

Химическая технология

УДК 662.749.33

DOI 10.26456/vtchem2025.2.6

Изменение состава продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека

Р.Ю. Ковалев

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

В данной работе приведены результаты по изменению фракционного состава продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В. Показаны результаты исследований продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В. Рассмотрена полученная ранее зависимость α -фракции от длительности термоокисления методом аппроксимации которой определены скорости роста α -фракции в пеках, полученных низкотемпературным термоокислением электродного пека марки В. Методом карбонизации при температуре 1000 °С полученных электродных пеков, определена зависимость выхода пековых карбонизатов от длительности термоокисления.

Ключевые слова: электродный пек, термоокисление, фракционный состав, выход пекового карбонизата, выход летучих веществ.

Каменноугольный пек-продукт переработки каменноугольной смолы и остаток термического разделения каменноугольной смолы на отдельные фракции: легкая фракция ($T < 170$ °С); фенольная фракция ($T = 170—210$ °С); нафталиновая фракция ($T=210—230$ °С); поглотительная фракция ($T=230—270$ °С); антраценовая фракция ($270—360$ °С); каменноугольный пек ($T < 360$ °С). Основное направление использования каменноугольных пеков как связующее в производстве электродов и анодной массы. Для получения анодной массы в алюминиевой промышленности используются электродные пеки марок Б1 и В [1]. Для усовершенствования характеристик электродного пека используется метод термоокисления. Различают следующие виды термоокисления:

1. Низкотемпературное (до 300 °С) термоокислении пека происходят газофазные реакции типа: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [2-3].
2. Высокотемпературное (выше 300 °С) помимо газофазных реакций, происходят жидкофазные реакции следующего типа: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [2-3].

Из полученных ранее результатов в работах [4-5], установлено, что происходит снижение содержание бенз[а]пирена для конечного продукта после низкотемпературного термоокисления пека.

Основное направление высокотемпературного термоокисления – получение высокотемпературных пеков. В работе [6], методом термоокисления ($T = 260\text{—}360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 3\text{ ч}$, $v = 80\text{ л/ч}$), электродного пека марки В ($T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$), получали высокотемпературный пек с $T_p = 148\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Также термоокисление применяется для получения пеков (среднетемпературных, электродных, высокотемпературных) напрямую из каменноугольной смолы и модификаций на ее основе как это происходило в работах [7-8].

Для пеков, полученных нами путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, в работах [9-10] при следующих параметрах ($v=40\text{ л/ч}$, $T = 260\text{—}300\text{ }^{\circ}\text{C}$), установлено повышение значения T_p при увеличении длительности процесса. В процессе термоокисления кислород воздуха подавался к расплавленному пеку через систему трубок из 6-ти шт. диаметром 3 мм каждая [10]. Происходило интенсивное увеличение T_p до $101\text{ }^{\circ}\text{C}$ с увеличением длительности процесса до 30 мин., далее наблюдался слабый рост до $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ при увеличении длительности до 90 мин [9-10]. Также было установлено, что при увеличении длительности термоокисления до 30 мин. рост T_p связан с ростом α_2 -фракции, при этом значение α_1 -было неизменным -7,5% [9-10].

Для пеков, полученных термоокислением электродного пека марки В, определены временные зависимости в работе [11], установлено, что для содержания в пеках растворимой в изооктане γ -фракции и выхода летучих веществ пеков X. наблюдается резкий спад, например, содержание γ -фракции в пеках уменьшалось от 29 до 23 % с увеличением времени низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В до 30 мин [11]. При увеличении длительности от 30 до 90 мин., содержание γ -фракции было постоянным -23 % [11]. Выход летучих веществ X в полученных пеках уменьшается с 53 до 50 % после термоокисления длительностью 90 мин. по сравнению с исходным пеком [11].

На рис.1 представлена зависимость T_p от содержания γ -фракции в пеках.

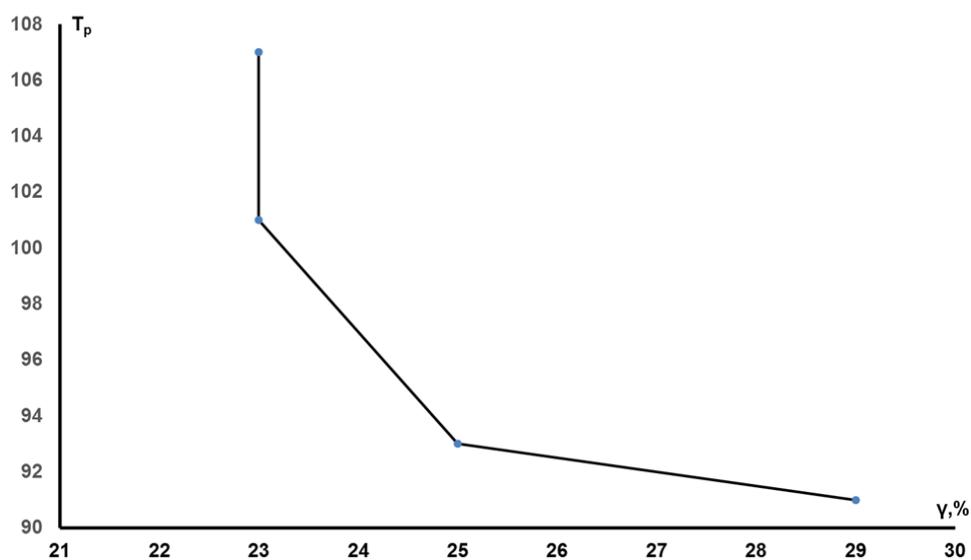


Рис. 1. Зависимость T_p от содержания γ -фракции в пеках, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В [12]

При уменьшении γ -фракции от 29 до 25 % в полученных пеках по сравнению с исходным, происходило увеличение T_p с 91 до 93 °С (время $t = 10$ мин.). Далее при уменьшении γ -фракции от 25 до 23 % происходило интенсивное повышение T_p до 101 °С (время $t = 30$ мин.) [12]. При увеличении времени t от 30 до 90 мин. рост T_p не зависел от уменьшения γ фракции (где γ достигала критического значения $\gamma_{кр} = 23$ %) [11-12].

На рис.2 показана зависимость T_p от выхода летучих веществ X пеков.

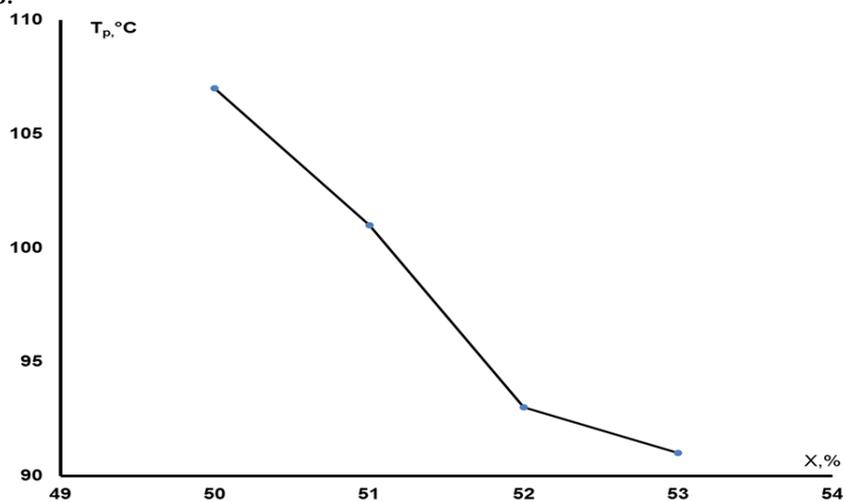


Рис. 2. Зависимость T_p от выхода летучих веществ X , в пеках, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В [12]

Из рис. 2 видно, что T_p увеличивается с уменьшением содержания летучих веществ в пеках, полученных термоокислением электродного пека марки В [12]. На рис.3 показана временная зависимость β -фракции, для пеков, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В.

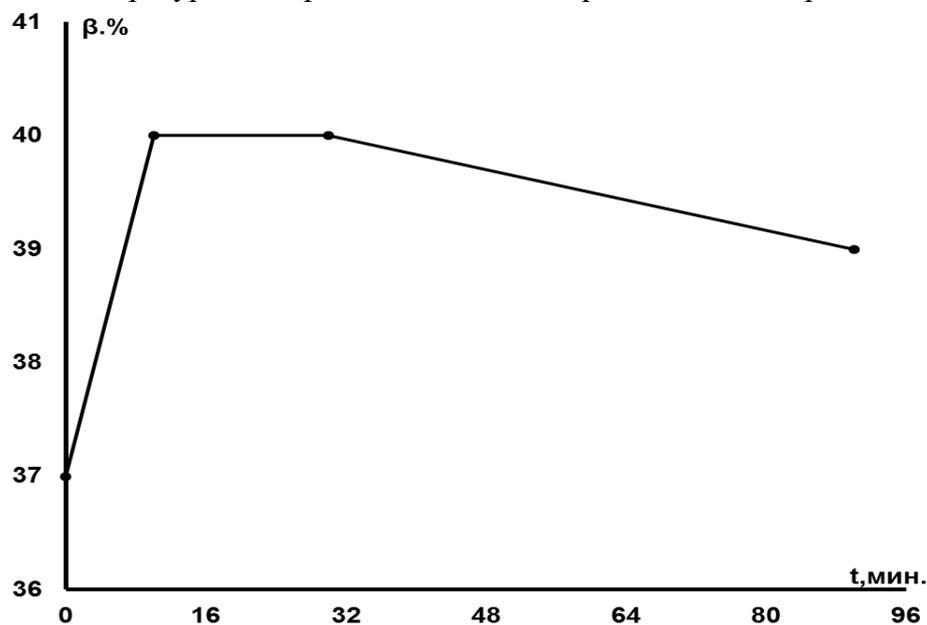


Рис. 3. Зависимость содержания β -фракции в пеках, полученных термоокислением электродного пека марки В, от времени процесса (t) [13]

Из полученной зависимости для β -фракции (рис.3), виден небольшой спад β на 1 % при времени термоокисления $t > 30$ мин.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта рассматривались пеки полученные путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В (АО Алтай-Кокс, г. Заринск) в работе [9]. Показано влияние содержания нерастворимой в толуоле, α -фракции (определенной согласно ГОСТ 7847) на температуру размягчения T_p . Для полученных методом ТО пеков проводили эксперимент по карбонизации их в муфельной печи до $T = 1000$ °С. Карбонизацию проводили путем нагрева со скоростью 6,5 °С до заданной температуры и выдержкой в течение 1 часа. Определяли выход карбонизата K_{1000} , как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе навески пека.

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

Результаты и обсуждение

В данной работе рассмотрены зависимости фракционного состава пеков, полученных термоокислением электродного пека В, от времени процесса. На рис.4 показана аппроксимированная зависимость содержания α -фракции от длительности процесса низкотемпературного термоокисления (исходная зависимость, полученная в работе [13]).

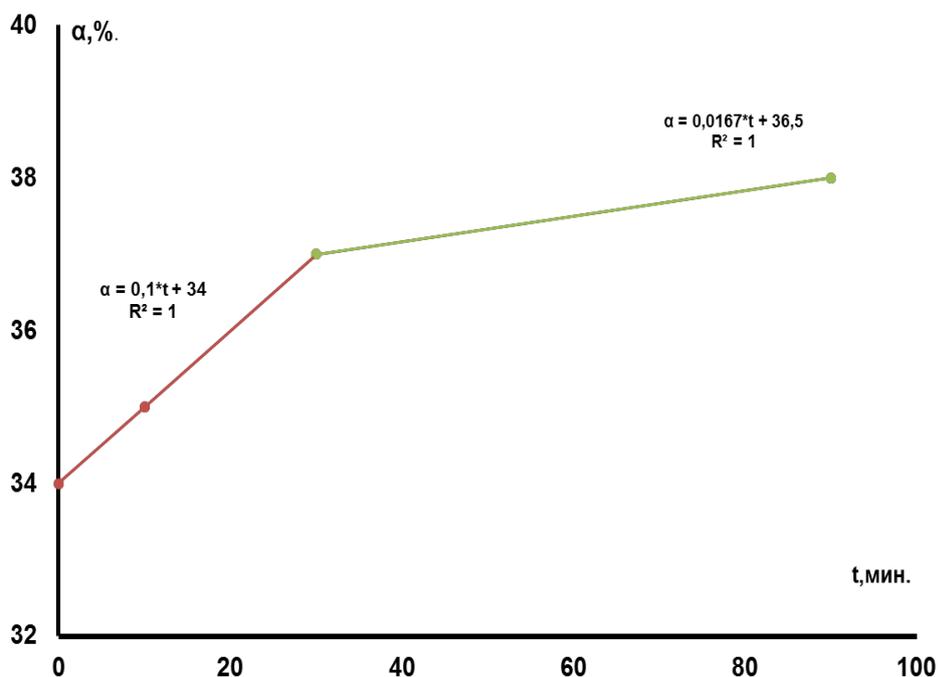


Рис. 4. Аппроксимированная зависимость содержания α -фракции в пеках, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от времени процесса (t)

Из рис.4 наблюдается увеличение содержания α -фракции от 34 до 37 % при увеличении времени низкотемпературного термоокисления от 10 до 30 мин., далее при увеличении времени от 30 до 90 мин., рост α -фракции замедлялся 1 % (с 37 до 38 %). При определении α -фракции расхождение между двумя параллельными измерениями имело величину $\sim 0,1$ %, что допустимо требованиям ГОСТ 7847. Также из аппроксимаций данной зависимости видно, что она складывается из двух линейных зависимостей, о чем свидетельствует квадрат коэффициента корреляции $R^2=1$ для каждой из них. Первая при $t \leq 30$ мин., описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 0,1 * t + 34 \quad (1)$$

Из уравнения (1) можно определить скорость роста α -фракции, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta t} = 0,1 \text{ мин}^{-1}$. Вторая аппроксимация при $t > 30$ мин., описывается уравнением:

$$\alpha = 0,0167 * t + 36,5 \quad (2)$$

Из уравнения (2) определяется скорость роста α -фракции $0,0167 \text{ мин}^{-1}$. Скорость роста α -фракции совпадает со скоростью роста α_2 -фракции.

На рис.5 представлена зависимость значений T_p в пеках, полученных путем термоокисления электродного пека марки В, от содержания α -фракции.

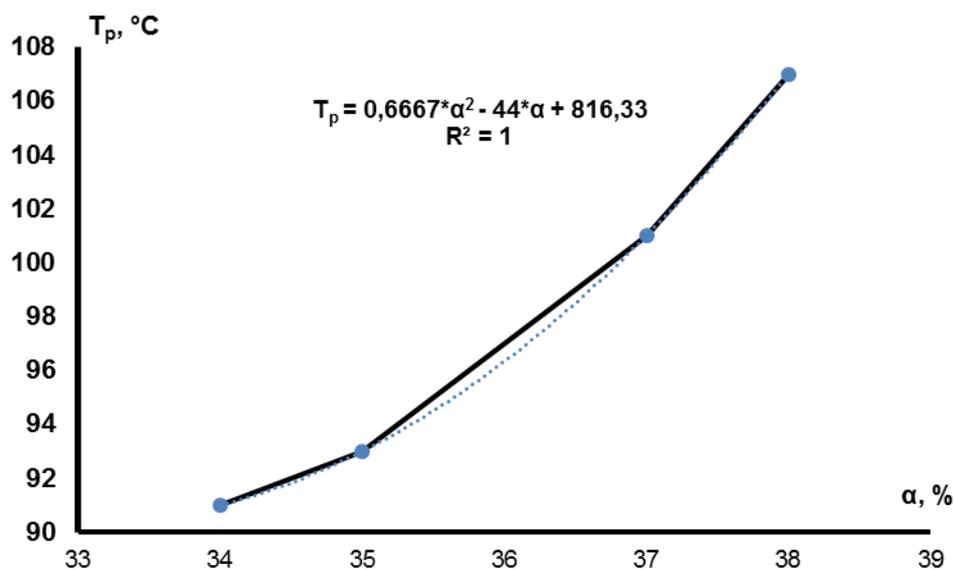


Рис. 5. Зависимость температуры размягчения пеков, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека В, от содержания α -фракции

Из рис.5 наблюдается интенсивный рост T_p до 101°C с увеличением содержания α до 37 %, увеличение T_p до 107°C имеет слабую зависимость от α -фракции. При определении значений T_p расхождение между двумя параллельными измерениями имело величину $\sim 1^\circ\text{C}$, что допустимо требованиям ГОСТ 9950 —2020. Из полученных данных можно прийти к заключению, что при низкотемпературном термоокислении электродного пека марки В, происходили следующие реакции типа: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ в газовой фазе, что обеспечивало рост α -фракции и следовательно повышение значения T_p [12]. Согласно результатам [12] при $t \leq 30 \text{ мин.}$ данные реакции имели интенсивный характер, следствием которых и наблюдался резкий рост α -фракции. При повышении длительности от 30 до 90 мин., интенсивность данного типа реакций убывала. Но учитывая то что

подача воздуха производилась в глубь объема образца пека, а также основываясь на результаты зависимости представленной на рис.5, можно прийти к заключению, что предположительно происходили также реакции в жидкой фазе $\beta \rightarrow \alpha_2$ при $t > 30$ мин (согласно результатам [13]). Результатом этих реакций соответствует небольшое увеличение (прирост на 1 %) α -фракции при неизменном значении γ . Из полученных результатов можно считать, что существует две временные области роста α -фракции. Первая область при $t \leq 30$ мин., где α -фракция растет со скоростью $0,1 \text{ мин}^{-1}$ за счет газофазных реакций, вторая область где α -фракция предположительно растет за счет жидкофазных реакций или также предположительно наблюдается относительный рост α -фракции за счет уменьшения $\gamma + \beta$ -фракции (как следствие отделения от пека легких компонентов) в процессе термоокисления, что и вызывало уменьшение значения X и выхода пека соответственно. Скорость α -фракции во второй области $0,0167 \text{ мин}^{-1}$.

Также согласно аппроксимации зависимость, представленная на рис.5 имела нелинейных характер. Уравнение аппроксимации имеет следующий вид в виде квадратичной формы.

$$T_p = a_0 \times \alpha^2 + a_1 \times \alpha + a_3 \quad (3)$$

Зависимость T_p в данном случае представлена полиномом в виде квадратичной формы, состоящей из трех слагаемых, о чем свидетельствует $R^2=1$. Где a_0 , a_1 , a_2 безразмерные константы, в этом эксперименте они имеют следующие значения: $a_0 \approx 0,66$; $a_1 = -44$; $a_2 \approx 816$. Значение a_1 отрицательное, но по модулю оно больше a_0 , по этой причине второе слагаемое уравнения 3, является понижающим. Значение a_0 , меньше единицы и служит понижающим коэффициентом при первом слагаемом уравнения 3.

Содержание α_1 -фракции составляло величину порядка 7,5% для всех продуктов термоокисления и идентично исходному пеку согласно результатам работ [9-11, 13]. Увеличение α -фракции способствовало уменьшению выхода летучих веществ X , согласно результатам исследований, проведенных в работе [14]. Также выход летучих веществ X , уменьшался в процессе термического окисления за счет выхода легких продуктов, о чем свидетельствует уменьшение выхода пека [9-10]. Увеличение α -фракции, уменьшение γ и β -фракции в пеке, а также уменьшение X , приводили к увеличению T_p в конечном продукте.

На рис. 6 показана зависимость выхода пекового карбонизата от длительности низкотемпературного термоокисления.

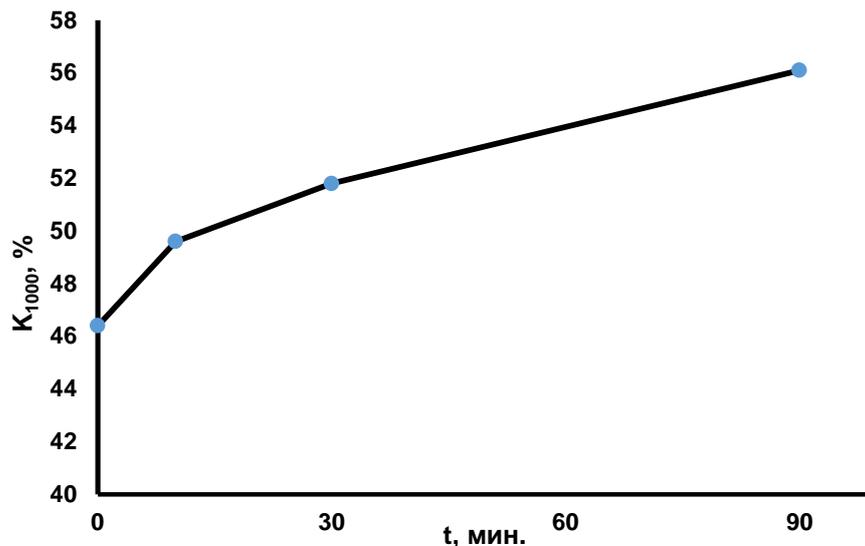


Рис. 6. Зависимость выхода карбонизата K_{1000} от длительности низкотемпературного термоокисления

Рост значений K_{1000} происходит за счет увеличения α -фракции в процессе термоокисления электродного пека. Данный факт совпадает с экспериментальными данными, полученными при карбонизации среднетемпературных электродных пеков после термической обработки в работе [15] и с данными по карбонизации пеков, полученных из каменноугольной смолы различными способами в работе [16]. Повышение α_2 -фракции в процессе низкотемпературного термоокисления пека, количественно увеличивает содержание α_1 -фракции во время нагрева при $T > 300$ °С в процессе карбонизации согласно [17-19], при $T = 400$ — 500 °С, где могут происходить мезофазные превращения, согласно результатам работы [20], происходит резкое увеличение вторичной (мезофазной) α_1 -фракции, что способствует накоплению конденсированной фазы в процессе карбонизации. Из выше сказанного следует, что увеличение α_2 -фракции в пеках в процессе низкотемпературного термоокисления, количественно увеличивает выход пекового карбонизата.

Низкотемпературное термоокисление ($t=90$ мин.) электродного пека марки В, уменьшало выход летучих веществ для пекового карбонизата $V^{(daf)}$ с 1,44 до 0,88 %, что может быть связано с уменьшением выхода летучих веществ X, в процессе термоокисления электродного пека марки В согласно данным работы [11]. Уменьшение выхода летучих веществ карбонизата также наблюдалось после термоокисления при $T > 400$ °С электродного пека марки Б в работе [21]. Зольность карбонизатов $A^d \sim 0,3$ % и не зависела от длительности термоокисления исходного пека. Данный факт связан с неизменностью

зольности в процессе термоокисления электродного пека марки В согласно данным работы [11]. Перечисленные факты определяют перспективы использования термоокисления электродных пеков в получении сырья для пекового кокса заданного качества.

Выводы.

1. Проведен анализ роста T_p в зависимости от фракционного состава продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В.

2. Низкотемпературное термоокисления электродного пека марки В, приводило к росту α -фракции,

3. Зависимость α -фракции от времени имела две области, каждая из которых по отдельности имела линейную зависимость от времени.

3. Показана зависимость T_p от содержания α -фракции в продуктах низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В.

4. Зависимость содержания α -фракции в пеках, полученных низкотемпературным термоокислением электродного пека марки В, имела нелинейный характер.

5. Показано, что низкотемпературное термоокисление электродного пека марки В, увеличивает выход пекового карбонизата и уменьшало выход летучих веществ.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН» проект № 1022041700072-4.

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. 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.
3. 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.
4. Сидоров О. Ф. Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения // Кокс и химия. 2006. № 6. С. 36-39.
5. Domínguez A., Blanco C., Santamaría R., et all. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography // Journal of Chromatography A.-2004. V. 1026, I. 1-2. P. 231-238.
6. Гаврилюк О. М., Ковалев Р.Ю., Исмагилов З.Р. Отработка технологии получения высокотемпературного пека // ХимРеактор-25: Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам.

- Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 2023. С. 306-307.
7. Барнаков Ч.Н., Вершинин С. Н., Хохлова Г. П., и др. 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.
 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. Ковалев Р. Ю., Наймушина Т. М., Гаврилюк О. М., Никитин А. П. Термоокислительная обработка электродных пеков // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. С. 364-365.
 10. Kovalev R.Yu., Gavrilyuk 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.
 11. 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.
 12. Ковалев Р. Ю. Исследование зависимости температуры размягчения продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека от их состава // Химические проблемы современности 2024: Сборник материалов VIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Донецк, 14–16 мая 2024 года. Донецк: ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет», 2024. С. 348-352.
 13. 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, Нижневартковск, 26 апреля 2024 года. Т. 2 Тюмень: ТИУ, 2024. С. 248-254.
 14. Ковалев Р. Ю. Выделение α -фракции среднетемпературных электродных пеков // Россия молодая: Сборник материалов XVI Всероссийской, научно-практической конференции молодых ученых с международным участием, Кемерово, 16–19 апреля 2024 года. Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2024. С. 73501.1-73501.4.
 15. 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.
 16. Ковалев Р. Ю. Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. № 4(58). С. 147-158.

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. 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.
20. 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.
21. Ковалев Р. Ю. Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, № 4. С. 35-42.

Об авторах:

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

Changes in the composition of low-temperature thermal oxidation products of the electrode pitch

R.Yu. Kovalev

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

This paper presents the results on changes in the fractional composition of products of low-temperature thermal oxidation of electrode pitch grade B. The results of studies of products of low-temperature thermal oxidation of electrode pitch grade C. The previously obtained dependence of the α -fraction on the duration of thermal oxidation is considered, which approximates the growth rates of the α -fraction in pitches obtained by low-temperature thermal oxidation of electrode pitch grade C. By carbonization at a temperature of 1000 °C of the obtained electrode pitches, the dependence of the yield of baking carbonates on the duration of thermal oxidation was determined.

Keywords: *electrode pitch, thermal oxidation, fractional composition, yield of pitch carbonizate, yield of volatile substances.*

Дата поступления в редакцию: 14.04.2025.

Дата принятия в печать: 21.04.2025.