении УВМ.
5. Какие условия проведения пиролиза гидратцеллюлозного волокна?

6. Какие реакции протекают при пиролизе гидратцеллюлозного волокна?
7. Особенности получения УВМ на основе полнакрилонитрила.
8. Особенности получения УВМ на основе каменноугольных и нефтяных пе-ков.
9. Получение высокопрочного углеродного волокна.
10. Применение высокомодульных углеродных волокон.

**Рекомендуемая литература** 11. Бухаркина Т. В., Дигуров Н. Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1999. - С. 49 - 52. 12. Комарова Т В. Углеродные волокна: учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 1994. -52 с.

### Лабораторная работа №7

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ОТВЕРЖДЕНИЯ СМОЛ

В современной технологии при изготовлении композиционных материалов в качестве связующих используются синтетические смолы, выбор которых во многом определяет технологию производства композиционных материалов и существенно влияет на формирование свойств получаемых изделий. Широко распространенными синтетическими смолами являются смолы, полученные из фенолов и формальдегида - фенол формальдегидные (ФФС).

В процессе переработки при нагревании ФФС отверждаются. При отверждении новолачных смол необходим отвердитель (обычно вводят уротропин в количестве 6-14 мас.%).

Степень отверждения характеризуется содержанием вещества, экстрагирующегося из мелко измельченной пробы смолы ацетоном (спиртом) при температуре, близкой к температуре кипения ацетона (спирта).

Содержание растворимого в ацетоне (спирте) вещества условно считают равным содержанию смолы в изделии. Следует отметить, что хотя в экстракт переходит главным образом смола, в нем обычно присутствуют краситель, смазывающие вещества и пластификаторы. Растворимость вещества в ацетоне (спирте) характеризует относительную степень отверждения ФФС.

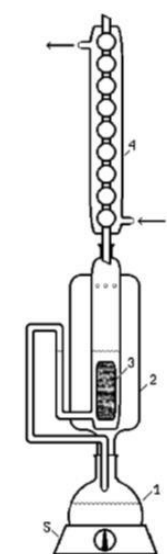


Рис. 4. Прибор Сокслета для определения степени отверждения смолы: 1 - круглодонная колба; 2 - насадка Сокслета; 3 - навеска образца; 4 - холодильник обратный шариковый; 5 – колбонагреватель

**Цель работы** - определить степень отверждения смолы, количество растворимых в ацетоне (спирте) веществ после отверждения смолы и оценить пригодность исследуемой смолы для получения композиционных материалов.

#### Порядок выполнения работы

Схема прибора, на котором производят определение степени отверждения смолы, представлена на рис. 4.

Пробу измельчают до порошкообразного состояния. Экстракции подвергают часть порошка, которая проходит через сито с размером отверстий 0,420 мм и удерживается ситом с размером отверстий 0,250 мм.

Навеску пробы массой 3 г заворачивают в фильтровальную бумагу так, чтобы порошок не мог из нее высыпаться, и помещают в аппарат Сокслета, который соединяют с предварительно взвешенной колбой. Через экстрактор в колбу вливают ацетон (спирт) в количестве, приблизительно в 1,5 раза превышающем объем экстракционной части прибора. Соединив прибор с обратным холодильником, колбу нагревают с таким расчетом, чтобы сифонирование происходило около 20 раз в 1 ч. Экстракцию продолжают в течение 3 ч. По истечении указанного срока разбирают прибор, колбу соединяют отводной трубкой с прямым холодильником, отгоняют ацетон (спирт), нагревая колбу на колбонагревателе, и высушивают остаток в колбе до постоянной массы при 50 °С. Колбу с веществом охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Количество растворимых в ацетоне (спирте) веществ в (X, мас.%) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{a}{m} \cdot 100,$$

где a - масса экстракта, г; m - исходная масса пробы, г.

Степень отверждения смолы в (y, мас.%) вычисляют по формуле:  $y = 100 - X$ , где X - количество веществ, растворимых в ацетоне (спирте), мас.%.

#### Вопросы к работе 7

13. В чем состоит разница между новолачными и резольными смолами? Приведите примеры смол.
14. Какой тип отверждения смолы используется в лабораторной работе? 15. Почему для экстракции не отвержденной смолы в качестве растворителя выбран ацетон? Можно ли использовать иной растворитель?
16. Какие свойства связующего учитывают при получении композиционных материалов?
17. Что представляет собой препрег?
18. В чем заключается различие между смолой, анализируемой в работе, и эпоксидными смолами?
19. Какова последовательность технологических стадий получения композиционных материалов? 20. Что содержит связующее<sup>0</sup>
21. Чем определяются различия термореактивных и термопластичных смол?

#### Рекомендуемая литература

1. Комарова Т. В. Углеродсодержащие композиционные материалы: текст лекции / под ред. С. Д. Федосеева. - М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1988. 44 с.

### Лабораторная работа №8

## ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНО-ТРУБОК КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА

Углеродные нанотрубки (УНТ) - кристаллическая форма углерода в  $sp^2$ -гибризованном состоянии, по структуре представляющая собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость либо набор таких коаксиальных цилиндров, расстояние между которыми равно или несколько больше расстояния между слоями в кристалле графита (0,3354 нм) (в первом случае УНТ называются однослойными (ОУНТ), в последнем - многослойными (МУНТ)). Внешний диаметр МУНТ может составлять от ~2 до 100 нм и более при длине от 10 нм до 2 - 3 см (имеются данные о получении МУНТ длиной более 10 см).

С момента открытия в 1993 г., МУНТ привлекают непрерывно возрастающее внимание исследователей во всех сферах нанотехнологий, в первую очередь, в области получения полимерных и керамических композиционных материалов благодаря наличию ряда свойств, способных обеспечить получение материалов нового поколения:

- относительная простота синтеза, позволяющая получать МУНТ в количествах, заметно больших по сравнению с другими наноматериалами,
- электропроводность на уровне металлов при слабой зависимости электропроводности от температуры;
- высокая (78 - 210 К) температура перехода в сверхпроводящее состояние,
- высокие механические показатели (предел прочности на растяжение, сжатие, изгиб);
- высокая анизотропность структуры (аспектное соотношение - отношение длины к диаметру доходит до 10000 и более), обуславливающая специфические высокоэффективные механизмы повышения прочностных характеристик композиционных материалов;
- высокая термостабильность, позволяющая получать термостойкие и огнеупорные материалы, а также повысить эффективность использования МУНТ в составе керамических материалов путем введения МУНТ в шихту перед спеканием (что приводит к более равномерному распределению МУНТ в конечном материале);
- простота химической модификации поверхности МУНТ, что позволяет повышать сходство между компонентами материала,
- возможность регулирования свойств МУНТ в широких пределах варьированием условий синтеза.

Основные способы получения МУНТ были разработаны во второй половине 90-х годов XX в. и подвергаются непрерывной модификации. Большинство из них нашло реализацию в составе промышленных и пилотных установок.

Ниже приведен перечень основных способов синтеза МУНТ, которые можно разделить на 2 основных типа:

1. Методы, связанные с испарением графита и осаждением паров углерода в виде МУНТ:

- *метод синтеза в электродуговом разряде* - исторически первый способ синтеза МУНТ (1993), применялся еще в 1970-е (Р. Бэйкон) для получения графитовых усов. Суть метода состоит в создании высокоамперной дуги (12 - 25 В. 50 - 120 А) между графитовыми электродами, расстояние между которыми составляет порядка 1 мм. Процесс проводят при пониженном давлении в инертной атмосфере. Хорошо известно, что анод должен содержать металлы (Со или Fe) в виде зольных примесей, либо специально введенные, иначе процесс приводит к получению сажи. Недостатками метода являются энергозатратность и низкое содержание МУНТ в продукте (также получают фуллерены и сажа).

- *метод лазерной абляции* состоит в облучении нагретой до 1000 - 1300 С графитовой мишени (содержащей ~1 — 1,5 ат.% Со или Ni) лазером. Продукт, как правило, уносится с поверхности мишени током инертного газа и собирается в холодной части реактора. Метод лазерной абляции широко применяется для получения ОУНТ с узким распределением по диаметрам.

2. Методы химического осаждения из газовой фазы (пиролитическое осаждение из газа - ПГО) - широкая группа процессов, основанных на каталитическом росте МУНТ из газа, способного подвергаться пиролизу в условиях синтеза (метан, этан, пропан, бутан, этилен, ацетилен, бензол, монооксид углерода, этиловый спирт и т.д.). Критическим параметром для получения МУНТ необходимого качества (в первую очередь, диаметра) является размер частиц катализатора. В связи с необходимостью получения частиц катализатора с узким распределением по размерам имеется несколько модификаций процесса:

- *темплатный синтез* - наночастицы катализатора наносятся на инертный субстрат (как правило, кремниевая пластина) ионным пучком, либо методом нанолитографии, процесс осаждения осуществляется в стационарном слое катализатора;

- *процессы с нанесенным катализатором* - катализатор либо его предшественник (как правило, смесь оксидов металлов группы железа) наносится на пористый носитель ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ). Восстановление оксидов до свободных металлов проводится непосредственно в реакционной зоне. Размеры частиц катализатора в этом случае определяются размерами пор носителя и условиями получения катализатора (например, общепринятым способом получения нанесенных катализаторов является восстановление нитратов, соответствующих металлов до оксидов при помощи органических восстановителей (глицин, глюкоза, лимонная кислота и т.д.), что приводит к формированию частиц нанометровых размеров);

- *процессы с так называемым «летучим катализатором»* - в реакционный газ дозируется летучее углеродсодержащее соединение катализатора (как правило, металлоцен или карбонилы железа, кобальта или никеля). При высоких температурах происходит термическая деструкция соответствующего соединения и коалесценция выделяющихся атомарных металлов в наночастицы. В первом промышленно внедренном процессе был использован именно этот метод - дозирование ферроцена или пентакарбонила железа в поток монооксида углерода.

Наиболее простым и доступным способом получения и введения катализатора считается способ ПГО в присутствии нанесенного катализатора, который и реализован в данной работе. Большим преимуществом получения МУНТ методом ПГО является образование значительных количеств водорода, который может быть выделен и использован, например, в нефтехимических процессах.

Работа состоит из двух частей. Первая часть работы - приготовление прекурсора катализатора, вторая - синтез МУНТ способом ПГО в присутствии катализатора, приготовленного в первой части работы.

### **Часть 1. Получение предшественника катализатора синтеза**

#### **МУНТ**

**Цель работы** - получение предшественника катализатора синтеза МУНТ, овладение навыками получения каталитических наночастиц восстановлением солей соответствующих металлов.

**Оборудование и материалы** Для работы требуются нитрат железа (III) нонагидрат  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (чистота >95%); нитрат кобальта (II) гексагидрат  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (чда); нитрат алюминия нонагидрат  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (чда); аминокислота (глицин)  $H_2NCH_2COOH$  (ч); парамолибдат аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  (чда); вода дистиллированная; лабораторная муфельная печь; стакан химический объемом 50 мл; шпатели стальные 5 шт.; магнитная мешалка с нагревателем; часовое стекло; пробирка; чашка

фарфоровая; весы аналитические; пипетки объемом 2 и 5 мл; стеклянная палочка; алюминиевая водяная баня; тигельные щипцы.

#### Порядок выполнения работы

Для синтеза МУНТ в работе используют предшественник катализатора экспериментального состава  $[\text{Fe}_{0,48}\text{Co}_{0,12}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3 + 3 \text{ мас.}\% \text{ MoO}_3$ .

Перед началом приготовления смеси включают муфельную печь, установив контроллер температуры на уровень 550 °С. Фарфоровую чашку помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 120 - 170 °С.

Навеску 0,037 г кристаллогидрата парамолибдата аммония взвешивают на аналитических весах, переносят в пробирку, прибавляют немного (1-2 мл) дистиллированной воды и нагревают до 40 °С, перемешивая до полного растворения соли.

В химический стакан помещают якорь магнитной мешалки, затем навески кристаллогидратов нитратов железа (III) (2,852 г) (взвешивание нитрата железа лучше проводить непосредственно в стакане), кобальта (0,493 г), алюминия (2,119 г) и глицина (1,711 г), взвешенные на аналитических весах. Далее в стакан переносят раствор парамолибдата аммония, дополнительно прибавляют 3 мл дистиллированной воды.

Стакан помещают в баню с теплой водой на магнитную мешалку и начинают перемешивание и нагревание. Смесь перемешивают стеклянной палочкой до перехода кристаллов в водную фазу. Процесс растворения сопровождается поглощением тепла. Смесь нагревают до 40 - 45 °С, накрывают часовым стеклом и перемешивают на магнитной мешалке до образования прозрачного раствора интенсивного красно-кирпичного цвета (~1ч).

Полученный раствор переносят в нагретую фарфоровую чашку, которую тигельными щипцами помещают в предварительно нагретую до 550 °С муфельную печь (Внимание! Экран тяги следует опустить, поскольку при восстановлении нитратов выделяются нитрозные газы) и выдерживают в течение 10 мин.; затем чашку извлекают тигельными щипцами, стеклянной палочкой осаждают полученные дендритные структуры. Чашку вновь помещают в муфельную печь на 10 мин, затем извлекают, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают полученный предшественник катализатора на аналитических весах. Средний выход 930 - 990 мг.

#### Часть 2. Синтез МУНТ каталитическим пиролизом метана

**Цель работы** - синтез МУНТ каталитическим пиролизом метана на катализаторе, полученном в первой части работы; освоение техники химического осаждения из газовой фазы для получения наночастиц. *Оборудование и материалы*  
Для работы требуются трубчатый кварцевый реактор (внутренний диаметр 25 мм) с электрическим нагревателем и карманом для термопары; лабораторный автотрансформатор (ЛАТР); вольтметр с калибровкой по температуре; термопара хромель-алюмелевая; источник метана (ч); медный контейнер для катализатора, медная палочка; шпатель стальной; весы аналитические; калиброванный по расходу метана дифманометр; склянка Дрекслея, заполненная этилцеллозольвом; шланги резиновые; предшественник катализатора  $[\text{Fe}_{0,48}\text{Co}_{0,12}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3 + 3 \text{ мас.}\% \text{ MoO}_3$ .

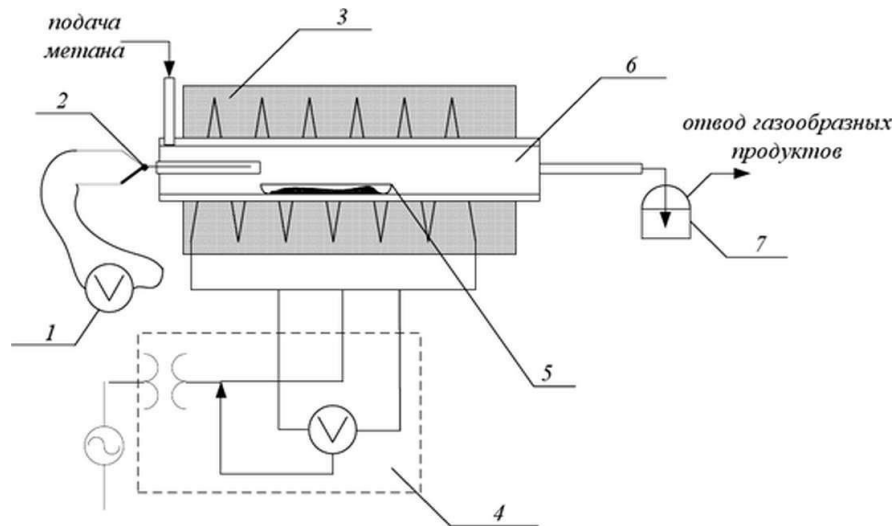


Рис. 5. Схема установки синтеза МУНТ каталитическим пиролизом метана: 1 - вольтметр-контроллер температуры; 2 - термопара; 3 - теплоизоляция нагревателя; 4 - ЛАТР; 5 - контейнер; 6 - кварцевый реактор; 7 - склянка Дрекслея на выходе газа

#### Порядок выполнения работы

На аналитических весах определяют массу медного контейнера, в контейнер помещают навеску 50 мг предшественника катализатора, полученного в первой части работы.

Схема установки синтеза МУНТ каталитическим пиролизом метана представлена на рис. 5. Следует проверить качество спайки горячих концов термопары 2 (наличие «шарика» спайки на конце термопары), надежность присоединения контактов к клеммам вольтметра 1 и ЛАТРа 4; проверяют уровень жидкости в склянке Дрекслея 7 (необходимо, чтобы конец трубки был погружен в жидкость примерно на 1 см).

**Внимание!** Процесс пиролиза метана сопровождается образованием значительных количеств водородсодержащего газа и опасностью образования горючих и взрывоопасных смесей, поэтому работу следует проводить только в вытяжном шкафу. Перед началом работы необходимо надеть защитные очки или маску.

Контейнер с предшественником катализатора помещают в реактор загнутой на конце медной палочкой, отрегулировав его положение так, чтобы дальний конец контейнера располагался вплотную к концу кармана для термопары. Затем закрывают шлифы входа и выхода газа.

Начинают подачу метана и на кране дифманометра устанавливают расход 30 мл/мин. Установку продувают в течение 10 - 15 мин. По указанию преподавателя следует также проверить герметичность шланговых соединений. В течение всего периода продувки необходимо следить за равномерностью расхода метана через склянку Дрекслея.

Далее начинают нагрев реактора до 750 °С, постепенно повышая напряжение на ЛАТРе (необходимо обеспечивать скорость подъема температуры порядка 5 град/мин). Расход газа поддерживают постоянным и равным 30 мл/мин. По достижении заданной температуры начинают выдержку реактора при температуре 750 С в течение 3 ч.

По прошествии выдержки напряжение на ЛАТРе снижают до 50 В, по достижении температуры 500 °С ЛАТР выключают и окончательно охлаждают реактор в токе метана (10 мл/мин). Выгрузку реактора можно производить при 180 °С и ниже; затем шлиф на выходе газа снимают и контейнер извлекают медной палочкой. Извлеченный черный порошок, представляющий собой МУНТ с примесью углеродных нановолокон, наноуглерода луковичной структуры и сажи, переносят во взвешенную бумажную коробку. На

аналитических весах определяют массу полученного продукта, рассчитывают выход и зольность продукта. Удельный выход рассчитывают по формуле:

$$E_{\text{уд}} = \frac{g_{\text{п/синт}} - g_{\text{кт}}}{g_{\text{кт}}}$$

$g_{\text{п/синт}}$  - масса продукта синтеза, г;  $g_{\text{кт}}$  - навеска катализатора, г. Зольность можно приближенно вычислить по формуле:

$$A_{\text{зольн}} = \frac{100\%}{E_{\text{уд}}}$$

Выход  $1,5 \pm 0,2$  г (удельный выход  $\sim 30$  г/г катализатора, зольность 3,0 - 3,5 мас.%).

### Вопросы к работе 8

1. Что представляют собой многослойные углеродные нанотрубки?
2. Каковы достоинства и недостатки метода химического осаждения из газовой фазы?
3. Какие процессы протекают при каталитическом пиролизе метана?
4. Какие углеродсодержащие вещества образуются при каталитическом пиролизе метана?
5. Перечислите процессы, в которых в промышленных масштабах потребляется водород?
6. Применение многослойных углеродных нанотрубок.

### Рекомендуемая литература 1. Ра-

- ков Э. Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. - М.: Физматкнига: Логос, 2006. -374 с.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI