

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.749.33

DOI 10.26456/vtchem2024.4.15

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПЕКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

Р.Ю. Ковалев

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово

В данной статье приведены результаты экспериментов по получению каменноугольных пеков из промышленной каменноугольной смолы (АО ЕВРАЗ ЗСМК). Дистилляцию каменноугольной смолы производили на установке АРН-ЛАБ-03, термоокисление проводили на установке, состоящей из реактора и электропечи, воздух со скоростью 100 л/ч подавался компрессором. Дистилляция каменноугольной смолы производилась до температуры 360°C. Термоокисление каменноугольной смолы производили в интервале температур $T=260-360^{\circ}\text{C}$. При термоокислении воздух поступал напрямую через трубку диаметром 9 мм. в глубину объема образца каменноугольной смолы в реакторе. Определены выходы, температуры размягчения и фракционный состав полученных пеков. Также измерены выход летучих веществ и зольность для полученных пеков. Методом дистилляции каменноугольной смолы, получен низкотемпературный пек с $T_p=50^{\circ}\text{C}$. Полученный термоокислением каменноугольной смолы, пек имел температуру размягчения $T_p=128^{\circ}\text{C}$, что может определять перспективы получения высокотемпературного пека, напрямую из каменноугольной смолы. Показано, что в процессе термоокисления каменноугольной смолы происходил рост содержания α и α_1 -фракции, что и способствовало увеличению T_p . Путем термообработки при 850 °C получали карбонизаты пеков и исходной каменноугольной смолы. Впервые определены выходы летучих веществ для пековых карбонизатов и проведено сравнение с выходом летучих веществ для карбонизата из смолы. Впервые показано, что термоокисление каменноугольной смолы снижает выход летучих веществ для пекового карбонизата.

Ключевые слова: каменноугольная смола, термоокисление, выход пека, каменноугольный пек, фракционный состав, температура размягчения, выход пекового карбонизата, выход летучих веществ карбонизата.

Каменноугольный пек-остаток разделения каменноугольной смолы на фракции: легкая фракция ($T < 170^{\circ}\text{C}$); фенольная фракция ($T=170-210^{\circ}\text{C}$); нафталиновая фракция ($T = 210-230^{\circ}\text{C}$); поглотительная фракция ($T=230-270^{\circ}\text{C}$); антраценовая фракция ($270-$

360°C); каменноугольный пек ($T < 360^\circ\text{C}$). Каменноугольный пек является основным сырьем для получения таких важных в промышленности материалов: связующее для электродных изделий [1]; связующее в получении конструкционных материалов [2]; сырье для получения пекового кокса [3].

Основной способ получения каменноугольных пеков – дистилляция каменноугольной смолы до температуры 360°C [4-6]. Для получения электродных пеков методом дистилляции увеличивают температуру процесса выше 400°C [6] или термоокисляют полученные в результате дистилляции мягкие пеки [5]. Однако в работах [7-9], определены перспективы получения среднетемпературных и электродных пеков путем термоокисления каменноугольной смолы и модификаций на ее основе. В работе [9], электродный пек категории Б1 ($T_p = 76^\circ\text{C}$, $\alpha = 26\%$, $\alpha_1 = 4,2\%$), получали термоокислением (длительность 35 мин., скорость расхода воздуха 63 л/ч.) каменноугольной смолы с предварительной ультразвуковой обработкой в течение 3 часов.

В работе [10], определены перспективы получения среднетемпературных пеков, путем термоокисления смолы полукоксования. В работе [11] высокоплавкие пеки получали термоокислением мягкого пека полученного из смолы полукоксования бурого угля. В работе [12], пек как остаток дистилляции сланцевой смолы, состоял на 94% из γ -фракции, термоокисляли при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 7 часов, был получен пек с $T_p = 64,9^\circ\text{C}$. В работах [10,13], синтетические пеки получали термоокислением антраценовой фракции. Определены перспективы получения среднетемпературного пека из антраценовой фракции [13]. В работе [7], высокотемпературный пек (ВТП) с $T_p = 131^\circ\text{C}$, получали термоокислением в течение 90 мин. каменноугольной смолы с добавлением 5% поликарбоната. ВТП с $T_p = 147^\circ\text{C}$. Получали термоокислением (скорость расхода воздуха 50 л/кг*ч., длительность 18 ч.) каменноугольной смолы при 260 °C в течение 12 часов, с последующим повышением температуры на 10 °C и выдержкой при этой температуре в течение 1 часа, до конечной температуры 320 °C [14].

Большую перспективу имеет сравнение технологий получения пеков методом дистилляции и термоокисления одной и той же каменноугольной смолы. Также сравнение характеристик фракционного состава полученных пеков в зависимости от технологии получения, а именно качественная оценка содержания α и α_1 -фракции. Описанные выше направления данной работы и определяет ее актуальность.

Особый интерес представляет карбонизация пеков, и получение ее продуктов. Основные продукты карбонизации пеков: мезофазный пек (400 — 450°C) [15,16]; пековый полукокс (550 — 800°C) [17,18] и пековый кокс ($T > 800^\circ\text{C}$) [16,19]. Вышеперечисленные продукты

карбонизации, имеют широкое применение в получении углеродных материалов. Например, игольчатый кокс получали путем карбонизации мезофазного пека полученного в свою очередь путем модификации пека добавками синтетического пека из биомассы с дальнейшей термообработкой [16]. Пековый кокс получали в [14], путем карбонизации в аргонной среде до $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ высокотемпературных пеков, полученных путем термоокисления каменноугольной смолы. Выход пековых коксов 50,9—57,6 % [14].

В данной работе, показаны результаты экспериментов по получению карбонизатов из пеков с разной температурой размягчения T_p , полученные из одной и той же каменноугольной смолы. Впервые определены выходы пековых карбонизатов и выходы летучих веществ, в сравнении с карбонизатом из каменноугольной смолы, что и определяет новизну данной работы.

Цели работы: Получение двух пеков из каменноугольной смолы, как путем дистилляции до 360°C , так и путем термоокисления до 360°C , определение фракционного состава полученных пеков. Получение карбонизатов из полученных пеков и определение выхода летучих веществ.

Материалы и описания установок. В качестве сырья использовалась каменноугольная смола полученная с АО ЕВРАЗ ЗСМК, г.Новокузнецк. Основные характеристики каменноугольной смолы: плотность $1,23\text{ кг/м}^3$; содержание нерастворимых в толуоле веществ $\alpha = 13,02\text{ }%$; зольность $0,01\text{ }%$; влага $3\text{ }%$ [20]. Для полученных пеков, измерялась температура размягчения T_p методом «Кольца и стержня» согласно ГОСТ 9950-2020, содержание нерастворимых в толуоле веществ α -фракции, методом кипячения согласно ГОСТ 7847. Содержание нерастворимых веществ в хинолине α_1 -фракции определяли методом центрифугирования согласно ГОСТ 10200-2017. Содержание определялось α_2 по следующей формуле $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Для пека как остатка дистилляции каменноугольной смолы определяли содержание γ -фракции растворением пека в изооктане согласно ГОСТ 7847. И для этого пека определяли содержание β -фракции по формуле $\beta = (1 - \gamma - \alpha) \times 100\text{ }%$. Определение выхода летучих веществ пека X , проводили по ГОСТ 9951-73, зольность пека определяли согласно ГОСТ 7846-73.

1. *Описание экспериментальной установки для получения пека методом дистилляции каменноугольной смолы на аппарате АРН-ЛАБ 03.*

Применялась методика получения пека методом дистилляции каменноугольной смолы на аппарате АРН ЛАБ 03, данный метод уже зарекомендовал себя в работе [20]. Установка по получению каменноугольного пека путем дистилляции каменноугольной смолы представлена на рис.1.

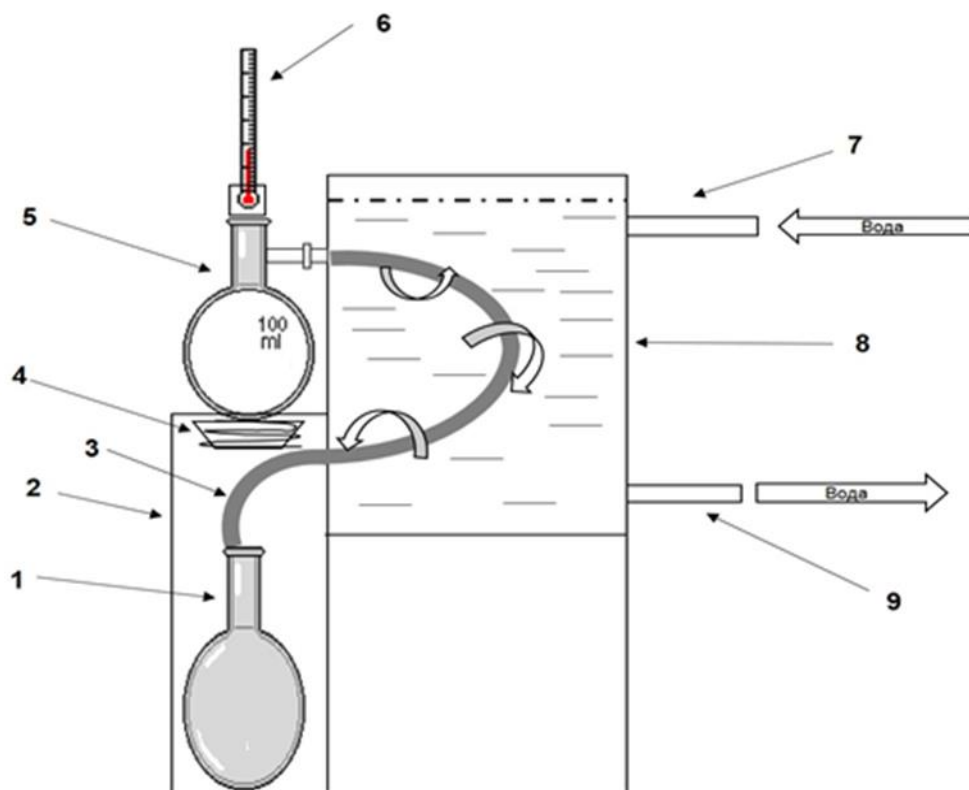


Рис. 1. Аппарат АРН ЛАБ 03 для получение каменноугольного пека путем дистилляции каменноугольной смолы

1 Сборник дистиллятов в виде колбы; 2-передняя панель и блок управления; 3-труба для вывода дистиллятов;4-встроенная электронагревательная система; 5-колба Вюрца, отводная труба которой вставлена в край трубки колбы Вюрца для вывода дистиллятов; 6-термометр с фиксирующей пробкой; 7-труба для поступления холодной воды в холодильник; 8-холодильник с холодной водой; 9-труба для вывода воды из холодильника.

Процесс дистилляции каменноугольной смолы основан на нагреве ее в стеклянной колбе Вюрца (объемом ~ 120 и 200 мл) на аппарате АРН ЛАБ-03 с отгоном дистиллятов через отводную трубу и их охлаждении

до жидкого состояния с дальнейшим попаданием дистиллятов в сборник. Прибор АРН ЛАБ 03, включает в себя: переднюю панель с блоком управления (2) со встроенной в него нагревателя для колбы (3); система охлаждения представлена в виде холодильника (8), в который поступает охлаждающая жидкость (вода с $T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$) через специальную трубу (7). Температура процесса нагрева смолы контролируется с помощью ртутного термометра (6).

Процесс получения пека происходил следующим образом, в колбу (5) наливали каменноугольную смолу массой 120 г, нагрев смолы в колбе происходил с помощью электронагревательной спирали, встроенной в корпус прибора (4). Смолу нагревали от комнатной температуры до 360°C . Общее время нагрева – 7 часов, нагрев смолы до 300°C , проходил 6 ч. свыше 300°C – 1 ч. После достижения температуры 360°C , содержимое колбы выливали в металлический противень и охлаждали при комнатной температуре до полного затвердения.

2. Описание экспериментальной установки по получению каменноугольных пеков методом термоокисления каменноугольной смолы.

Для получения каменноугольного пека методом термоокисления каменноугольной смолы использовалась установка, показанная на рис. 2.

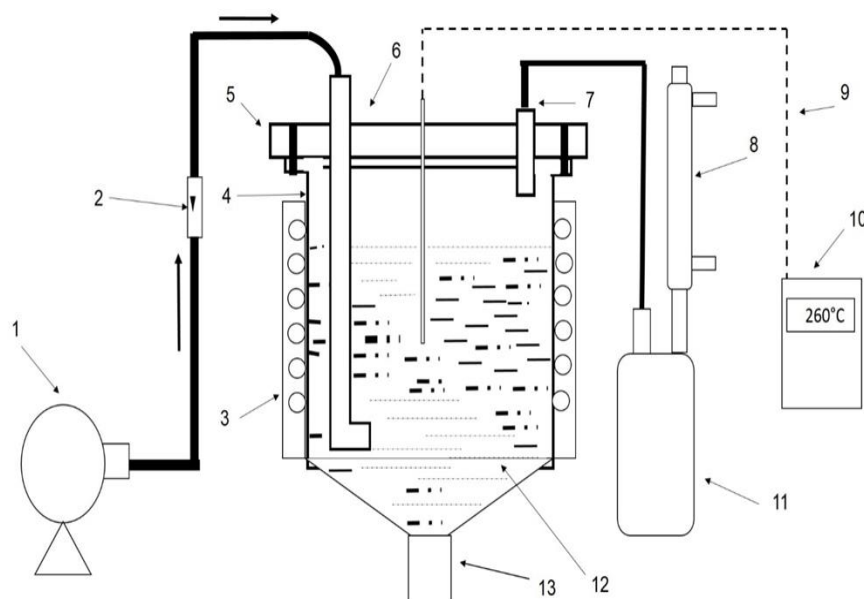


Рис. 2. Схема установки по получению пека методом термоокисления каменноугольной смолы

1-компрессор; 2-ротаметр; 3-электродпечь; 4-корпус реактора; 5- крышка реактора; 6-окислительная трубка; 7- канал для отгона дистиллятов встроенный в крышку реактора (5); 8- холодильник; 9-

термопара; 10-терморегулятор; 11-сборник дистилятов; 12-каменноугольная смола; 13-сливной канал.

Навеска каменноугольной смолы массой $m = 268,7$ г, заливалась в корпус реактора (4). Реактор закрывался металлической крышкой (5), которая крепилась к корпусу с помощью винтов. Нагрев реактора, происходил электропечью (3), термопарой (9) измерялась температура в реакторе, значение ее фиксируется терморегулятором (10). Начальная температура нагрева 21 °С. При достижении температуры 260 °С, подавался воздух компрессором (1). Воздух попадал из компрессора с помощью трубки (6) в глубину объема каменноугольной смолы. Контроль и регулирование скорости расхода воздуха происходил с помощью ротаметра (2). В данной работе термоокисление смолы производилось через трубку диаметром 9 мм. в отличие от экспериментов, проведенных в работах [7-10], где подача воздуха к смоле производилось через систему трубок (6 шт.), где каждая трубка имела диаметр 3 мм. Трубка (6), подведенная в глубь объема образца в реакторе, обеспечивает достаточно большой доступ кислорода воздуха, что усиливает протекание реакций в жидкой фазе при $T > 300$ °С. Скорость расхода воздуха, выбрана $u = 100$ л/час, что способствовало эффективному перемешиванию каменноугольной смолы, с получением однородного продукта, и увеличению выхода дистилятов. Дистиляты и отработанный газ, выходили через канал (7) встроенный в крышку реактора. Далее через силиконовый шланг дистиляты попадали в стеклянный сборник (11), который охлаждался холодильником (8). При достижении температуры 360 °С, нагрев и подача воздуха прекращались. Полученный пек сливали через сливной канал (13), во взвешенную керамическую чашку. Определяли выход пека и выход жидких продуктов.

Т а б л и ц а 1

Материальный баланс продуктов, полученных при термоокислении каменноугольной смолы

Выход пека,%	Выход жидких продуктов,%	Газ+потери,%
57,1	27	15,9

3. *Описание эксперимента по карбонизации.* Пеки измельчали и помещали в тигли с притертой крышкой. Тигли с пеком помещали в муфельную печь. Карбонизацию пеков в муфельной печи, путем нагрева до 850 °С и выдержке при данной температуре в течение 1 часа. Определяли выход карбонизата K как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе навески пека или смолы. Определяли выход летучих веществ $V^{(daf)}$ полученных карбонизатов по ГОСТ Р 55660-2013.

Результаты эксперимента и обсуждение

Получены следующие пеки: 1. Пек НП, полученный методом дистилляции каменноугольной смолы (далее смола) до 360°C (установка на рис.1); 2. Пек ВП полученный методом термоокисления каменноугольной смолы от 260 до 360°C (установка на рис.2, $v = 100$ л/ч, длительность 73 мин). Процесс термоокисления при температурах выше 300 °C требуемый для увеличения содержания α и α_1 в пеке, проходил в течение 1 ч. Данные полученных пеков представлены в табл.2

Таблица 2

Характеристики пеков, полученных при переработке каменноугольной смолы

№	Название пека	Выход пека, %	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$\alpha_2, \%$	$\alpha_1, \%$	$\alpha_1/\alpha, \%$	X, %
1	НП	66,0	50	28,1	19	9	32,1	53,3
2	ВП	57,1	128	47,9	31,8	16,1	33,6	47,1

Из табл.2 видно, что выход пека из смолы при ее дистилляции, выше на 9 % чем при термоокислении. Значение выхода пека ВП из смолы при термоокислении, совпадает с данными выхода электродного пека, полученного в работах [8,9] путем термоокисления смолы через систему трубок, но заметно выше, чем выход ВТП (29 %) после термоокисления каменноугольной смолы с добавлением 5 % поликарбоната [7] и ниже чем выход ВТП (79,8 %), после термоокисления каменноугольной смолы в течение 18 ч [14]. По своим характеристикам пек ВП, такими как T_p и фракционный состав, близок к высокотемпературному, что определяет перспективу получения высокотемпературного пека напрямую из смолы. Пек НП, не смотря на высокое содержание α и α_1 , близкими по значению электродному пеку, имеет низкую $T_p = 50^\circ\text{C}$ что характеризует данный пек как низкотемпературный. Низкое значение T_p для НП может быть связано с высоким содержанием γ (37,1 %) которое выше, чем значение содержания β -фракции (34,8 %). Высокое содержание γ -фракции в НП можно расценивать как результат не полной отгонки антраценовой фракции смолы, что и определяет низкую T_p для данного пека. При добавлении к смоле толуола в соотношении (1:1) происходило повышение T_p с 50 до 59°C и уменьшение выхода пека с 66 до 62,1%, при тех же условиях разгонки (масса навески смолы -120 г, максимальная температура 360°C, общее время нагрева смолы -7 ч). Тoluол выходил вместе с легкой фракцией смолы при $T=110^\circ\text{C}$. Полученный таким способом пек, обозначен как НП*. Для пека НП* содержание α -фракции 30 %, содержание $\alpha_1 = 10$ %, выход летучих веществ $X = 52,3$ %.

Для пека ВП определено содержание фракций ($\alpha_2 = 31,8$ и $\alpha_1 = 16,1$ %), значения которых выше, чем для НП, где содержание фракций ($\alpha_2 = 19$ % и $\alpha_1 = 9$ %). Данный факт может быть связан тем, что при термоокислении каменноугольной смолы выше 300°C , помимо отделения антраценовой фракции, происходит разрыв С-С связи в пеке, что является спусковым крючком для запуска следующих реакций в жидкой фазе: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ и $\beta \rightarrow \alpha_1$, приводящих к появлению и росту вторичной α_1 -фракции, определяющей мезофазу пека [21-24]. Зольность для НП и ВП составляла величину - 2%. Выход летучих X, для пека ВП (47,1 %), что меньше, чем у пека НП (53,3 %), и может быть связано с увеличением интенсивности отделения легких компонентов пека в процессе термоокисления или является результатом реакций дегидрополиконденсации.

Для смолы, пеков НП* и ВП, получали карбонизаты по методике, описанной в п.3. Данные о выходе карбонизатов (название карбонизатов обозначалось как ПК (название исходного сырья)), и о выходе летучих веществ $V^{(\text{daf})}$, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Данные о выходе карбонизатов и выходе летучих веществ

	ПК(смола)	ПК(НП*)	ПК(ВП)
K, %	32,9	46,5	59,0
$V^{(\text{daf})}$, %	3,6	3,76	2,4

Из таблицы 3 видно, что значение K для ПК(ВП), выше чем для ПК(НП*), что определяет перспективу применения термоокисления с целью получения сырья для пекового кокса. Это может быть связано с тем, что содержание α и α_1 -фракций для пека ВП было выше, чем для НП*. Во время карбонизации при температурах $T > 300^\circ\text{C}$, происходит рост α_1 -фракции [21,25,26], при $T > 400^\circ\text{C}$, происходит интенсивный рост вторичной (мезофазной) α_1 -фракции согласно [27]. Из анализа литературных источников [25-27] может предположить, что прирост α_1 -фракции может увеличивать значение K. Низкое значение K было для карбонизата смолы означает, что при карбонизации смолы происходит отделение ее фракций, а в формировании карбонизата участвует пековая часть смолы.

Выход летучих веществ $V^{(\text{daf})}$ для ПК(НП*) был выше, чем для ПК(ВП), что может быть связано с меньшим значением выхода летучих X для пека ВП, по сравнению с пеком НП*. Выход летучих веществ $V^{(\text{daf})}$ для карбонизата смолы сопоставим со значением выхода летучих веществ $V^{(\text{daf})}$ для карбонизата ПК(НП*). Данный факт может подтверждать, что при карбонизации смолы в получении целевого продукта важную роль играет пековая составляющая смолы.

Заключение

Из каменноугольной смолы, путем дистилляции получен пек с $T_p = 50$ °С и методом термоокисления пек с $T_p = 128$ °С. Определены перспективы получения высокотемпературного пека методом термоокисления каменноугольной смолы. Установлено, что термоокисление каменноугольной смолы дает увеличение α_2 и α_1 фракций в конечном продукте. Термоокисление каменноугольной смолы, повышает выход пекового карбонизата. Термоокисление каменноугольной смолы, снижает выход летучих веществ для пекового карбонизата.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № № 1022041700072-4.

Список литературы

1. Пат. 2119522 Р.Ф. Способ получения пека-связующего для электродных материалов/Тесаловская Т. М., Карпин Г. М., Андрейков Е. И. и др.; заявл. 04.03.96, опубл. 27.09.1998.
2. Пат. 2709446 Р.Ф. Способ получения мезофазного пека /Кондрашева Н К., Бойцова А.А., Строкин С.В.; заявл. 06.05.2019, опубл. 17.12.2019, Бюл. №35.
3. Zhang Zh., Wang Z, Zhang L., Zhang L., Cui J., Guo S., Ji H., Liu Y., Zhao G., Zhu W., Jiao C., Cao Y., Liu D. Study on the co-carbonization behavior of high-temperature coal tar pitch and raffinate oil of low-temperature coal tar // Fuel. 2022. V. 310. P.122469. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122469>.
4. Ветошкина И.С, Солодов В.С., Субботин С.П., Васильева Е.В., Черкасова Т.Г., Неведров А.В. Получение высокотехнологичных продуктов из каменноугольной смолы // Кокс и химия. 2019. № 2. С. 51-54.
5. Андрейков Е.И., Красикова А.П., Диковинкина Ю.А., Цаур А.Г. Влияние свойств каменноугольной смолы на основные характеристики каменноугольного пека, получаемого по двухстадийной схеме с использованием термоокисления воздухом //Кокс и химия. 2023.№ 1. с. 38-44. https://doi.org/10.52351/00232815_2023_01_38
6. Козлов А. П., Черкасова Т. Г., Фролов С. В., Субботин С.П., Солодов В.С. Перспективы получения инновационных продуктов из каменноугольной смолы ПАО "Кокс" // Кокс и химия. 2020. № 7. С. 35-41.
7. Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Усов О. М. Возможности расширения сырьевой базы для получения связующего пека // Кокс и химия. 2019. № 10. С. 25-29.
8. Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Усов О. М., Наймушина Т. М. Получение пека из смеси каменноугольной смолы и резиновой крошки // Кокс и химия. 2018. № 8. С. 29-31.
9. Барнаков Ч.Н., Вершинин С.Н., Хохлова Г.П., Усов О.М., Самаров А.В., Козлов А.П. Влияние ультразвуковой обработки на получение пека из

- каменноугольной смолы и ее смеси с кубовым остатком ректификации стирола // Кокс и химия. 2016. № 5. С. 28-32.
10. Барнаков Ч. Н., Вершинин С. Н., Хохлова Г. П., Самаров А. В. Влияние таллового масла и ультразвуковой обработки на получение пека из смолы полукоксования или антраценовой фракции // Кокс и химия. 2015. № 10. С. 33-37.
 11. Лукьянов Н.В. Сыроежко А.М., Лаврова А.С. и др. Буроугольный пек - продукт термообработки высококипящих фракций смолы полукоксования бурых углей Канско-Ачинского бассейна в реакторе с твердым теплоносителем и направления использования полукокса // Кокс и химия. 2017. № 6. С. 19-24.
 12. Шубин К. А., Абатуров А. Л., Москалев И. В., Кисельков Д. М. Влияние давления при коксовании окисленного остатка дистилляции сланцевой смолы на микроструктуру изотропного кокса // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2021. № 4. С. 45-54. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2021.4.04>.
 13. Москалев И. В., Тиунова Т. Г., Кисельков Д. М. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 19-29.
 14. Москалев И. В., Кисельков Д. М., Абатуров А. Л. Формирование изотропной микроструктуры кокса. 3. Получение изотропных коксов на основе продуктов термоокисления каменноугольной смолы // Кокс и химия. 2021. № 7. С. 23-35. https://doi.org/10.52351/00232815_2021_07_23.
 15. Мочалов В.В., Пистрова П.Д., Зайдис Е.Г. Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности // Кокс и химия. 1985. № 1. С.31-35.
 16. Lia L., Lina X., Zhanga Y., Daib J., Xua D., Wanga Y. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and bio-mass tar pitch // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2020. V. 150. P.104889. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104889>
 17. Svitilova J., Machovic V., Kolar F. 9,10-bis(chlormethyl)anthracene - Curing agent of coal tar pitch // Acta Geodyn. Geomater. 2006. Vol.3, No.2 (142). P.57-62.
 18. Montes-Moránab M.A., Crespoa J.L., Youngb R.J., Garcíaa R., Moineloa S.R. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study // Fuel Processing Technology. 2002. V.77-78. P.207-212.
 19. Cheng X.L., Zha Q.F., Zhong J.T., Yang X.J. Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. // Fuel. 2009. V. 88. P. 2188-2192.
 20. Исмагилов З. Р., Гаврилюк О.М. Сравнительные исследования промышленных образцов каменноугольной смолы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2022. № 5,153. С. 22-29. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2022-5-22-29>.
 21. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных

- электродных пеков// Российский химический журнал. 2006. V. L. 1. 1. P. 16-24.
22. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков.1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека // Кокс и химия. 2002. №9. с. 35-43
23. Мочалов В.В. Особенности структуры каменноугольных электродных пеков// Сырьевые материалы электродного производства. Сб. науч. тр.. - М.: НИИГрафит, 1986 С. 5-19.
24. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков.Ч.3 Влияние условий окисления на характер термохимических превращений и структуру пека// Кокс и химия. 2004.№ 6. С. 24-30.
25. Гайсаров М.Г., Мальцев Л.Д., Мочалов В.В. О природе α_1 -фракции пека и ее влиянии на качество углеродистых изделий //Кокс и химия. 1981 № 10. С.37.
26. Twigg A.N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches // Fuel.1987. V. 66. I.11. P. 1540-1543.[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(87\)90015-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(87)90015-9).
27. 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 // ACSOmega. 2020. V.5, I. 34. P. 21948 - 21960. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03226>

Об авторах:

КОВАЛЕВ Родион Юрьевич – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, Россия, Кемеровская область, г. Кемерово, пр-т Советский, д. 18); e-mail: Kovaleviuhm@yandex.ru.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE FRACTIONAL COMPOSITION OF PITCHES OBTAINED FROM COAL TAR, DEPENDING ON THE PRODUCTION TECHNOLOGY

R.Yu. Kovalev

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of SB RAS, Kemerovo

In this paper, experiments were carried out to obtain coal pitches from coal tar (JSC EVRAZ ZSMK). Coal pitch was obtained both by dispersing coal tar and by thermal oxidation. Coal tar was dispersed at the ARN-LAB-03 installation, thermal oxidation was carried out at an installation consisting of a reactor and an electric furnace, air was supplied by a compressor at a speed of 100 l/h. Coal

tar was dispersed to a temperature of 360 °C. Thermal oxidation of coal tar was carried out in the temperature range $T=260-360$ °C. The air was supplied directly through a tube with a diameter of 9 mm. into the depth of the volume of the coal tar sample in the reactor. The yields, softening points and fractional composition of the obtained pitches were determined. The yield of volatile substances and ash content for the obtained pitches were also measured. By the method of coal tar dispersal, a low-temperature pitch with $T_{sp} = 50$ °C was obtained. Obtained by thermal oxidation of coal tar, pitch has a softening temperature of $T_{sp} = 128$ °C, which can determine the prospects for obtaining high-temperature pitch. It is shown that during the thermal oxidation of coal tar, the content of α and $\alpha 1$ fractions increased, which contributed to an increase in T_{sp} . By heat treatment at 850 °C, carbonizates of pitches and initial coal tar were obtained. For the first time, the yields of volatile substances for pitch carbonates were determined and compared with the yield of volatile substances for resin carbonate. It is shown that thermal oxidation of coal tar reduces the yield of volatile substances for pitch carbonizate.

Keywords: *coal tar, thermal oxidation, pitch yield, coal pitch, fractional composition, softening point, the yield of pitches carbonizate, the yield of volatile carbonizate substances.*

Дата поступления в редакцию: 09.10.2024.

Дата принятия в печать: 16.10.2024.