

УДК 662.749.33

DOI: 10.15372/ChUR2024616

EDN: JENESY

Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации

Р. Ю. КОВАЛЕВ, А. П. НИКИТИН

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово, Россия**E-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru*

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

Аннотация

Исследовано влияние предварительной термической обработки среднетемпературных электродных пеков на выход карбонизата. В качестве объектов исследования использовались электродные пеки категорий Б (АО “Алтай-Кокс”, г. Заринск) и Б1 (АО “Евраз ЗСМК”, г. Новокузнецк). Термическую обработку пеков осуществляли нагревом в закрытых тиглях с последующим термостатированием при 300 °С в течение различного времени. Для среднетемпературных электродных пеков определены зависимости выходов продуктов термообработки, летучих веществ и температуры размягчения от длительности процесса. Установлено, что рост температуры размягчения при термообработке электродного пека категории Б происходил быстрее, чем при термообработке пека категории Б1, что может быть обусловлено более интенсивным снижением выхода летучих веществ для пека категории Б по сравнению с пеком категории Б1. Показано, что после термообработки содержание α -фракции (веществ, нерастворимых в толуоле) в конечном продукте увеличивается до 46,8 % для пеков обеих категорий. Определена зависимость выхода карбонизата от длительности термической обработки образцов. Установлено, что предварительное термостатирование среднетемпературных электродных пеков при 300 °С в течение 5 ч позволяет увеличить выход карбонизата на 5 %. Впервые показано, что выход карбонизата для электродного пека категории Б1 выше, чем для пека категории Б, что коррелирует с большим содержанием α -фракции (веществ, нерастворимых в хинолине) для первого. Найденная зависимость сохраняется и для термообработанных пеков. Впервые установлена зависимость выхода летучих веществ карбонизатов от длительности термообработки среднетемпературных электродных пеков.

Ключевые слова: электродный пек, термообработка, температура размягчения, выход летучих веществ, карбонизация пека, выход карбонизата

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек – остаток разгонки каменноугольной смолы на различные фракции: легкая ($T < 170$ °С); фенольная (170–210 °С); нафталиновая (210–230 °С); поглотительная (230–270 °С); антраценовая (270–360 °С); каменноугольный пек ($T > 360$ °С). Каменноугольный пек считается основным сырьем для получения связующего в производстве электродных изделий и анодной массы [1].

Для получения других продуктов из пека, например пекового кокса, требуется термическая обработка исходного сырья [2]. Существуют различные методы термообработки пеков с целью получения промышленных материалов. Например, термообработанные пеки могут применяться для получения катодов в металлургической промышленности [3, 4] и сырья для синтеза пекового полуккокса [4]. При $T > 400$ °С образуются мезофазные пеки, которые могут применяться в качестве сырья для получения игольчатого

кокса [5] и анизотропных углеродных волокон [6]. Особое внимание следует уделить влиянию термообработки пеков на свойства, состав полученных продуктов и на выход карбонизатов. Существуют различные типы термообработки, в частности нагрев с термостатированием [7] и термообработка в потоке воздуха (термоокисление) [2, 7, 8].

В [7] термообработка пека проводилась путем его термостатирования при 360, 370 и 390 °С. Подъем максимальной температуры процесса с 360 до 390 °С при длительности выдержки 3 ч в данных термических условиях приводил к повышению температуры размягчения пека (T_p) с 70 до 140 °С, что обусловлено ростом содержания α -фракции (веществ, нерастворимых в толуоле) с 30 до 60 %. Увеличение длительности термообработки до 6 ч при 360 °С также сопровождалось ростом содержания α -фракции с 30 до 37 % и, как следствие, вызывало повышение T_p с 60 до 80 °С [7]. В работе [9] показано, что термообработка смеси электродных пеков ИК- и СВЧ-излучением также приводит к повышению T_p конечного продукта.

При увеличении температуры обработки пека с 220 до 420 °С обнаружено повышение вязкости продукта с 506 до 27500 мПа·с и увеличение выхода кокса с 47.21 до 69.64 % [3]. В работе [4] пек термостатировали в течение 2 ч при 200, 250, 300, 350 и 400 °С и затем термообработанные пеки карбонизировали при 1000 °С в аргонной среде. С ростом температуры обработки пека до 400 °С происходило увеличение ароматичности пеков (по данным ИК-спектроскопии), выхода полукокса и карбонизата, содержания α_1 -фракции (веществ, нерастворимых в хинолине) в конечном продукте.

Длительное термостатирование пека в течение 4–5 суток при 260 °С в восстановительной среде приводит к повышению T_p с 110 до 157 °С [10]. Данный факт авторы связывают с увеличением содержания α -фракции с 26.4 до 68.6 % и α_1 -фракции с 4.7 до 5.6 %.

После термообработки пека при 375 °С в течение 4 ч авторы [11] наблюдали образование мезофазных сфер диаметром 3 мкм. При увеличении времени термообработки до 20 ч мезофазные сферы укрупнились до 60 мкм. Авторы [12] отметили, что при длительной термообработке при 350 °С наблюдается увеличение ароматичности пеков, соотношения С/Н и выхода кокса.

Особый интерес представляет исследование свойств продуктов карбонизации пеков. Установлено, что при карбонизации пека с добавками и без добавок пенографита при 800–900 °С

получаются материалы, рентгеноструктурные характеристики которых близки к графитовым [13]. Выход карбонизата зависит от условий карбонизации – температуры, времени выдержки на промежуточных ступенях процесса. Авторы [14] проводили карбонизацию пека категории В при 900 °С, выход карбонизата составил 64 %. В работе [15] установлено, что при карбонизации пека категории В при 900 °С с выдержками по 1 ч при 320, 400, 450, 500 и 600 °С выход карбонизата менялся в интервале 60–64 %, а проведение процесса карбонизации пека при той же самой конечной температуре (900 °С), но с выдержками 1 ч при 320 °С и 3 ч при 600 °С привело к снижению выхода карбонизата (50–53 %).

Ранее исследований влияния низкотемпературной термообработки среднетемпературных электродных пеков на выход карбонизатов, состав (выход летучих веществ, содержание α -фракции) и температуру размягчения среднетемпературных пеков в процессе их карбонизации при 850 °С не проводилось. Также не было изучено влияние длительности низкотемпературной термообработки на выход летучих веществ карбонизатов. Получение такой информации обеспечивает фундаментальный и прикладной вклад в область технологической переработки пеков с перспективой разработки в дальнейшем новых промышленных материалов, что определяет актуальность и новизну настоящей работы.

Цели настоящей работы – в зависимости от длительности термообработки среднетемпературных электродных пеков исследовать и сравнить: 1) изменения температуры размягчения и выхода летучих веществ пеков; 2) изменение выхода карбонизатов; 3) изменение выхода летучих веществ карбонизатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные электродные пеки двух разных производителей: пек категории В, полученный на АО «Алтай-Кокс» (г. Заринск), и пек категории В1, полученный на АО «Евраз ЗСМК» (г. Новокузнецк).

Основные характеристики исходных пеков представлены в табл. 1.

Термообработка пеков

Пеки измельчали до размеров 2 мм. Далее навески массой 10 г помещали в тигель с при-

тертой крышкой и нагревали в сушильном шкафу в течение 1 ч до 300 °С. Далее пек в тиглях выдерживали при данной температуре в течение заданного времени. За время термообработки принималось время выдержки пека при 300 °С.

Выход выделившихся легких продуктов термообработки (V , %) вычисляли по формуле

$$V = \frac{M - M_t}{M} \cdot 100 \quad (1)$$

где M – масса навески пека; M_t – масса навески пека после термообработки.

Также для каждого образца пека были определены температура размягчения продуктов (T_p) методом “Кольцо и стержень” согласно ГОСТ 9950—2020; выход летучих веществ (X) согласно ГОСТ Р 70547-2022; содержание нерастворимых в толуоле веществ (α -фракция) согласно ГОСТ 78472020.

Карбонизация термически обработанных пеков

Термообработанные пеки снова помещали в тигли с притертой крышкой, нагревали в муфельной печи до 850 °С и выдерживали при данной температуре в течение 1 ч. Для полученных продуктов определяли выход карбонизата (K , %) как процентное отношение массы продукта, получаемого после карбонизации к массе навески пека. Выход летучих веществ в процессе карбонизации (V^{daf} , %) определяли согласно ГОСТ Р 55660-2013.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным (см. табл. 1), для пека Б содержание растворимой в изооктане γ -фракции выше, чем для пека Б1. Содержание нерастворимой в толуоле α -фракции для пека Б1 (33.3 %) больше, чем для пека Б (25.8 %). Выход летучих веществ X при термообработке пека Б превышает данный параметр пека Б1 – 61.1 и 53.1 % соответственно. Это может быть связано с различием содержания водорода ($H^a = 4.65$ и 3.46 %) для пека Б и Б1 соответственно. Также пек Б1 по содержанию нерастворимой в хинолине α_1 -фракции превосходил пек Б.

На рис.1 показана зависимость выхода легких продуктов термообработки пеков V от длительности термообработки (t).

Во время термообработки дистилляты (легкие продукты) конденсировались на крышке тигля и частично сгорали с образованием сажи. Поэтому была рассмотрена зависимость выхода легких продуктов V , выделившихся в процессе

ТАБЛИЦА 1

Основные характеристики исходных пеков

Показатель	Пек Б	Пек Б1
T_p , °С	71.5	76
γ -фракция, %	37.8	29.4
β -фракция, %	36.4	37.3
α -фракция, %	25.8	33.3
α_1 -фракция, %	4.5	12.9
C^a , %	92.7	94.1
H^a , %	4.65	3.46
X , %	61.1	53.1
Зольность, %	0.2	0.13

Примечание. T_p – температура размягчения пека; C^a и H^a – содержание углерода и водорода соответственно; X – выход летучих веществ; α - и α_1 -фракции – содержание веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине соответственно; γ - и β -фракции – содержание веществ, растворимых в изооктане и в толуоле соответственно.

термообработки, от длительности процесса (см. рис. 1). Независимо от времени термообработки, значения V для пека категории Б выше, чем для пека категории Б1. Выделение легких продуктов термообработки приводило к потере массы пека. Так, после термообработки при 300 °С в течение 2 ч масса пека категории Б1 составляла 99.1 % от исходного, а пека категории Б – 92.7 %.

На рис. 2 показана зависимость температуры размягчения пеков T_p от длительности термообработки. Видно, что рост T_p для пека Б доходит до 136 °С, в то время как для пека категории Б1 – до 106 °С. Для выявления причины такого различия следует рассмотреть зависимость выхода летучих веществ X от длительности термообработки (рис. 3). Согласно представленным данным, для обоих пеков значение X монотонно уменьшается при увеличении длительности вы-

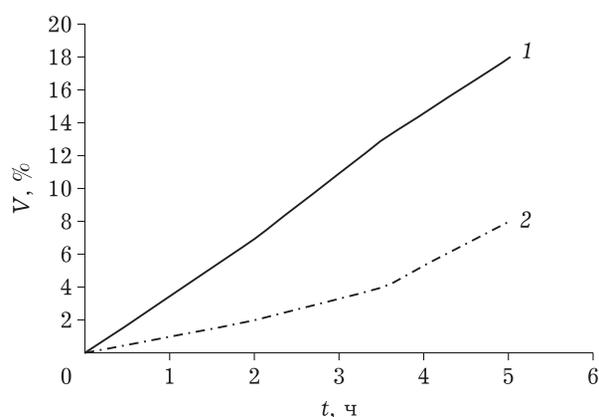


Рис. 1. Зависимость выходов легких продуктов термообработки (V) от длительности термообработки (t) пеков категорий Б (1) и Б1 (2) при 300 °С.

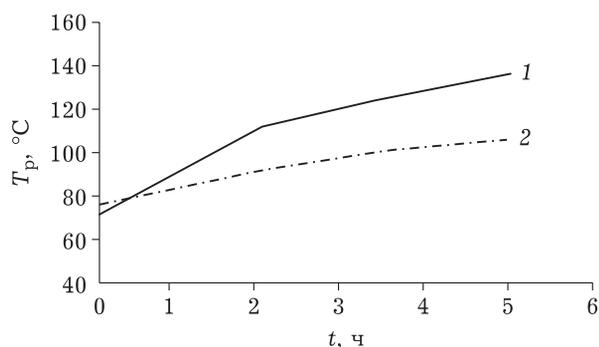


Рис. 2. Зависимость значения температуры размягчения (T_p) от длительности термообработки (t) пеков категорий Б (1) и Б1 (2) при 300 °C.

держки. Для пека категории Б после 2 ч выдержки происходит заметное уменьшение значения X с 61 до 47 %. Для пека категории Б1 при той же длительности термообработки процесс изменения X происходит менее интенсивно – с 51 до 46 %. При увеличении длительности термообработки до 5 ч значение X уменьшается до 43 % для обоих пеков.

На рис. 4 представлена зависимость выхода карбонизата K от длительности термообработки пеков. Отметим, что значение K для пека Б1 выше, чем для пека Б, несмотря на более интенсивный рост величины T_p пека Б после термообработки (см. рис. 2). Согласно экспериментальным данным, при увеличении длительности термообработки до 5 ч выход карбонизата для пека Б повышался от 50 до 55 %, а для пека Б1 – от 55 до 60 %, т. е. значение K выросло на 5 % для обоих типов пека.

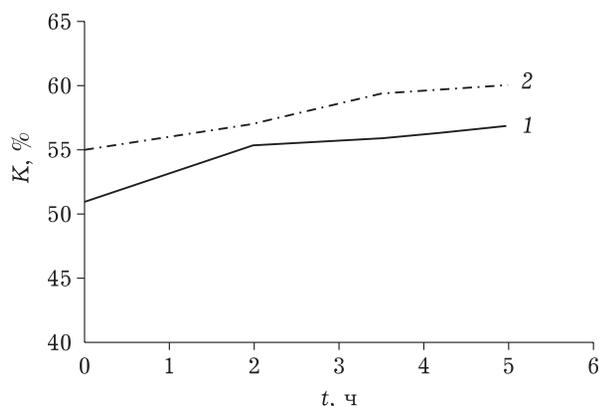


Рис. 4. Зависимость выхода карбонизатов (K) от длительности термообработки (t) пеков категорий Б (1) и Б1 (2) при 300 °C.

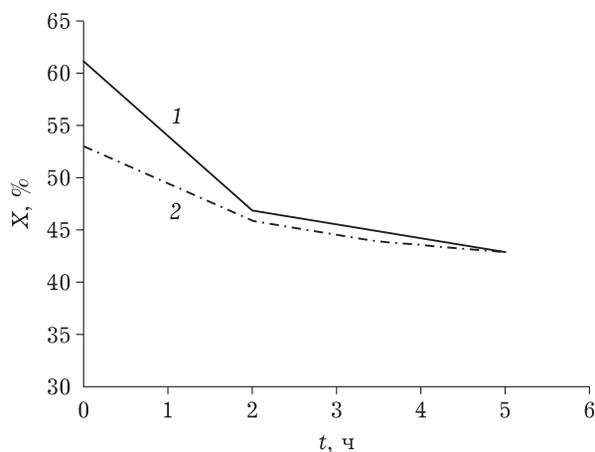


Рис. 3. Зависимость выхода летучих веществ (X) от длительности термообработки (t) пеков категорий Б (1) и Б1 (2) при 300 °C.

На рис. 5 показана зависимость содержания выхода летучих веществ карбонизатов V^{daf} от длительности термообработки пека. Установлено, что значение V^{daf} карбонизатов среднетемпературных пеков снижается с увеличением длительности термообработки. Так, после 5 ч термообработки величина V^{daf} снизилась от 4 до 1.3 % для карбонизата пека категории Б и от 7.0 до 4.4 % для Б1.

Как было показано в работе [16], большой вклад в выход летучих веществ процесса термообработки X вносят γ и β -фракции. Из данных табл. 1 следует, что для электродного пека категории Б суммарное содержание фракций ($\gamma + \beta$) равно 74.2 при $X = 61.1$ %. Это выше, чем для электродного пека категории Б1, где содержание фракций $\gamma + \beta$ равно 66.7 % при $X = 53.1$ %. Термообработка сопровождается выделением легких компонентов пека V , что при увеличении вре-

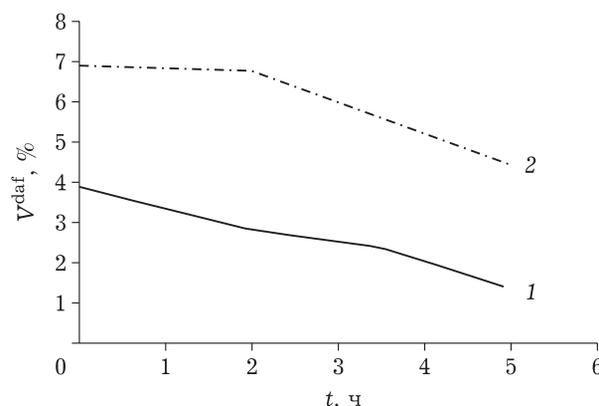


Рис. 5. Зависимость выхода летучих веществ карбонизатов (V^{daf}) от длительности термообработки (t) пеков категорий Б (1) и Б1 (2) при 300 °C.

мени процесса закономерно приводит к росту данного параметра, о чем свидетельствует приведенная зависимость (см. рис. 1). Также из временной зависимости для X (см. рис. 3) следует, что для электродного пека категории Б выделение легких компонентов, входящих в состав летучих веществ, в процессе термообработки при 300 °С происходит интенсивнее, чем для электродного пека категории Б1. Отсюда можно предположить, что интенсивное выделение легких компонентов в процессе термообработки способствует возрастанию T_p для пека категории Б. Кроме того, в процессе термообработки наблюдалось увеличение содержания α -фракции до 46.8 % при длительности термообработки 5 ч для обоих пеков. Прирост α -фракции мог происходить как за счет отделения γ -фракции во время термообработки (относительный рост), так и, предположительно, за счет реакций полимеризации. Для пека Б1 содержание α -фракции возросло с 33.3 до 46.8 %, для пека Б – с 25.8 до 46.8 %. Согласно результатам работы [16], увеличение содержания α -фракции вследствие термообработки также могло способствовать уменьшению выхода летучих веществ X , что в итоге приводило к повышению количества карбонизата.

Известно, что в процессе карбонизации пеков путем нагрева при температурах более 300 °С происходит рост α_1 -фракции в пеках [17, 18]. Согласно данным [19–22], при 400–500 °С происходят мезофазные превращения, а также возможен усиленный рост содержания α_1 -фракции [22]. При температурах более 500 °С протекают процессы полукоксования и коксования пеков [4, 5]. Можно предположить, что выход продукта карбонизации пека Б1 был выше выхода продукта карбонизации пека Б из-за большего содержания в нем α_1 -фракции (12.9 %) по сравнению с содержанием α_1 -фракции в пеке Б (4.5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В продуктах, полученных путем термообработки среднетемпературных электродных пеков при 300 °С, с увеличением длительности термообработки происходит повышение температуры размягчения и уменьшение выхода летучих веществ. Рост температуры размягчения для пека категории Б происходит быстрее, чем для пека Б1. Вероятно, это связано с более интенсивным снижением выхода летучих веществ в ходе термообработки для пека категории Б. В результате термического процесса при 300 °С происходит

приращение α -фракции до 46.8 % для обоих пеков. Увеличение длительности термообработки электродных пеков до 5 ч приводит к повышению выхода карбонизатов на 5 % и снижению выхода летучих веществ карбонизатов на ~3 % для обоих пеков. Показано, что выход карбонизата выше для пека с большим содержанием α_1 -фракции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Уткин Ю. А., Янко Э. А., Соловейчик Э. Я., Страхов В. М. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов // Кокс и химия. 2012. № 9. С. 17–21.
- 2 Петровых А. П., Москалев И. В., Кисельков Д. М., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. Анализ и сравнение свойств термоокисленных и термопрепарированных пеков // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 26–33.
- 3 Lü X., Jian X., Yanqing L., Jie L., Zhao F., Yan S., Liu Y. Effects of pitches modification on properties of TiB₂-C composite cathodes // TMS Light Metals. 2009. No. 1. P. 1–5.
- 4 Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X. Thermal-treated pitches as binders for TiB₂/C composite cathodes // Metall. Mater. Trans. A. 2012. Vol. 43, No. 1. P. 219–227.
- 5 Li L., Lin X., Zharg Y., Dai J., Xu D., Wang Y. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2020. Vol. 150. Art. 104889.
- 6 Jin Z., Zuo X., Long X., Cui Z., Yuan G., Dong Z., Zhang J., Cong Y., Li X. Accelerating the oxidative stabilization of pitch fibers and improving the physical performance of carbon fibers by modifying naphthalene-based mesophase pitch with C9 resin // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2021. Vol. 154. Art. 105009.
- 7 Чистяков А. Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека // Кокс и химия. 1978. № 11. С. 38–40.
- 8 Ковалев Р. Ю., Гаврилюк О. М., Никитин А. П., Исмаилов З. Р. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека // Кокс и химия. 2023. № 7. С. 14–18.
- 9 Толмачева Т. В., Бервено В. П., Григорьев В. М. Связь значения температуры размягчения смеси и компонентов каменноугольного пека связующего // Ползуновский вестн. 2011. № 4-1. С. 206–208.
- 10 Галигузов А. А., Малахо А. П., Авдеев В. В., Рогозин А. Д. Сравнительные характеристики каменноугольных пеков: качественный анализ, стабильность свойств при хранении и термическая стабильность // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58, № 12. С. 55–57.
- 11 Kim J.-J., Lee S.-H., Roh J.-S. Effect of heat-treatment temperature and residence time on microstructure and crystallinity of mesophase in coal tar pitch // Carbon Lett. 2024. Vol. 34, No. 2. P. 815–825.
- 12 Manocha L. M., Patel M., Manocha S. M., Vix-Guterl C., Ehrburger P. Carbon/carbon composites with heat-treated pitches: I. Effect of treatment in air on the physical char-

- acteristics of coal tar pitches and the carbon matrix derived therefrom // *Carbon*. 2001. Vol. 39, No. 5. P. 663–671.
- 13 Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Малышева В. Ю., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. Влияние режима термообработки на каталитическую графитацию каменноугольного пека // *Химия твердого топлива*. 2015. № 2. С. 10–16.
 - 14 Хохлова Г. П., Малышева В. Ю., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. Влияние природы и количества катализатора на фазовую структуру углеродного материала, полученного низкотемпературной каталитической графитацией каменноугольного пека // *Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та*. 2013. № 5 (99). С. 21–24.
 - 15 Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Хицова Л. М., Малышева В. Ю., Исмагилов З. Р. Особенности термопревращения каменноугольного пека в условиях низкотемпературной каталитической графитации при разных режимах термообработки // *Вестн. Кузбасского гос. техн. ун-та*. 2014. № 1 (101). С. 89–94.
 - 16 Ковалев Р. Ю. Выделение α -фракции среднетемпературных электродных пеков // *Россия молодая: сб. материалов XVI Всероссийской науч.-практ. конф. молодых ученых с междунар. участием, Кемерово, 16–19 апр. 2024 г. Кемерово: КузГТУ, 2024. С. 073501.1–073501.4.*
 - 17 Гайсаров М. Г., Мальцев Л. Д., Мочалов (Вухин) В. В. О природе α_1 -фракции пека и ее влиянии на качество углеродистых изделий // *Кокс и химия*. 1981. № 10. С. 37–40.
 - 18 Twigg A. N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches // *Fuel*. 1987. Vol. 66, No. 11. P. 1540–1543.
 - 19 Kumari K., Rani S., Kumar P., Prakash S., Dhakate S. R., Kumari S. Study of mesophase pitch based carbon fibers: structural changes as a function of anisotropic content // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2023. Vol. 171. Art. 105961.
 - 20 Дровецкая Л. А., Сысков К. И., Царев В. Я. Влияние α -фракции на характер мезофазных превращений пеков // *Химия твердого топлива*. 1973. № 6. С. 126–128.
 - 21 Пащенко Л. Ф., Русиновская Н. Н., Пузырева Е. Б. Влияние α_1 - и α_2 -фракций на процесс низкотемпературной карбонизации каменноугольного пека // *Кокс и химия*. 1980. № 2. С. 18–20.
 - 22 Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X. Constructing the bridge from isotropic to anisotropic pitches for preparing pitch-based carbon fibers with tunable structures and properties // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, No. 34. P. 21948–21960.