

УДК 662.749.33
DOI 10.26456/vtchem2025.1.11

Влияние термообработки среднетемпературного электродного пека в инертной среде на выход карбонизата

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

В данной работе приведены результаты экспериментов по термообработке среднетемпературного электродного пека категории Б в температурной области низкотемпературной карбонизации. Термообработку пека проводили в реакторе объемом 5,6 л, который нагревался с помощью встроенной электронагревательной системы. Термообработку проводили в инертной среде. Процесс подачи газа происходил при достижении температуры выдержки, которая задавалась терморегулятором. Продукты из газовой фазы откачивались насосом из реактора в сборник при температуре $T = 380$ °С, где и конденсировались. Определен выход летучих веществ для термообработанного пека. Термообработанный пек карбонизировали в муфельной печи путем нагрева и выдержкой при заданной температуре и определяли выход карбонизата. Установлено, что термообработка пека при $T = 460$ °С существенно повышает выход карбонизата. Также проведена серия экспериментов по установлению влияния температуры нагрева пеков на выход карбонизата.

Ключевые слова: пек, термообработка пека, инертная среда, карбонизация пека, выход карбонизата.

Введение

Основные продукты карбонизации пеков: мезофазный пек (400 – 450°С) [1-5]; пековый полукок (550 – 800°С) [2,3] и пековый кокс ($T > 800$ °С) [5,6]. Основное применение мезофазных пеков – получение игольчатого кокса [5] и углеродных волокон [7-9]. Также определены перспективы применения мезофазных пеков в получении: конструкционных материалов [10]; пеноуглерода [11-12]; электрода в литий –ионном аккумуляторе [13].

Большую перспективу для исследования имеет влияние термической обработки на свойства пеков. В работах [14-15], исследовалось влияние термообработки пеков на их свойства и состав.

Пеки термообработывали при различных температурах в течение нескольких часов, было установлено, что рост температуры размягчения пеков T_p был связан с ростом α -фракции и значение которой увеличивалось с 30 до 60 % при увеличении максимальной температуры

термообработки с 360 до 390 °С (длительность 3 часа) [14].

Среднетемпературные электродные пеки, термообрабатывали при $T = 350$ °С, в течение нескольких часов, в результате происходил рост T_p , и уменьшение выхода летучих веществ X [15]. Для пека категории Б рост T_p происходил быстрее и доходил до 180 °С по сравнению с пеком категории Б1 [15].

Исследована термообработка пека при $T > 400$ °С и ее влияние на выход карбонизата в восстановительной среде [16-17]. Повышение температуры термообработки с 220 °С до 420 °С приводило к увеличению выхода кокса с 47,21 % до 69,64 % [16]. Увеличение температуры термообработки пека до 400 °С приводило к увеличению выхода полукокса и карбонизата, а также к повышению содержания α_1 -фракции в конечном продукте [17].

Рассмотрим примеры результаты по влиянию термической обработки в температурной области низкотемпературной карбонизации с целью получения мезофазного пека. В работе [18], каменноугольный пек категории А ($T_p=66$ °С), термообрабатывали в интервале температур $T=380-500$ °С. Установлено, что мезофазные сферы размером 150 мкм, наблюдались при температуре $T=500$ °С [18]. В работе [19] установлено, что процессы формирования мезофазы в пеках заканчиваются при температуре 540 °С.

Также особый интерес представляют технологии получения пековых полукокса. Анизотропные полукокса получали нагревом до 500 °С в атмосфере аргона и выдержке при данной температуре в течение 1 часа [17]. Каменноугольный пек модифицировали полиэтиленгликолем с добавлением катализатора в виде *p*-толуолсульфокислоты при $T = 800$ °С данной модификации получали пековый полукокс [20]. Полукокса получали при температуре $T = 470$ °С в течение 4 часов [21]. В работе [22], полукокса получены из каменноугольных пеков, путем нагревания их в тиглях с выдержкой в течение 2-х часов при $T = 500$ °С.

Для понимания и объяснения природы явлений, происходящих при карбонизации и приводящих к получению мезофазного пека и пекового кокса, следует рассмотреть изменение молекулярных структур при термообработке.

Согласно данным ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии, рост содержания мезофазы в пеке характеризуется увеличением содержания алифатических групп и увеличение прочности углеродного каркаса [3-5, 9]. Также мезофаза, по графитизации сравнима с пековым полукоксом согласно КР-спектроскопии [2].

На рис.1 представлена схема карбонизации полиароматических углеводородов (РАН) и пеков с дальнейшей графитизацией.

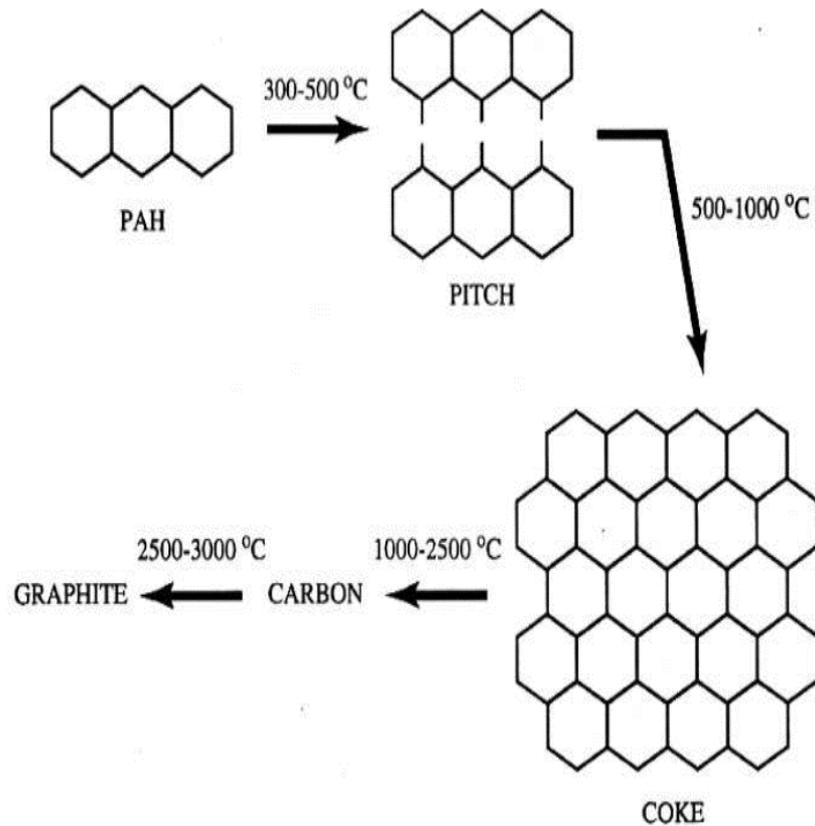


Рис. 1. Схема карбонизации и графитизации пека [23]

Из данных, приведенных авторами в работе [23], кокс образуется из пека путем реакций полимеризации происходящих при $T = 500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, при $T = 1000\text{--}2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ образуется из кокса чистый углерод, при $T = 2500\text{--}3000\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит графитизация. Полиароматические углеводороды образуют пек при $T = 300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [23].

На рис. 2 представлен пример реакций исследованных и приведенными, в [23], приводящих к получению пекового кокса.

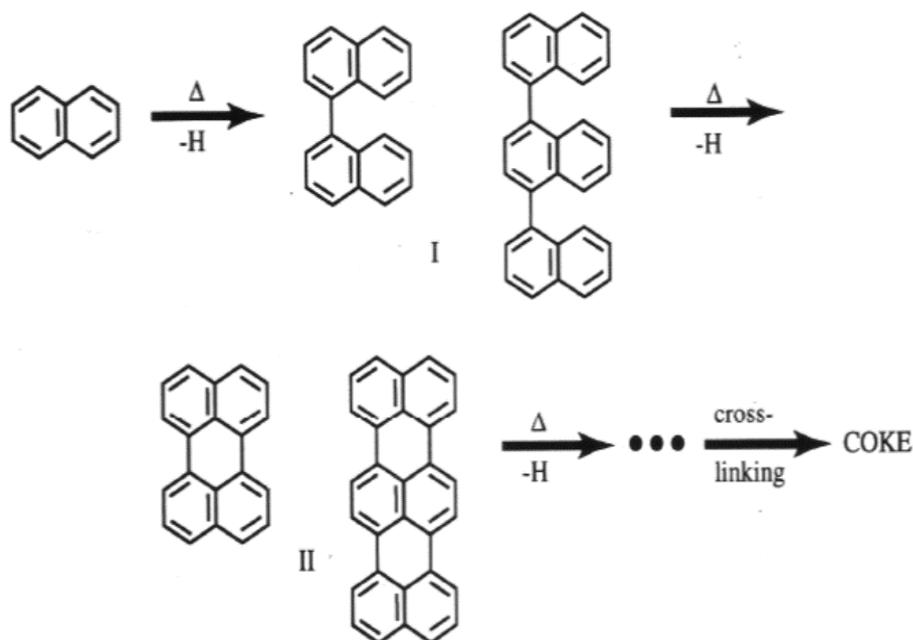


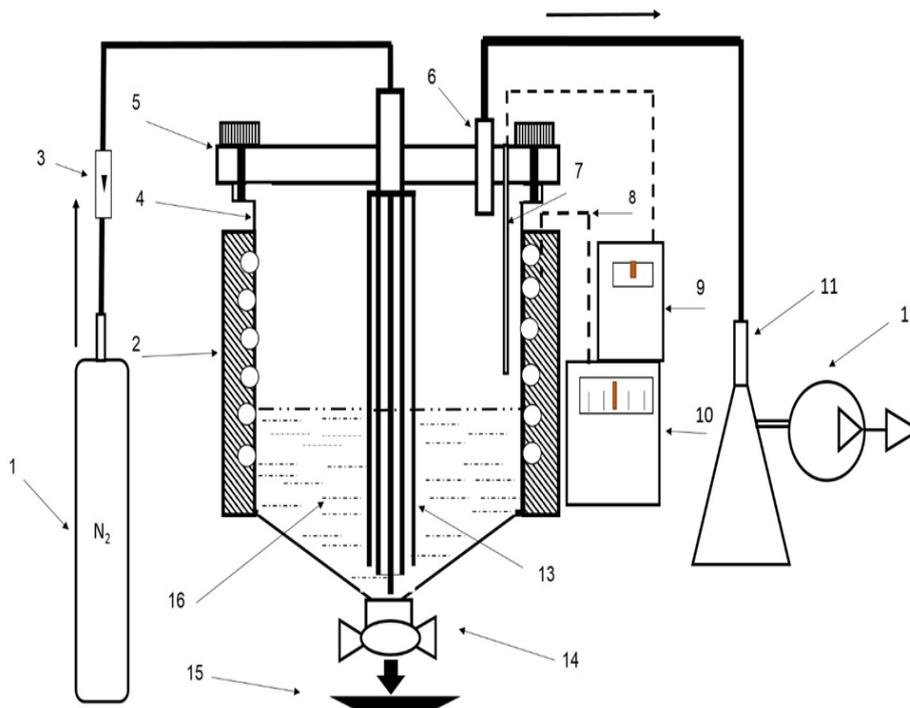
Рис. 2. Механизм реакций, приводящих к получению кокса [23]

На I-стадии идет образование соединений типа биариллов и олиго-арилов, на стадии II идет образование периконденсированных ароматических соединений в результате реакций внутримолекулярной дегидроциклизации [23]. После повторения этих стадий реакций происходит сшивание, которое в конечном итоге приводит к образованию кокса [23-24].

Перспективу имеет установление влияния предварительной термообработки при $T = 400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной среде, на выход карбонизата и его состава, что определяет актуальность и новизну данной работы. Также в данной работе впервые будут проведены эксперименты по установлению влияния нагрева до $500\text{ }^\circ\text{C}$ исходного среднетемпературного электродного пека и полученного из него пека методом термообработки на выход карбонизата и выход летучих веществ.

Цели работы: определить влияние термообработки в области низкотемпературной карбонизации среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата. Определить влияние нагрева среднетемпературного электродного пека и пека после термообработки на выход карбонизата.

Методика. На рис. 3 представлена схема термообработки пека в инертной среде.



Р и с . 3 . Схема установки термообработки каменноугольного пека в инертной среде:

- 1 – балон с газом; 2 – электронагрев; 3 – ротаметр; 4 – реактор; 5 – крышка реактора; 6 – труба для вывода продуктов из газовой фазы; 7 – термопара для измерения температуры в реакторе; 8 – термопара, подведенная к электронагревательной системе; 9 – вторичный прибор для измерения температуры в реакторе; 10 – терморегулятор; 11 – колба Бунзена; 12 – насос; 13 – узел подачи газа в объем пека; 14 – сливной вентиль; 15 – противень; 16 – пек

Пек (16) навеской 100 г., загружали в реактор объемом 5,6 л (4) из нержавеющей стали, который закрывался металлической крышкой (5). Крышка реактора крепилась плотно к корпусу винтами. Нагрев пека в реакторе осуществляли с помощью электронагревательной системы (2), температура в реакторе повышалась до заданного значения на терморегуляторе (10). Измерение температуры в реакторе происходило с помощью термопары (7), показания которой были отображены на вторичном приборе (9). Для перемешивания пека до однородной массы, подавали из баллона (1) инертный газ (азот), который поступал через узел подачи газа, состоящий из 6-ти трубок диаметром 3 мм. (13) в глубь объема расплавленного пека. Максимальная скорость расхода газов задавалась ротаметром (3). Под действием инертного газа продукты дистилляты из газовой фазы выходили из реактора через трубу (6) и с

помощью насоса (12) перемещались в приемник в виде колбы Бунзена (11). После проведения эксперимента, термообработанный пек через сливной вентиль (14) сливался в противень из нержавеющей стали (15).

Электронагревательная система 2, терморегулирующий (термопара 8 и терморегулятор 10) и термоизмерительный блок (термопара 7 и вторичный прибор 9) установки позволяют проводить термообработку пека, путем нагрева и термостатирования в интервале температур 400-500 °С.

В данной работе в качестве исходного материала использовали каменноугольный электродный пек категории Б полученный на АО Алтай-Кокс, температура размягчения $T_p = 71,5$ °С, выход летучих веществ $X = 61,1$ %, зольность = 0,2 %, содержание нерастворимых в толуоле веществ $\alpha = 25,8$ %, содержание нерастворимых в хинолине веществ $\alpha_1 = 4,5$ %. Определяли выход термообработанного пека W , как процентное соотношение массы полученного после термообработки пека к массе загруженного в реактор пека. Для термообработанного пека измеряли выход летучих веществ X согласно ГОСТ 9951-2023.

Исходный и термообработанный пек, карбонизировали в муфельной печи. Были выбраны следующие режимы карбонизации: *режим-1*, путем нагрева до 600 °С, и выдержке при данной температуре в течение 1 часа; *режим-2*, путем нагрева до 800 °С и выдержке при данной температуре в течение 1 часа; *режим-3*, нагрев до 450 °С с выдержкой в течение 1 часа, дальнейший нагрев до 800 °С и дополнительная выдержка при данной температуре в течение 1 часа. Определяли выход карбонизата K , как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе загруженного пека. Определяли выход летучих веществ карбонизата V^{daf} по ГОСТ Р 55660-2013.

Также проводили эксперимент по нагреванию исходного и термообработанного пека. Нагревание пеков проводили муфельной печи, пеки истерались и помещались в керамические тигли с притертой крышкой. Нагрев пеков производили от комнатной температуры до заданной. Определяли выход пека W , выход летучих веществ X . Какрбонизацию пеков после нагревания производили путем нагревания до $T = 850$ °С и выдержке в течение 1 часа. Определяли выход летучих веществ карбонизата V^{daf} .

Результаты и обсуждение. Каменноугольный электродный пек категории Б (АО Алтай-Кокс), термообрабатывали на установке, показанной на рис. 3. В таблице 1 представлены условия термической обработки пека.

Условия термической обработки каменноугольного пека Б

Наименование	БТО
Температура процесса, °С	460
Длительность, мин.	60
Скорость расхода газа, л/ч	70

Нагрев пека в реакторе до $T = 460$ °С, осуществлялся со скоростью 29 °С/мин. Откачку дистиллятов из газовой фазы производили при $T = 380$ °С.

1. Карбонизация электродного пека категории Б и пека полученного в результате термической обработки.

В таблице 2. представлены данные выхода летучих веществ X, для исходного пека и термообработанного пека.

Таблица 2
Данные о выходе летучих веществ для исходного пека Б и продукта (пека) его термообработки БТО

№	Название	X, %	Выход пека, %
1	пек Б	61,1	—
2	БТО	49,2	62,4

Из таблицы 2, видно, что значение выхода летучих X для БТО, стало ниже по сравнению с исходным пеком. Низкое значение выхода пека (62,4 %), может быть связано с откачкой дистиллятов при температуре 380°С и с достаточно высокой температурой термообработки $T = 460$ °С. В таблице 3 представлены значения выходов карбонизата К, для Б и БТО при разных режимах карбонизации.

Таблица 3
Выход карбонизата для исходного пека и термообработанного при различных режимах карбонизации

№	Режим карбонизации	K, %		V^{daf} , %	
		пек Б	БТО	пек Б	БТО
1	Режим-1	59,9	75,2	10,3	6,7
2	Режим-2	52,1	60,7	6,7	6,2
3	Режим-3	55,4	68,0	5,4	4,4

Для случая низкотемпературной ($T = 600$ °С) карбонизации (режим-1), получен выход карбонизата К, для пека Б (59,9 %) и для пека БТО (75,2 %). Высокий выход карбонизата для пека БТО (табл.3) может быть связан с тем что термообработка пека Б при $T > 400$ °С приводит к заметному увеличению значения α_1 -фракции согласно [9]. Накопление

α_1 -фракции предположительно и приводит к увеличению значения K . Дополнительная выдержка при $T = 450$ °С приводила к повышению значения K . Можно также предположить, что дополнительная выдержка увеличивала время протекания химических реакций полимеризации согласно [23, 24], что могло увеличить количественно выход карбонизата K .

Значение V^{daf} для продукта, получаемого путем карбонизации в режиме-1 для Б и БТО различаются. Для карбонизата получаемого из пека Б ($V^{daf} = 10,3$ %) выше по значению с карбонизатом получаемого из пека БТО ($V^{daf} = 6,7$ %). Для режимов карбонизации 1 и 2 выход летучих веществ для карбонизатов получаемых из Б и БТО мало отличались. Из выше сказанного следует, что термическая обработка пека при $T = 460$ °С в инертной среде с откачкой дистиллятов, снижает выход летучих веществ для карбонизатов полученных при $T = 600$ °С. Но слабо влияет на выход летучих веществ для продуктов высокотемпературной карбонизации.

2. Влияние нагрева на выход карбонизата пеков. На рис. 4 показана зависимость выходов пеков Б и БТО от температуры нагрева.

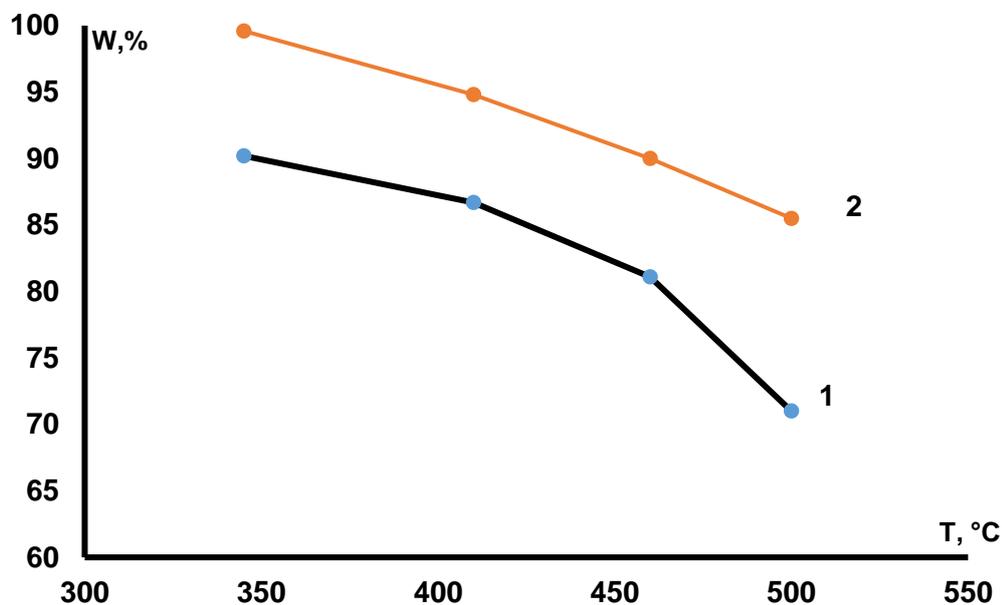


Рис. 4. Зависимость выходов пека от температуры нагрева: 1 - для исходного пека Б; 2 - для пека БТО

Из рис. 4 видно, нагрев пеков до 500 °С снижает выход конечного продукта. Для пека БТО нагрев до 500 °С снижал выход до 90 %, нагрев пека Б до 71 %. Для пека Б резкое снижение W с 81 до 71 % наступает при температуре нагрева $T > 460$ °С.

Для БТО высокий выход W обусловлен тем, что предварительная термическая обработка пека Б при $T = 460$ °С предположительно приводила к росту α_1 -фракции в конечном продукте согласно результатам работы [9]. Накопление α_1 -фракции может увеличить выход пека после нагревания. Также откачка легких компонентов при $T = 380-460$ °С во время термической обработки повышала выход W для БТО при нагревании в интервале температур $T = 350-460$ °С. Из выше сказанного можно прийти к выводу, что при нагревании пека происходит отделение легких компонентов и при повышении температуры нагрева отделение усиливалось.

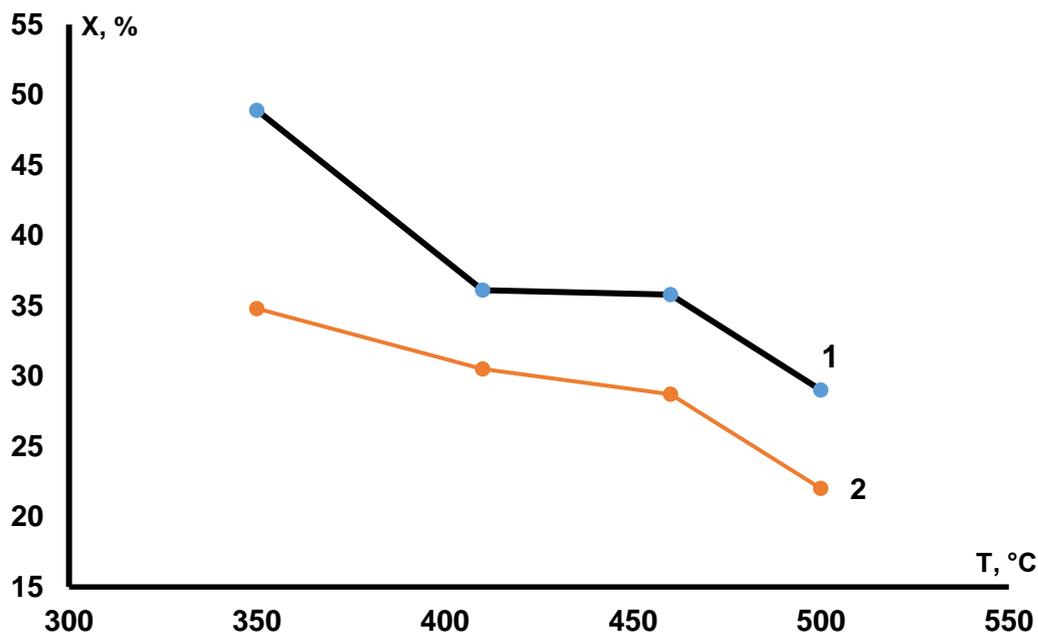


Рис. 5. Зависимость выходов летучих веществ X пека от температуры нагрева: 1 - для исходного пека Б; 2 - для пека БТО

Из рис.5 видно, что в результате нагрева двух пеков Б и БТО происходит снижение содержания летучих веществ в конечном продукте, что подтверждает факт того, что при нагревании пека происходит отделение легких компонентов пеков. Для пека Б интенсивное снижение X происходит при $T \sim 400$ °С, что не наблюдается для пека БТО. Также усиленное снижение X наблюдается при $T > 450$ °С для обеих пеков.

На рис.6 показана зависимость выходов карбонизата K от температуры нагрева пеков.

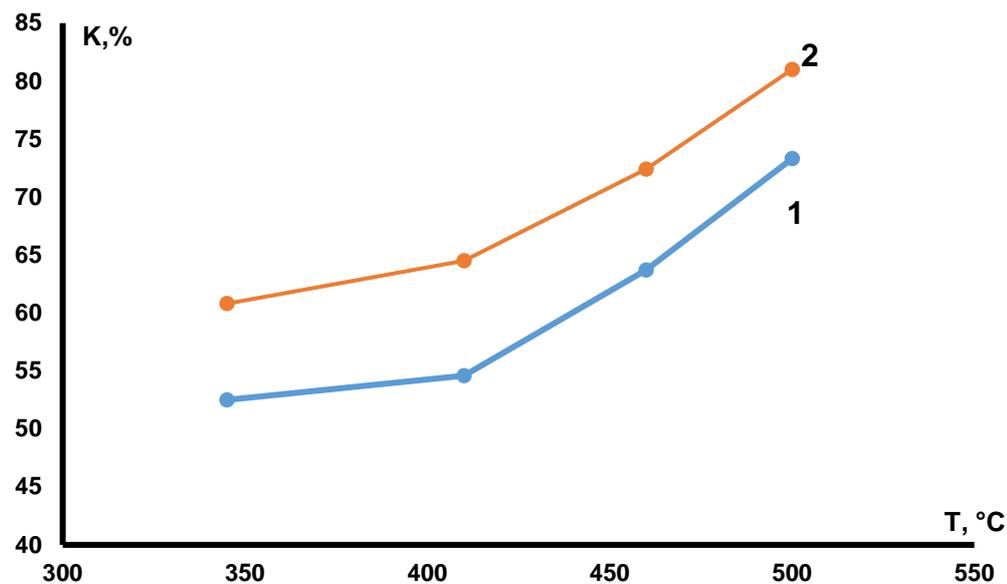


Рис. 6. Зависимость выходов карбонизатов пеков от температуры нагрева:
1 - для исходного пека Б; 2 - для пека БТО

Из рис.6 видно, нагрев пеков до 500 °С повышает выход карбонизата. Для пека БТО нагрев до 500 °С увеличивал К до 80 %, нагрев пека Б увеличивал К до 73 %. Интенсивный рост наблюдается при температурах нагрева выше 400 °С, именно при данных температурах происходят мезофазные превращения и интенсивный рост α_1 -фракции согласно [9], что количественно увеличивает значение К. Для БТО высокий выход К (как и в случае W) связан с тем, что предварительная термическая обработка пека Б при $T = 460$ °С могла привести к росту α_1 -фракции в конечном продукте также согласно результатам работы [9], что количественно увеличивало значение К.

На рис. 7 показана зависимость V^{daf} от температуры нагрева.

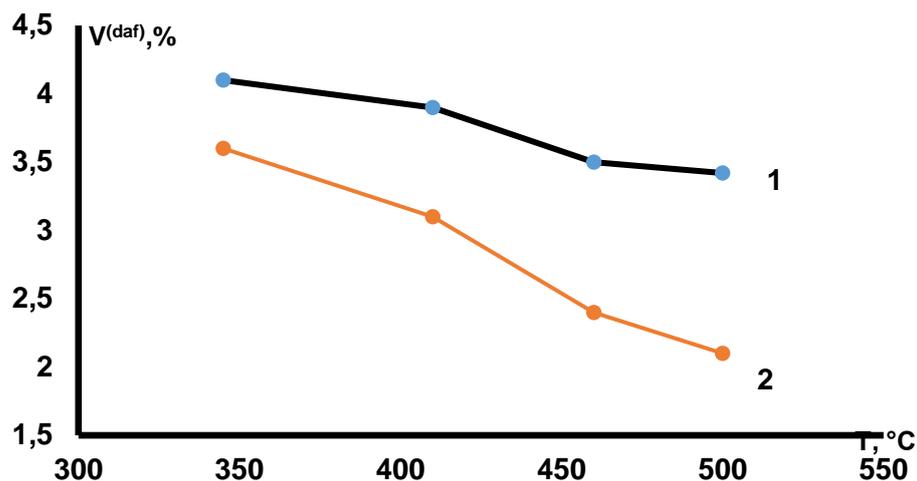


Рис. 7. Зависимость выходов летучих веществ карбонизатов пеков от температуры нагрева: 1 - для исходного пека Б; 2 - для пека БТО

Из рис. 7 видно, что выход летучих веществ карбонизатов уменьшается с увеличением температуры нагрева пеков. Для карбонизата из пека БТО уменьшение V^{daf} происходит интенсивнее (с 3,5 до 2 %) чем для пека Б (с 4 до 3,5 %).

Заключение

Термическая обработка при $T = 460$ °C, существенно увеличивало значение выхода карбонизата по сравнению с исходным пеком. Дополнительная выдержка при 450 °C, также приводила к росту выхода карбонизата. Данный факт экспериментально подтверждает использование многоступенчатой карбонизации пеков с целью повышения выхода конечного продукта.

При повышении температуры нагрева пеков до 500 °C существенно увеличивался выход карбонизата и снижало содержание летучих веществ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, <https://rscf.ru/project/22-13-00042/>

Список литературы

1. Мочалов В.В., Пистрова П.Д., Зайдис Е.Г. Особенности низкотемпературной карбонизации пеков различной степени конденсированности // Кокс и химия. 1985. № 1. С.31-35.
2. Montes-Moránab M.A., Crespoa J.L., Youngb R.J., Garcíaa R., Moinele S.R. Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study // Fuel Processing Technology. 2002. V.77–78. P.207-212.

3. 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 biomass tar pitch // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2020. V. 150. P.104889.
4. Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X. Modified characteristics of mesophase pitch prepared from coal tar pitch by adding waste polystyrene // Fuel Processing Technology. 2008. V. 89, I. 12. P. 1436-1441.
5. 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
6. 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.
7. Xu H-t., Guo J-g., Li W-l, Li X-k. The effect of the molecular structure of naphthalene-based mesophase pitch on the properties of carbon fibers derived from it// New Carbon Mater. 2023. V. 38, №2. P.369-377.
8. Cao Y., Zang C., Zhang J., Gao F., Liu Y. High thermal-conductivity mesophase pitch-based graphite fiber with circular cross-section through a spinneret with a Y-shaped spinning hole// Carbon Trends. 2023. V. 10. P.100244
9. 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 V.5, I. 34 P.21948-21960.
10. Пат. 2709446 Р.Ф. Способ получения мезофазного пека: пат. Р.Ф. 2709446 / Кондрашева Н.К., Бойцова А.А., Строкин С.В. – заявл. 06.05.2019; опубл. 17.12.2019, бюл. №35.
11. Wang Y., Li M., Zhao Z., Xu G. Preliminary exploration of the mechanism governing the cell structure variation of mesophase coal pitch/carbon black composite carbon foam // Diamond and Related Materials. 2023. V. 136. P.110077.
12. Hlabathe T., Shiba N., Liu X. Mesophase pitch derived carbon foams with high compressive strengths and thermal conductivities as cobalt support// Materials Today Communications. 2023. V. 35. P.105537.
13. Gong X., Lou B., Yu R., Zhang Z. et al. Carbonization of mesocarbon microbeads prepared from mesophase pitch with different anisotropic contents and their application in lithium-ion batteries// Fuel Processing Technology. 2021. V. 217. P.106832.
14. Чистяков А. Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека // Кокс и химия. 1978. 11. С. 38–40.
15. Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М., Никитин А.П. Термообработка среднетемпературных электродных каменноугольных пеков. В кн.: Материалы во внешних полях. Труды XII Международного онлайн-симпозиума. Новокузнецк. Издательский центр СибГИУ. 2024. С. 88–90.

16. Lü X., Jian X., Yanqing L., Jie L., Zhao F., Yan S., Liu Y. Effects of pitch modification on properties of TiB₂-C composite cathodes // TMS Light Metals. 2009.. P. 1–5.
17. Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X. Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB₂/C Composite Cathodes // Metallurgical and Materials Transactions. 2012.V. 43. P. 219–227.
18. 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.
19. Тарахно Е.В., Шустиков В.И., Пинтюлин И.Н., Берман Д.Д., Гамазина Г.А., Пырин А.И. Исследование мезофазных превращений в каменноугольных мягких пеках // Кокс и химия. 1992. № 11. С. 25-29.
20. Xie X.-l., Zhao C.-x., Zhang H.-p., Cao Q. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it // Carbon. 2014. V. 76 P. 473
21. Kumar R., Jain H., Chaudhary A., Kumari S., Mondal D.P., Srivastava A.K. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke // Composites Part B: Engineering .2019. 172 P. 121–130.
22. You Z., Xiao J., Wang G., Yao Z., Wan Y., Zhong Q. Molecular representation and atomic-level coking evolution investigation of modified coal tar pitch via ¹³C NMR, MALDI-TOF-MS, SAXS, and ReaxFF MD // Fuel. 2023. V. 348. P. 128561.
23. Marsh H., Heintz E.A., Rodriguez-Reinoso F. Introduction to Carbon Technologies. Alicante: Universidad de Alicante, 1997. P.669.
24. Zander. M. The chemistry of pyrolysis of aromatic hydrocarbons-encountered in the gas and fluussy phase // Petroleum-Natural Gas-Coal. 1989. 105. P.373.

Об авторах:

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

НИКИТИН Андрей Павлович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» (650000, г. Кемерово, пр-т Советский, 18), e-mail: nikitinandreyp@yandex.ru

Carbonation of a medium-temperature electrode pitch

R.Yu. Kovalev, A.P. Nikitin

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

In this work, experiments on heat treatment of a medium-temperature electrode pitch of category B in the temperature range of low-temperature carbonation have been carried out. The heat treatment of the pitch was carried out in a 5,6 L. reactor, which was heated using an integrated electric heating system. The heat treatment was carried out in an inert medium (gas-nitrogen medium). The gas supply process took place when the holding temperature was reached, which was set by the thermostat. The products from the gas phase were pumped from the reactor to the collector at a temperature of $T = 380^{\circ}\text{C}$, where they condensed. The yield of volatile substances for heat-treated pitch has been determined. The heat-treated pitch was carbonized in a muffle furnace by heating and holding at a set temperature. A series of experiments was also carried out to determine the effect of the heating temperature of the pitches on the yield of carbonizate.

Keywords: *pitch, heat treatment of pitch, inert atmosphere, carbonation of pitch, yield of carbonizate.*

Дата поступления в редакцию: 14.01.2025.

Дата принятия в печать: 17.01.2025.