

Влияние химической модификации электродного пека на выход карбонизата

Р.Ю. Ковалев

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

В данной работе рассмотрено влияние различных добавок в виде неорганических материалов в электродный пек марки В, на выход карбонизата. Полученные данные определяют перспективу использования неорганических материалов для усовершенствования технологии получения пекового кокса или повышение коксующих свойств пеков связующих. Приведенные выше доводы и определяют актуальность данной работы. Основная цель данной работы – установление влияния добавок в виде неорганических материалов на выход пекового карбонизата и на его характеристики. Также проводился эксперимент по низкотемпературной карбонизации (600 °С) электродных пеков марок В и В1. Установлено, что низкотемпературное термоокисление увеличивает выход карбонизата и снижает выход летучих веществ для конечного продукта.

Ключевые слова: электродный пек, термическая обработка, термоокисление, карбонизация, выход карбонизатов, технический анализ карбонизатов.

Введение

Каменноугольный пек-имеет широкое применение в качестве связующего (электродный пек) в производстве электродов и анодной массы, а также в получении пекового кокса (сырье – высокотемпературный пек).

Для усовершенствования характеристик электродного пека, используется химическая модификация пека. Например в работе [1], добавка SiO₂ к пеку снижала выход летучих продуктов при T > 400 °С и согласно масс спектроскопии снижала в составе летучих продуктах термодеструкции содержание следующих веществ: CH₄ с 26,8 до 21,2 %; СО и H₂C=CH₂ с 22,9 до 2,4 %.

Рассмотрим влияние применения добавок на основе железа и никеля в пек. В работе [2] введение добавки в пек в виде Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O с содержанием 2 % по массе, увеличивало выход карбонизата с 64 до 69 % и уменьшало содержание водорода H с 1,59 до 1,40 % для целевого продукта (карбонизата). Добавление в пек Ni(CH₃COO)₂ увеличивало также выход карбонизата до 69 % [2]. В работе [3], в пек добавляли Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O согласно данным масс-спектрометрии происходило снижение выделения летучих веществ при T = 200– 300 °С. В работе [4],

в шихту пека и кокса, добавляли $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, установлено, что данная добавка снижали выход бенз[а]пирена при $T = 125\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ во время карбонизации пеково-коксовой смеси.

Особый интерес для исследований представляет термическая обработка пеков. В работах [5-6], проводили термическую обработку среднетемпературных пеков при различных температурах. Происходило увеличение T_p в конечном продукте [5-6]. В работе [6], показано, что термическая обработка (при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, в течение 5 ч.) среднетемпературных электродных пеков увеличивает выход карбонизата на 5 %. В работе [7] электродный пек марки В1 термообработывали в СВЧ-печи в течение 10 мин., происходил рост T_p на $10\text{ }^\circ\text{C}$.

Также проводились исследования по влиянию термической обработки электродного пека в окислительной среде (термоокисление). В работе [8], электродный пек марки В термоокисляли (ТО) при $T = 260\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, со скоростью расхода воздуха 40 л/ч, установлено, что рост T_p происходил за счет увеличения α_2 -фракции пеков. Установлены критерии ТО электродного пека марки В, при которых можно получить электродный пек марки В1 [7-10]. Согласно [9], при низкотемпературном ТО ($t = 90$ мин.) электродного пека марки В, происходят в основном реакции приводящие к росту α_2 -фракции. На рис.1 представлена зависимость α_2 -фракции от длительности ТО [9].

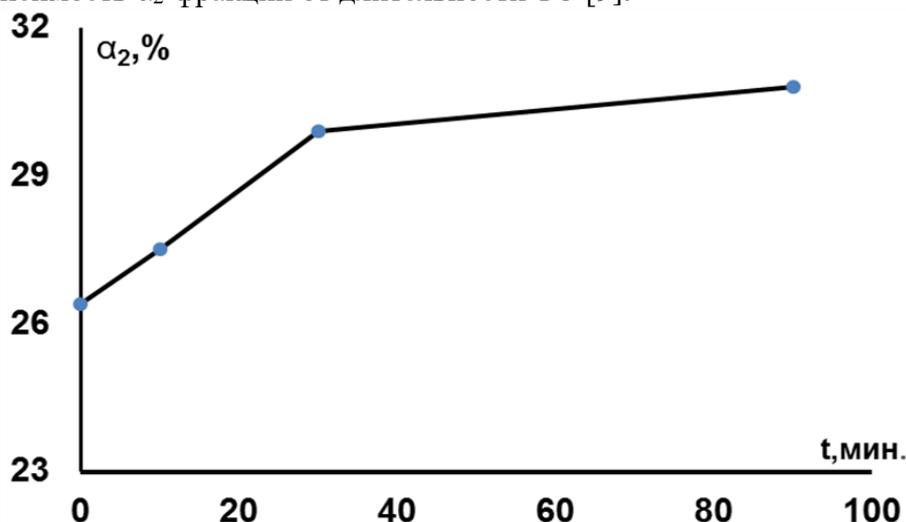
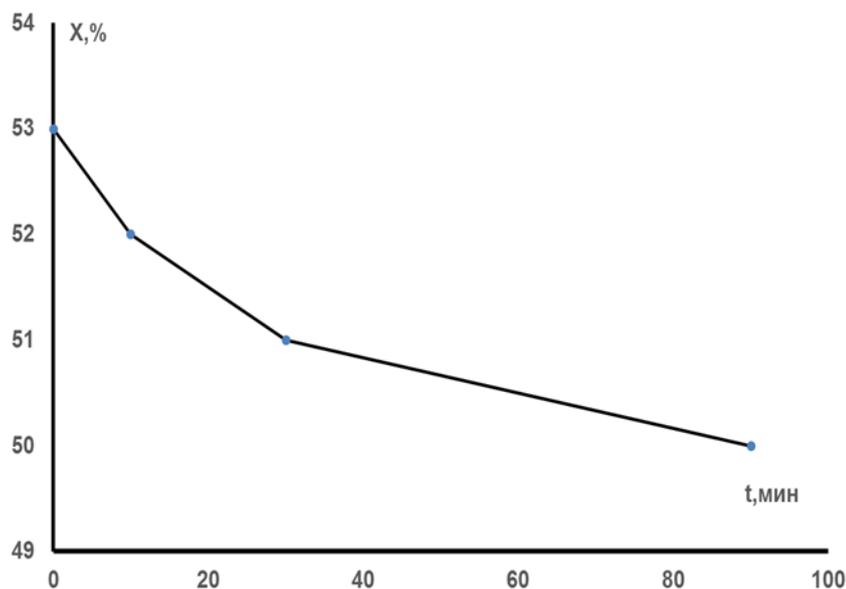


Рис. 1. Зависимость содержания α_2 -фракции продуктов низкотемпературного ТО электродного пека марки В от длительности [9]

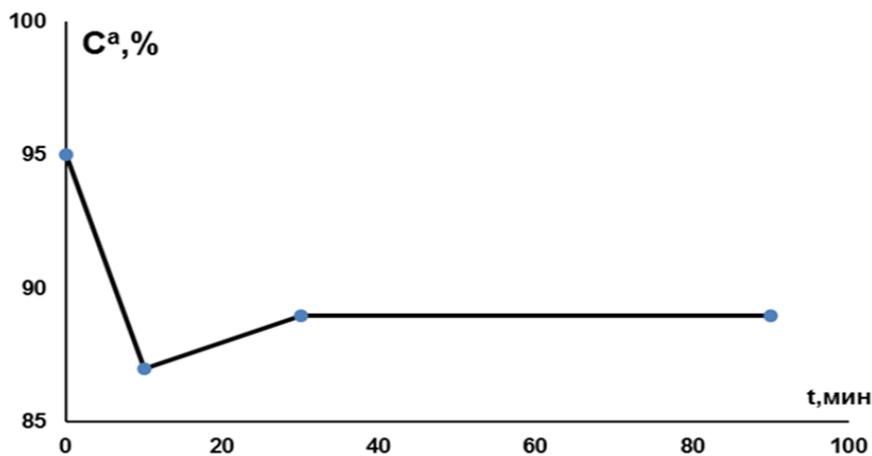
Из рис. 1 наблюдается рост α_2 -фракции в зависимости от длительности ТО, интенсивный рост происходил при длительности до 30 мин., далее при увеличении длительности рост замедлялся.

На рис. 2 представлен зависимость выхода летучих веществ от длительности ТО [9].



Р и с . 2 . Зависимость выхода летучих веществ X продуктов низкотемпературного ТО электродного пека марки В, от длительности [9]

В работе [10], показано изменение химического состава продуктов низкотемпературного ТО электродного пека марки В, в зависимости от длительности. Определено содержание С, Н и N+S+O для полученных пеков [10]. На рис. 3 и рис. 4 показаны полученные зависимости.



Р и с . 3 . Зависимость содержание углерода C^a продуктов низкотемпературного ТО электродного пека марки В, в зависимости от длительности процесса [10]

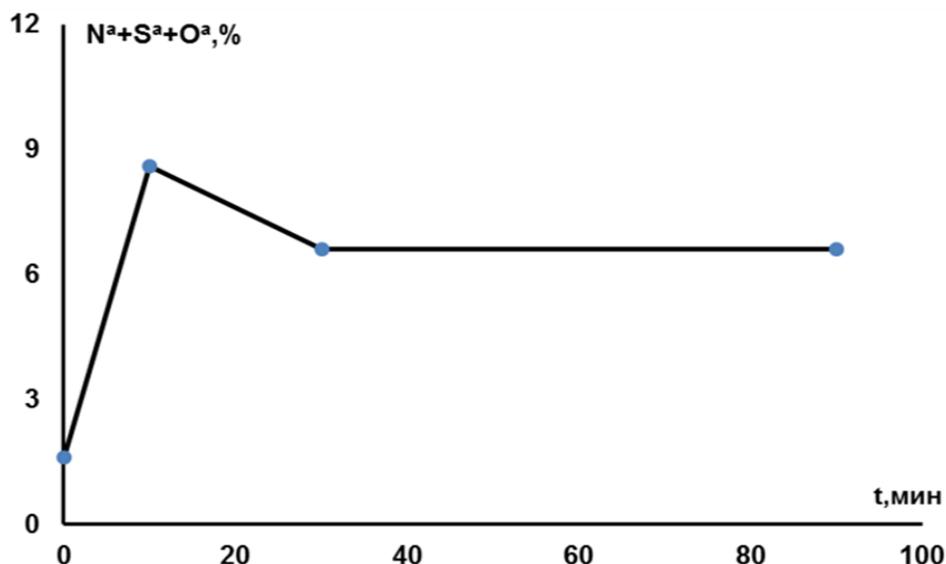


Рис. 4. Зависимость содержания суммарного азота, серы и кислорода $N^a+S^a+O^a$, % в продуктах низкотемпературного ТО электродного пека марки В, в зависимости от длительности процесса [10]

Из рис. 3 и рис. 4 наблюдается спад C^a при увеличении длительности ТО -10 мин. и рост $N^a+S^a+O^a$.

При длительностях ТО (30 и 90 мин.) значение C^a и $N^a+S^a+O^a$ постоянно. Предположительно при ТО проходили химические реакции, приводящие к накоплению O^a в пеке [7, 10].

Расширение результатов экспериментальных данных о влиянии различных неорганических веществ в электродный пек в сочетании с термической обработкой, на увеличение выхода карбонизата может дать большой вклад в усовершенствовании технологии получения пековых коксов напрямую из электродного пека минуя стадию получения высокотемпературного пека. Установление влияния низкотемпературного ТО на выход продуктов низкотемпературной карбонизации даст перспективы для усовершенствования технологии получения пекового полукокса.

Практическая значимость. Исследование влияния добавок в виде неорганических материалов в электродный пек и их влияние на выход карбонизата, может дать фундаментальный и прикладной вклад в усовершенствование технологии получения пекового кокса. Развитие данного направления позволит повысить выхода целевого продукта (пековый кокс) и может улучшить его качество. Также химическая модификация может использоваться для увеличения коксующихся свойств пеков связующих.

Установление влияния низкотемпературного термоокисления электродного пека на выход продукта низкотемпературной карбонизации дает вклад в развитие и усовершенствование технологии получения пековых полукоксов. Также полученные данные определяют перспективы применения термоокисления для увеличения коксующих свойств пеков связующих.

Научная новизна. Установление влияния неорганических добавок в виде $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и белой сажи на выход карбонизата электродного пека марки В и установление влияния на характеристики технического анализа конечных продуктов проводится впервые.

Цели работы: Установления влияния различных добавок в виде неорганических материалов в электродный пек на выход пекового карбонизата. Получение продуктов низкотемпературной карбонизации электродного пека и продукта его низкотемпературного термоокисления.

Материалы и методы исследования

В качестве пека использовали электродный пек марки В (АО Алтай-Кокс, г. Заринск). В первой серии экспериментов устанавливалось влияние модифицирующих добавок на выход пекового карбонизата. В качестве модифицирующих добавок использовали следующие материалы: $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (формиата никеля); $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$; $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (белая сажа).

Модификацию пеков проводили следующим образом. Пек размельчали и просеивали через сито размером 200 мкм. Далее навеску пека массой 10 г помещали в керамический тигель, и к пеку добавляли модифицирующую добавку. Смесь пека и добавки тщательно размешивали металлическим шпателем, полученную смесь термически обрабатывали, предварительно закрыв тигель притертой крышкой. Термическую обработку проводили в сушильном шкафу по методике, описанной в работе [5], при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. После термической обработки тигель с пеком вынимался из сушильного шкафа. Легкие компоненты пека в виде дистиллятов и сажи оставались в основном на крышке тигля.

Определяли выход пека после термообработки W , как процентное отношение массы полученного пека к массе пека и добавки. Определяли выход летучих веществ X полученных пеков по ГОСТ 9951–2023.

Модифицированные пеки карбонизировали путем нагрева до $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдержки в течение 1 часа. Карбонизацию пеков путем нагрева в муфельной печи пеков, помещенных в тигли по аналогии с работой [6]. После выдержки пеки в тиглях остывали вместе с печью. Определяли выход карбонизата K_{850} как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе исходного пека. Для полученных карбонизатов

измеряли выход летучих веществ $V^{(daf)}$ по ГОСТ Р 55660-2013 и зольность A^d по ГОСТ Р 55661-2013.

Во второй серии экспериментов проводилась низкотемпературная карбонизации электродного пека категории В и полученных из него электродного пека марки В1 методом ТО ($T = 260-275\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ мин.}$) и пека с $T_p = 107\text{ }^\circ\text{C}$ (методом ТО $T = 260-300\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 90\text{ мин.}$) в работе [8].

В таблице 1 представлены характеристики электродного пека марки В и пеков, полученных путем его термоокисления.

Т а б л и ц а 1

Характеристики электродного пека марки В и пековых продуктов его термоокисления [8-9]

Показатель	Электродный пек марки В	Электродный пек марки В1	Пек П ₁₀₇
Температура размягчения T_p , $^\circ\text{C}$	91	94	107
Содержание α -фракции, %	34,3	36,2	37,4
Содержание α_1 -фракции %	7,5	7,5	7,5

Данные пеки карбонизировали путем нагрева (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C/мин.}$) до $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке при данной температуре в течение 1 часа. Карбонизацию пека также проводили в муфельной печи, путем нагрева пека в тиглях.

Для полученных карбонизатов определяли выход K_{600} , выход летучих веществ $V^{(daf)}$ и зольность A^d .

Результаты и обсуждение

1. *Химическая модификация электродного пека.* Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Характеристики модифицированных пеков и карбонизатов

№	Название	W, %	X, %	K_{850} , %	A^d , %	$V^{(daf)}$, %
1	Исходный пек	-----	53,0	48,0	0,37	3,66
2	П	97,0	49,0	53,0	0,34	3,10
3	П+Ni (2 %)	97,6	43,4	57,8	0,50	1,60
4	П+ $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,56 %)	94,0	45,3	54,7	1,10	2,80
5	П+BC (9 %)	98,4	43,9	57,0	11,40	2,27
6	П+BC (1,5 %)	87,3	44,8	54,0	3,82	2,25

Где П-обозначен как пек после термообработки ($T = 350\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1\text{ ч.}$) электродного пека марки В, П+А (а %) обозначен пек после

термообработки с добавлением к пеку марки В, вещества А массовой долейю –а. Например П+Ni (а %) –электродный пек марки В с добавками $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующей термообработкой, П+БС (а %)-пек с добавками белой сажи ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с последующей термообработкой

Термическая обработка пека путем нагрева до 350 °С и выдержки в течение 1 ч. увеличивала K_{850} с 48 до 53 %. Добавление $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ в пек в сочетании с термообработкой увеличивало выход карбонизата K_{850} до 57,8 и 54,7 % соответственно. Добавление белой сажи - 1,5 % по массе увеличивало K_{850} до 54 %. Повышение содержания белой сажи с 1,5 до 9 % увеличивало K_{850} до 57 %.

Термическая обработка ($T = 350$ °С, $t = 1$ ч.) снижала выход летучих веществ X с 53 до 49 % для пека П. Данный факт, а также снижение выхода пека W, говорит о снижении органической массы пека после термообработки. Добавление $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ с последующей термообработкой снижало X до 43,4 % и 45,3 % соответственно. В случае добавления формиата никеля в пек с дальнейшей термической обработкой при 350 °С происходили реакции разложения с образованием газовых продуктов в виде CO, CO₂ и H₂ согласно [11-12], никель оставался в пеке в составе минеральной части, тем самым увеличивая зольность карбонизата. Можно предположить, что во время термической обработки пека в восстановительной среде газовые продукты разложения формиата никеля в виде CO, CO₂, принимали участие в реакциях полимеризации, тем самым создавая условия окислительно-восстановительной среды для протекания реакций приводящих к получению высокомолекулярных веществ пека (предположительно приводящие к увеличению α -фракции), что и могло привести в дальнейшем к увеличению значения K_{850} . Данное предположение подтверждается значением выхода пека W которое выше чем для пека П, и снижением выхода летучих X до 43,4 %. Этот факт может быть связан с тем, что легкие компоненты пека, не только выходили вместе с газами, а участвовали в реакциях (предположительно полимеризации) приводящих к уменьшению их содержания (о чем свидетельствует снижение выхода летучих веществ X) и получением в конечном итоге высокомолекулярных структур пека (о чем свидетельствует высокое значение $W = 97,6$ %), которые дают меньший вклад в выход летучих веществ пека.

Добавление белой сажи -1,5 % снижало X до 44,8 %, увеличение содержания белой сажи до 9 % снижало X до 43,9 %.

Термическая обработка снижала выход летучих веществ $V^{(\text{daf})}$ для карбонизата с 3,66 до 3,10 %. Сильное снижение выхода летучих веществ карбонизата определено для карбонизата пека П+Ni (2 %). Добавление белой сажи в пек снижало $V^{(\text{daf})}$ до значений ~ 2 %.

Экспериментально показано, что добавление $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивало зольность до 0,5 %, добавление $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ массовой доли 0,56 % приводило к увеличению зольности карбонизата до 1,1 %. Существенный вклад в зольность карбонизата давали добавки в виде белой сажи. Зольность для карбонизата пека П+БС (9 %) имела величину 11,40 %. Белая сажа также оставалась в своем агрегатном состоянии в пеке и не меняло свойств своих свойств при термообработке и карбонизации, что и увеличивало количественно выход карбонизата.

На рис. 5 показана зависимость выхода продукта после термообработки смеси электродного пека марки В и белой сажи от содержания последней в смеси.

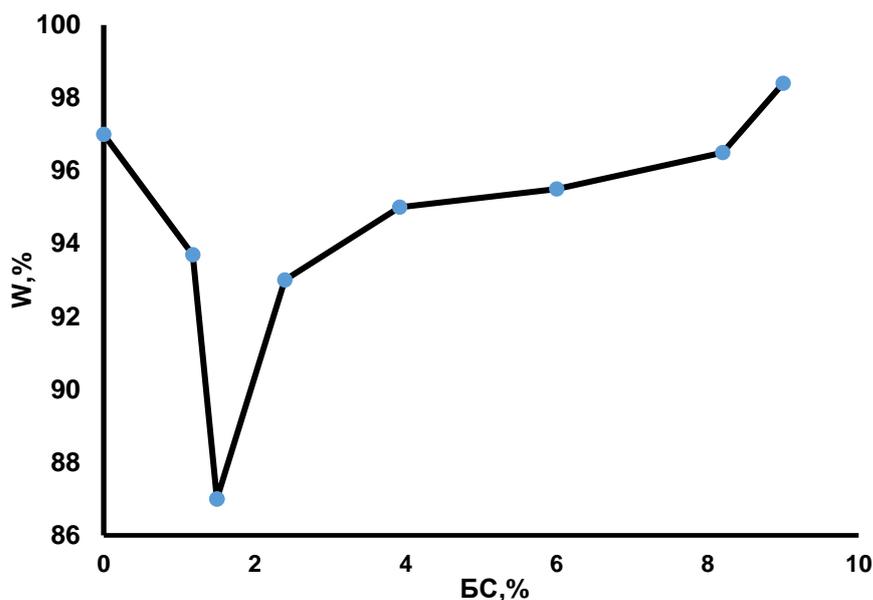


Рис. 5. Зависимость выхода продукта (пека) после термообработки смеси на основе пека марки В, от содержания белой сажи в смеси

Из рис. 5 видно, что при содержании белой сажи до 1,5 % происходило снижение W от 97 до 87 %, при увеличении содержания выше 1,5 % белой сажи в смеси с пеком происходит увеличение выхода конечного продукта после термообработки. Можно предположить, что введение белой сажи (до 1,5 %) увеличивало выход легких продуктов пека за счет их выхода вместе с газами из тигля в результате термообработки, о чем свидетельствует резкое уменьшение выхода летучих веществ X (см. табл. 2), тем самым снижало значение W , увеличение содержания белой сажи в пеке до 9 %, и ее неизменность при термической обработке увеличивало значение W до 98,4 %. На рис.6 показана зависимость выхода пекового карбонизата от содержания добавок белой сажи.

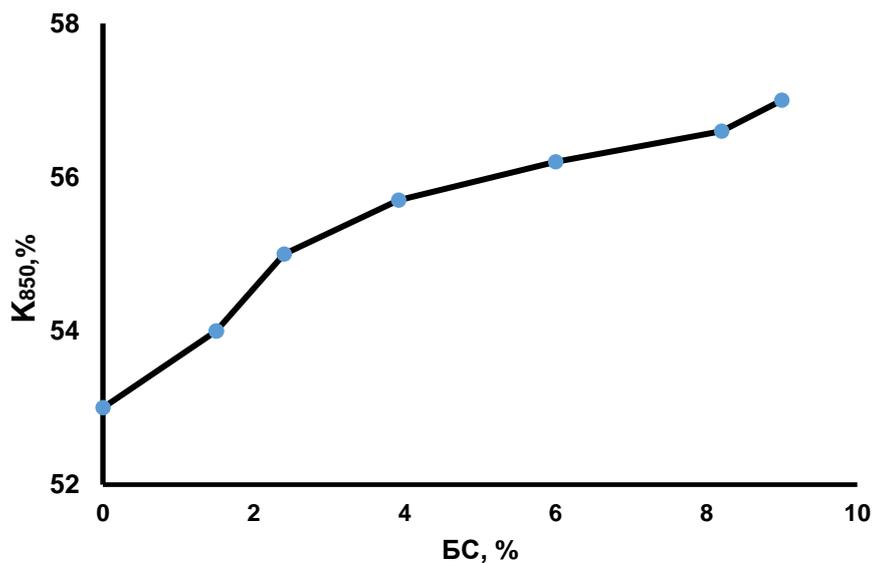


Рис. 6. Зависимость выхода продукта карбонизации смеси на основе пека марки В после термообработки, от содержания добавок белой сажи в смеси

Из рис. 6 видно, что увеличение содержания белой сажи в пеке с 1,5 до 9 % с дальнейшей термообработкой, увеличивает выход карбонизата на 3 %.

Также рассмотрим влияние содержания белой сажи в смеси с пеком на зольность полученных карбонизатов.

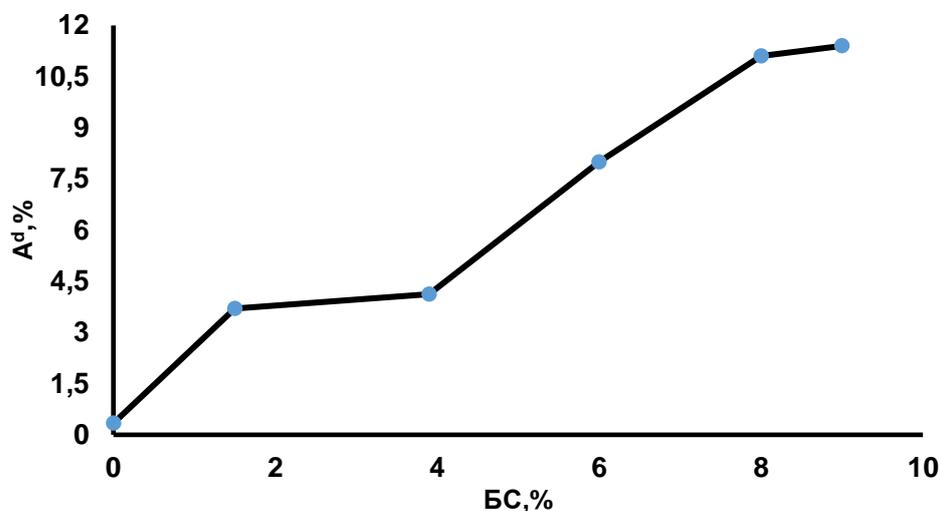


Рис. 7. Зависимость зольности продукта карбонизации смеси на основе пека марки В после термообработки, от содержания добавок белой сажи в смеси

Из рис. 7 видно, что зольность карбонизата увеличивается от повышения содержания добавок в пек белой сажи. Замечено высокое

содержание зольности (3,82%) для карбонизата при добавки белой сажи -1,5 % в пек, может связано с низким выходом после термообработки пекового продукта при данном значении добавки. Далее наблюдается усиленный рост зольности карбонизата с 4,5 до 11,4 % при увеличении содержания добавок от 4 % до 9 %.

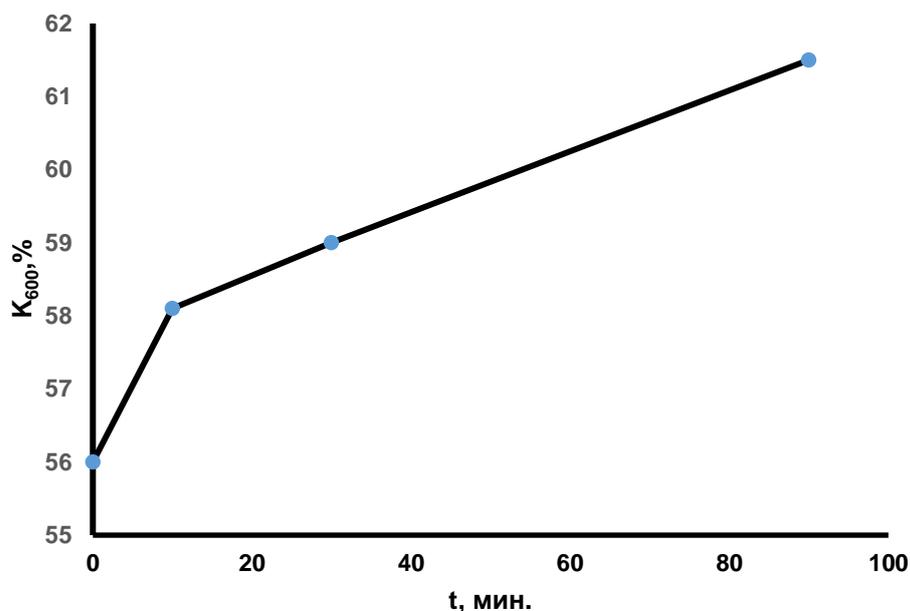
2. Низкотемпературная карбонизация электродных пеков. В таблице 3 показаны характеристики

Таблица 3
Характеристики карбонизатов электродного пеков В и В1

№	Название	$K_{600},\%$	$V^{(daf)},\%$	$A^d,\%$
1	ПК(В)	56,9	4,10	0,40
2	ПК(В1)	57,8	3,60	0,23
3	ПК(П107)	61,5	1,55	0,23

Из таблицы 3 видно, что значение K_{600} для ПК(В1) и ПК(П107) выше чем для ПК(В).

Для наглядности составлена зависимость (рис. 8) значений K_{600} от длительности низкотемпературного ТО.



Р и с . 8 . Зависимость выхода пекового карбонизации K_{650} от длительности (t) термоокисления электродного пека марки В

Для объяснения данной зависимости рассмотрим фракционный состав пеков. Из таблицы 1, видно, что ТО, электродного пека марки В, повышало значение α -фракции, что количественно могло увеличить значения K_{600} , как это показано в работе [6]. Также согласно зависимости

(рис. 2) где T_0 , уменьшало выход летучих веществ пека, можно предположить, что это также приводило к уменьшению выхода летучих веществ пекового карбонизата. Увеличение длительности до 90 мин., уменьшало выход летучих веществ карбонизатов $V^{(daf)}$ с 3,66 до 1,55 %.

Также в сравнении с данными из таблицы 2, карбонизат полученный при $T = 600$ °С имел больший выход летучих веществ, чем карбонизат полученный при $T = 850$ °С. Также выход карбонизата при 600 °С выше чем при 850 °С.

Выводы

1. Установлено влияние различных добавок в виде неорганических материалов в пек марки В, на выход пекового карбонизата.

2. Максимальный выход карбонизата (57,8 %) наблюдался для пека, полученного добавлением $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в электродный пек марки В, с последующей термообработкой.

3. Низкотемпературное термоокисление электродного пека марки В, увеличивало выход пекового карбонизата.

4. Низкотемпературное термоокисление электродного пека марки В, снижало выход летучих веществ для пекового карбонизата.

Эксперименты проводились на оборудовании Лаборатории термических превращений угля ФИЦ УУХ СО РАН.

Список литературы

1. Ефимова О. С., Хохлова Г.П., Патраков Ю.Ф. Термопревращение каменноугольного пека в присутствии соединений кремния // Химия твердого топлива. 2010. № 1. С. 7-14.
2. 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 // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. Т.99, № 5. С. – 21-24.
3. Хохлова Г.П., Барнаков Ч.Н., Хицова Л.М., и др. Особенности термопревращения каменноугольного пека в условиях низкотемпературной каталитической графитации при разных режимах термообработки // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 1(101). С. 89-94.
4. Барнаков Ч.Н., Козлов А.П., Малышева В.Ю., Сеит-Аблаева С.К., Романенко А.И., Ануфриенко В.Ф., Исмагилов З.Р. Способ удаления бензпирена при производстве анодного углеродного материала, в том числе и при производстве графита// Известия высших учебных

- заведений. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53, вып. 10. С. 115-121.
5. 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.
 6. Ковалев Р. Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. Т. 32, № 6. С. 839-844.
 7. Ковалев Р. Ю. Термическая обработка электродных пеков // Инновационные процессы в науке и технике XXI века": труды XXI Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов, ученых, педагогических работников и специалистов-практиков, Нижневартовск, 26 апреля 2024 года. Т. 2. Тюмень: ТИУ, 2024 С. 248-254.
 8. Kovalev R. Yu., Gavriljuk O. M., Nikitin A. P., Ismagilov Z. R. Thermal Oxidation of Electrode Coal Pitch // Coke and Chemistry. 2023. Vol. 66, No. 7. P. 351-354.
 9. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пека // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15. № 1. С. 221-227.
 10. Ковалев, Р. Ю., Никитин А.П. Изменение химического состава продуктов низкотемпературного термоокисления пека // Инновационные технологии и решения в промышленности: Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции (с международным участием), Ишимбай, 16–18 апреля 2024 года. Ишимбай-Стерлитамак: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», 2024. С. 353-356.
 11. Zhou B, Hermans S., Somorjai G. A. Nanotechnology in Catalysis. NY: Plenum Publisher. 2004. Т. 1. p.584.
 12. Kotz J., Treichel P., Townsend, J. Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Edition. P.1298.

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

The effect of chemical modification of the electrode pitch on the yield of carbonizate

R. Yu. Kovalev

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

In this paper, the effect of various additives in the form of inorganic materials in a category C electrode pitch on the yield of carbonizate is considered. The data obtained will determine the prospect of using inorganic materials to improve the technology for producing pitch coke. The above arguments determine the relevance of this work. The purpose of this work is to establish the effect of additives in the form of inorganic materials on the yield of pitch carbonizate and its characteristics. An experiment on low-temperature carbonation of electrode pitches C and C1 was also carried out. It was found that low-temperature thermal (600 °C) oxidation increases the yield of carbonizate and reduces the yield of volatile substances for the final product.

Keywords: *electrode pitch, heat treatment, thermal oxidation, carbonation, yield of carbonates, technical analysis of carbonates.*

Дата поступления в редакцию: 04.02.2025.

Дата принятия в печать: 10.02.2025.