

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.749.33

DOI 10.26456/vtchem2025.3.16

СВОЙСТВА ПЕКОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАЗМЯГЧЕНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ ПУТЕМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА

Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово

В данной работе приведены результаты карбонизации пековых продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В. Определена зависимость выхода газообразных продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от длительности процесса и расхода воздуха. Получены временные зависимости изменения выхода летучих веществ и выхода карбонизата пеков, полученных термоокислением электродного пека марки В. Показано, что выход пекового карбонизата повышается с увеличением длительности низкотемпературного термоокисления и расхода воздуха.

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

Введение

Каменноугольный пек —применяется как связующее в получении электродов и анодной массы. В качестве связующего для анодной массы применяют электродные пеки марок Б1 и В согласно [1]. Также в качестве связующего могут выступать пеки с повышенной температурой размягчения $T_p = 110\text{—}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Данные пеки, согласно исследованиям, проведенным в работах [2-4], имеют максимальное содержание вяжущих фракций β и α_2 , максимальный выход кокса, оптимальные прочностные характеристики и минимальное значение α_1 -фракции (определяющую хрупкость пека). В работе [5], показано, что пек с $T_p = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеет высокие значения логарифма вязкости по сравнению со значениями для электродного пека марки В.

В работах [6-10], определены перспективы использования пеков с $T_p \geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, в качестве связующих в получении углеродных материалов. Показано, что данные пеки имели высокий выход карбонизата [6-10], что определяет высокие коксующие свойства применяемых пеков. В работе [6], пек с $T_p = 108,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, применялся в качестве вяжущего сырья для

получения композитных катодов TiB_2/C . Выход карбонизата для данного пека увеличивался после термической обработки [6]. В работе [7], пек с $T_p = 106\text{ }^{\circ}C$, полученный путем термической обработкой электродного пека марки Б1, имел следующие характеристики: выход карбонизата $K=60\%$ (который по значениям выше чем для исходного пека марки Б1, выше чем для пека марки Б и пеков, полученных путем термической обработки пека марки Б), выход летучих веществ $X=43\%$ и содержание $\alpha=46,8\%$. Добавление в электродный пек марки Б, массовой доли $\omega=31,8\%$ пека с $T_p=114\text{ }^{\circ}C$, увеличивало выход пекового карбонизата по сравнению значениями выхода карбонизата электродных пеков марок Б и В [8]. В работе [9], пек с $T_p = 107\text{ }^{\circ}C$ имел высокий выход пекового карбонизата по сравнению с электродными пеками марок В и В1. Пек ($T_p = 103\text{ }^{\circ}C$) с дополнительным добавлением α_2 -фракции пека, имел высокий выход кокса, а углеродный материал полученный карбонизацией этого пека имел высокие прочностные характеристики [10]. Из рассмотрения результатов работ [6-10], о повышенном выходе карбонизата при использовании пеков с $T_p \geq 100\text{ }^{\circ}C$, и согласно результатам работ [7,9], а также определение перспектив использования их в получении готовых композитных катодов TiB_2/C [6], высокопрочного углеродного материала [10], определяют перспективу данных пеков как связующее с повышенными коксующимися свойствами для получения углеродных материалов.

Рассмотрим примеры технологий получения пеков с $T_p = 110\text{—}120\text{ }^{\circ}C$. Пек с $T_p = 111\text{ }^{\circ}C$ получали термоокислением антраценовой фракции с добавлением обеззоленного угля 2Б в работе [11]. Пек с $T_p = 116\text{ }^{\circ}C$, приготавливался путем смешения каменноугольного пека с нефтяным пеком в соотношении 60:40, полученный пек имел низкое содержание бенз[а]пирена по сравнению с промышленным каменноугольным пеком [12-13]. В работе [14], пек с $T_p = 111,5\text{ }^{\circ}C$, получен путем термического растворения угля марки ГЖ в антраценовом масле, полученный пек имел содержание фракций: $\alpha=39,5\%$ и $\alpha_1=0,9\%$, коксовый остаток 44,3 %. В работе [15], пек с $T_p = 112\text{ }^{\circ}C$, следующим фракционным составом: $\alpha=43,1\%$, $\alpha_1=9,1\%$, получен путем термоокисления (длительность 95 мин.) каменноугольной смолы с добавлением резиновой крошки (5 %), выход пека 43 %. В работе [16], пек с $T_p = 110\text{ }^{\circ}C$, содержанием фракций: $\alpha=41,6\%$, $\alpha_1=10,8\%$, получали методом дистилляции каменноугольной смолы до $T = 435\text{ }^{\circ}C$ и выдержкой в течение 40 мин., пек с $T_p = 115\text{ }^{\circ}C$, с содержанием фракций: $\alpha=42\%$, $\alpha_1=7\%$, получали также дистилляцией той же самой смолы, но до температуры $450\text{ }^{\circ}C$ и выдержкой 42 мин. В работе [17], пек с $T_p = 116\text{ }^{\circ}C$, получали путем смешения пека с $T_p = 68\text{ }^{\circ}C$, с добавлением

эпоксидной смолы: 25 % по массе с дальнейшим термостатированием при 340 °С в течение 1 часа. Полученный пек имел высокое содержание α_1 фракции 29 %.

Также для получения пеков с $T_p = 110\text{—}120$ °С может применяться термическая обработка жидких, мягких, среднетемпературных, электродных и высокотемпературных пеков. В работе [18], пеки с $T_p = 110\text{—}120$ °С получали смешением связующих пеков с различной T_p и дальнейшим их нагревом СВЧ излучением. В работе [19], электродный пек марки Б помещенный в керамический тигель с притертой крышкой нагревали в сушильном шкафу при $T = 350$ °С в течение 2-х часов, получен пек с $T_p = 112$ °С.

Пек с $T_p = 110,5$ °С, получали термической обработкой мягкого пека с $T_p = 64,5$ °С в восстановительной среде, при 400 °С [20]. Данная термическая обработка приводила к увеличению α фракции с 22,0 % до 39,3 % и увеличению α_1 -фракции с 6,8 % до 17 % [20]. Также пек с $T_p = 111$ °С, получали методом термической обработки мягкого пека ($T_p = 63,5$ °С) при 400 °С, в инертной среде (использовался газ аргон), происходило повышение α -фракции с 18,7 % до 31,9 %, и незначительное увеличение α_1 -фракции (с 5,1 % до 7,2 %) по сравнению с результатами термической обработки мягкого пека в восстановительной среде [20].

В работе [21], разработан следующий метод получения связующего пека, в качестве исходного сырья использовался пек с $T_p = 92$ °С, который обрабатывали в гидрокавитационном эмульгаторе с частотой 4500 импульсов в секунду при $T = 190\text{--}210$ °С, длительность 60 мин., получен пек с $T_p = 107$ °С, произошло увеличение α на 7 % и повышение значения коксового числа на 5 %. В работе [22], жидкий пек термического крекинга подвергали разгонке до температуры ($T=362^\circ\text{C}$), и при давлении в вакуумной колонке ($P=1,6$ кПа), получен пек с $T_p=110$ °С. Пек с $T_p = 112$ °С ($\alpha = 47,1$ % , $\alpha_1 = 10,4$ %), получали путем добавления к высокотемпературному пеку с $T_p = 145$ °С ($\alpha = 52$ % , $\alpha_1 = 26$ %) фурфулидоацетона массовой долей 15 % по массе и с дальнейшей термической обработкой при 150 °С, в течение 30 мин., с охлаждением смеси, и повторной термической обработкой в течение 25 - 30 мин [23].

Особый интерес для исследования представляет получение пеков с $T_p = 110\text{—}120$ °С, методом термоокисления пеков с различной T_p . В работе [24] методом термического окисления низкотемпературного пека с $T_p = 46$ °С в течение 4 часов при температуре 350 °С получен пек с $T_p = 112$ °С и содержанием $\alpha = 37,1$ %. В работе [25] пек с $T_p = 111$ °С получали термопрепарированием (температура процесса 410 °С, длительность 3 часа) пека с температурой размягчения 65,8 °С, при низкотемпературном

термоокислении данного пека в течение 3 часов, получали пек с температурой размягчения 117 °С.

В работе [26], электродный пек марки (категории) В, термоокисляли ($T=260-300$ °С) путем подвода воздуха к расплавленному пеку через систему трубок (окислительный узел), длительность процесса $t=90$ мин., скорость расхода воздуха $v=40$ л/ч (400 л/кг*ч), получен пек с $T_p=107$ °С. Во время нагрева пека в реакторе происходило отделение легких компонентов пека в газовую среду, при термоокислении происходило взаимодействие кислорода воздуха с отделившимися молекулами γ -фракции. Для данного пека исследовался химический состав, показано, что во время термоокисления происходят преимущественно газофазные реакции, не приводящие к росту α_1 -фракции [27]. Полученные в работах [26-27], данные определяют перспективы получения связующих пеков с $T_p=110-120$ °С, методом термоокисления электродного пека. В работе [28], электродный пек марки В, термоокисляли ($T=260-300$ °С) путем подвода воздуха к расплавленному пеку через трубку диаметром 9 мм. При длительности $t=90$ мин., скорости расхода воздуха (в работе [28], скорость расхода воздуха обозначалась как Q) $v=40$ л/ч (160 л/кг*ч), получен пек с $T_p=112$ °С [28]. Определены оптимальные параметры получения данных пеков, при длительности $t=60$ мин., $v=100$ л/ч (400 л/кг*ч), получен пек с $T_p=116$ °С [28]. Как и в работе [26], при данном типе термоокисления происходили реакции приводящие к росту α_2 -фракции, без роста α_1 .

Особый интерес представляет установление влияния низкотемпературного (до 300 °С) термоокисления электродного пека марки В, на выход пекового карбонизата. Также сравнительный анализ по выходам карбонизата электродного пека марки В и полученных из него пеков с $T_p=110-120$ °С, определит перспективы использования данных пеков как связующее требующее повышенные коксующие свойства. Данная работа является продолжением исследований, проведенных в работе [28]. В данной работе проведен анализ влияния параметров термоокисления электродного пека марки В, на выход газообразных продуктов и на характеристики получаемых пековых продуктов в процессе термоокисления. Для пековых продуктов (имеется в виду получаемые пеки) термоокисления определяли зависимость выхода летучих веществ от параметров термоокисления.

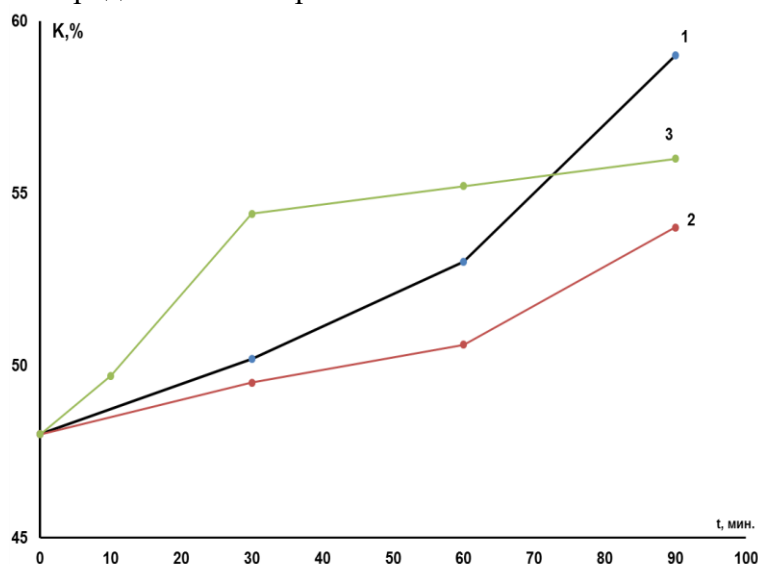
Цели работы: Получение зависимостей выхода газообразных продуктов низкотемпературного термоокисления пека и выхода летучих веществ пекового продукта от длительности. Установление зависимости выхода карбонизата пеков, полученных ранее методом

низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от длительности термоокисления.

Методы и принципы исследования

В качестве объектов исследования использовали пеки, полученные методом термоокисления электродного пека марки В (АО Алтай-Кокс), в работе [28]. Пек имеет следующие характеристики: температура размягчения $T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержание нерастворимых в толуоле веществ $\alpha = 34,3\text{ }\%$, содержание нерастворимых в хинолине веществ $\alpha_1 = 7,5\text{ }\%$, выход летучих веществ $X = 53\text{ }\%$.

В данной работе проведены эксперименты по карбонизации пековых продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В. Аналогичные эксперименты по карбонизации пеков, полученных путем низкотемпературного термоокисления того же самого электродного пека марки В, проводились в работах [9,29]. На рис.1 показана зависимость выхода карбонизатов для пеков, полученных методом низкотемпературного термоокисления и термической обработки электродного пека марки В



Р и с . 1 Зависимость выходов пековых карбонизатов от длительности процесса. 1-термическая обработка при 350 °С; 2-термическая обработка при 300 °С; 3- для пеков после ТО (260—300 °С) [29]

Из рис. 1 видно, что выход карбонизата для пеков, полученных низкотемпературным термоокислением выше чем для пеков полученных термической обработки при 300 °С электродного пека марки В. Также

выход карбонизата для пеков, полученных низкотемпературным термоокислением выше, чем для пеков, полученных термической обработкой при 350 °С и длительности процесса $t \leq 75$ мин. При длительности ~ 90 мин., выход карбонизата для пеков, полученных путем термической обработки ($T=350$ °С), выше чем для пеков, полученных низкотемпературным (до 300 °С) термоокислением электродного пека марки В. Данный факт определяет перспективу применения термоокисления пеков, как внешний фактор повышающий коксующие свойства электродных пеков, согласно данным в [29].

В таблице 1 представлены данные карбонизатов электродного пека марки В и пеков, полученных путем его термоокисления (пек марки В1 и пек с $T_p = 107$ °С).

Т а б л и ц а 1.

Характеристики карбонизатов (600 °С) электродных пеков марок В и В1, и пека с $T_p=107$ °С [9]

№	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(П ₁₀₇)	61,5	1,55	0,23

Из таблицы 1 видно, что низкотемпературное термоокисление увеличивает выход продукта карбонизации и снижает выход летучих веществ карбонизата. Результаты работ [9, 29], показаны для пеков, полученных термоокислением электродного пека марки В, путем подвода воздуха к пеку через окислительный узел в процессе термоокисления (описание методики приводится в работе [26]).

В данной работе проведен эксперимент по карбонизации пеков с $T_p = 101-116$ °С (содержание $\alpha_1 \sim 7,5$ %), полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В. Термоокисление проводилось путем подвода воздуха к расплавленному пеку через трубку диаметром 9 мм (описание эксперимента и методики приведено в работе [28]). Воздух подавался компрессором, скорость расхода воздуха регулировалась ротаметром. Температура в реакторе измерялась с помощью термопары, значение температуры фиксировалось терморегулятором. Расположение и фиксация термопары в глубине крышки реактора способствовало измерению температуры образца пека. В экспериментах по термоокислению проведенных в работе [28] использовали навеску пека массой $m=250$ г. Во время эксперимента в процессе термоокисления происходило интенсивное отделение продуктов жидких и газообразных продуктов термоокисления (дистиллятов). Процесс отделения наблюдался при подаче воздуха к пеку

при $T \geq 260$ °С, термоокисление при температурах ниже указанной, не приводило к отделению дистиллятов и заметному увеличению T_p для получаемых пеков.

В данной работе для пеков, полученных термоокислением электродного пека марки В, определяли выход V_{lg} жидких и газообразных продуктов термоокисления пеков по формуле:

$$V_{lg} = \frac{m - M_{TO}}{m} \times 100 \%$$

Где m -масса навески исходного пека, M_{TO} -масса пека, полученного после термоокисления.

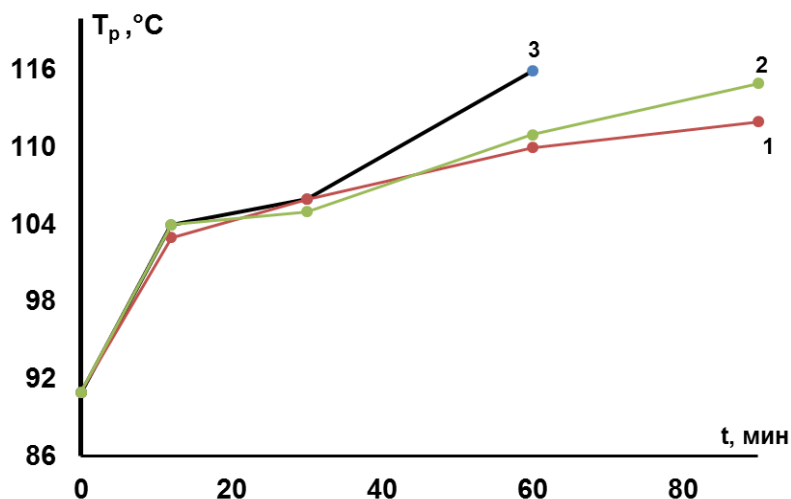
Также определяли выход летучих веществ (количество выделяемых жидких и парогазообразных продуктов пека при его сгорании без доступа воздуха) пеков X согласно ГОСТ 9951-2023. Установление значения X , проводили путем сжигания навески пека, помещенной в керамическое тигли с притертой крышкой при 850 ± 20 °С в течение 10 мин., использовали навеску пека массой 1 г. Значение X , определяли по формуле:

$$X = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \%$$

Где, m -масса навески испытываемого пека, m_1 –масса остатка после удаления летучих веществ.

Для установления влияния термоокисления на выход пекового карбонизата, полученные пеки нагревали до 850 °С с последующей выдержкой в течение 1 часа. Определяли выход карбонизата K как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе навески пека. Эксперимент по карбонизации пеков в данной работе проводился следующим образом, навески пеков массой $m=8$ г, определяли в керамические тигли с притертой крышкой. Далее тигли помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью 8,5 °С/мин. до 850 °С и с последующей выдержкой в течение 1 часа. После нагрева тигли охлаждали в муфельной печи до комнатной температуры в течение 20 часов.

Термоокисление как в работе [26], так и в [28], проводилось в температурном интервале $T = 260-300$ °С. Зависимость значения T_p для полученных пеков от длительности термоокисления показана на рис.2.

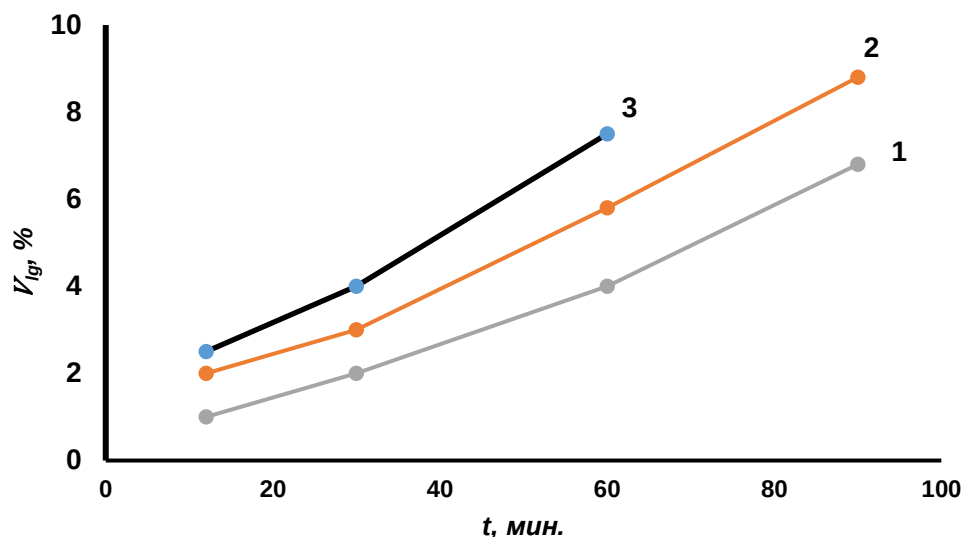


Р и с . 2 Зависимость температуры размягчения пековых продуктов низкотемпературного термоокисления от длительности процесса: 1 – $v = 40$ л/ч; 2 – $v = 70$ л/ч; 3 – $v = 100$ л/ч [28]

Из рис.2 можно установить параметры термоокисления электродного пека марки В, при которых можно получить пеки с $T_p = 110 - 120$ °С. Рост T_p для пеков (рис.2), полученных термоокислением электродного пека марки В, связан с ростом α_2 -фракции. Например, при заданных параметрах термоокисления ($t = 10$ мин., $v = 40$ л/ч) рост T_p с 91 до 112 °С связан с ростом α_2 с 26,8 % до 34,0 % [28].

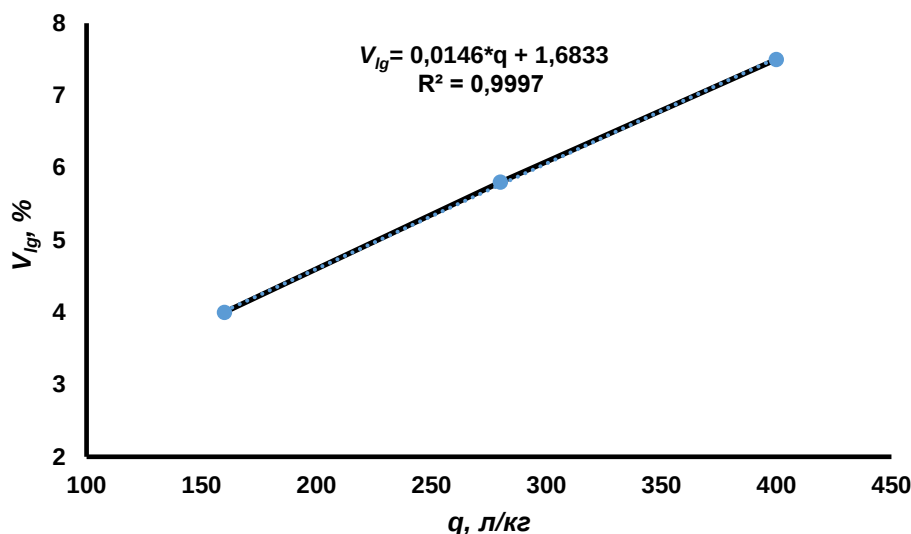
Результаты и обсуждение

1. Влияние скорости расхода воздуха на выход газообразных продуктов при термоокислении пека. В ходе эксперимента по термоокислению электродного пека марки В, визуально наблюдалось активное газовыделение, отделение жидких продуктов было минимальным (в основном происходило оседание в верхней части реактора и на его крышке, по этой причине их отделение будем считать не существенным). На рис.3 показана зависимость выхода газообразных продуктов термоокисления электродного пека марки В, от длительности и при различных скоростях расхода воздуха.



Р и с . 3 Зависимость выхода газообразных продуктов V_{lg} низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от длительности процесса: 1 – $v = 40$ л/ч; 2 – $v = 70$ л/ч; 3 – $v = 100$ л/ч

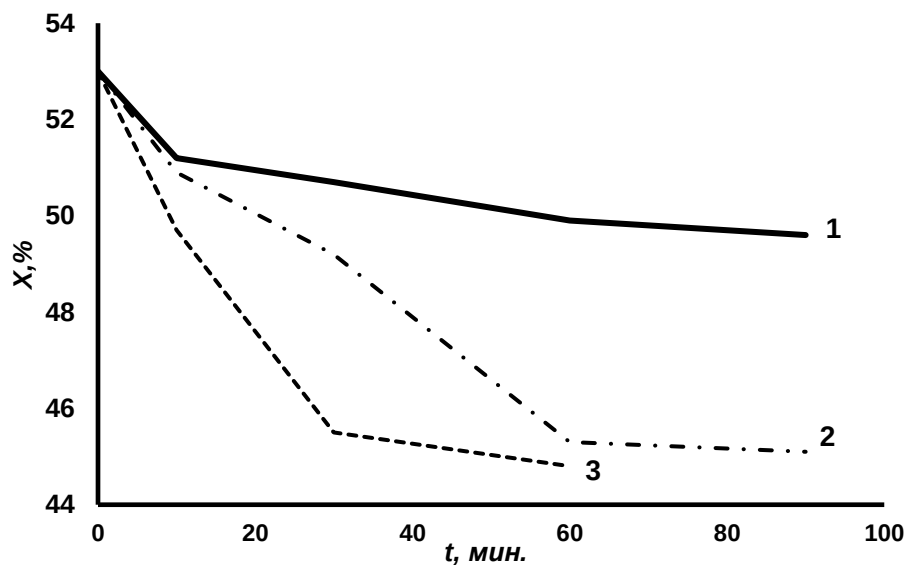
Из рис.3 видно, что при увеличении длительности термоокисления повышается выход газообразных продуктов. При скорости расхода воздуха $v = 40$ л/ч, значение V_{lg} увеличивается с 1 до 7 % при увеличении длительности (t) от 10 до 90 мин., при $v = 70$ л/ч, значение V_{lg} увеличивается с 2 до 9 % при увеличении t от 10 до 90 мин., при $v = 100$ л/ч, значение V_{lg} увеличивается с 2,5 до 7,5 % при увеличении t от 10 до 60 мин. Полученные данные о значениях V_{lg} успешно коррелируют с данными полученными при термоокислении электродного пека марки В, путем подвода воздуха к пеку через окислительный узел в работе [30]. Как видно из рис.3 выход газообразных продуктов увеличивается при повышении скорости расхода воздуха. Определим величину расхода воздуха $q=(v/m)*t$ (v -скорость расхода воздуха, m -масса пека загруженного в реактор, длительность термоокисления), и получим зависимость $V_{lg}(q)$.



Р и с . 4 Зависимость выхода газообразных продуктов низкотемпературного термоокисления от расхода воздуха q , при длительности 1 час

Из рис.4, видно, что выход V_{ig} линейно увеличивается с повышением расхода воздуха q , при термоокислении электродного пека марки В. Данный факт и определяет уменьшение выхода пека при увеличении v . Например, при термоокислении со скоростью $v=100$ л/ч, и длительностью $t=60$ мин., выход пека 92,5 %, а при термоокислении с $v=40$ л/ч, при той же заданной длительности выход пека 96,0 %. Из полученных результатов можно сделать вывод, что повышение скорости расхода воздуха увеличивает интенсивность отделения легких компонентов пека, тем самым уменьшая выход конечного продукта (получаемого пека).

2. Влияние скорости расхода воздуха на выход летучих веществ пековых продуктов термоокисления. На рис.5 показаны зависимости выхода летучих веществ X для пеков, полученных термоокислением электродного пека марки В, от длительности t .

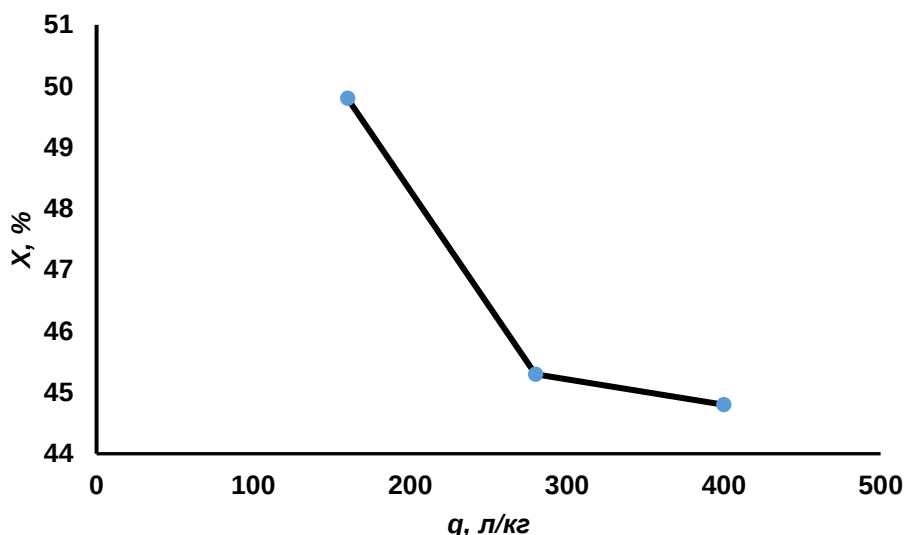


Р и с . 5 Зависимость выхода летучих веществ X для пеков, полученных низкотемпературным термоокислением электродного пека марки В, от длительности процесса: 1 – $v = 40$ л/ч; 2 – $v = 70$ л/ч; 3 – $v = 100$ л/ч

Из рис.5 видно, что выход летучих веществ X , уменьшается при увеличении длительности термоокисления. При скорости расхода воздуха $v = 40$ л/ч, значение X уменьшается с 53,0 до 49,6 % с увеличением длительности (t) от 0 до 90 мин. При $v = 70$ л/ч, значение X уменьшается с 53,0 до 45,1 % с увеличением t от 0 до 90 мин. При $v = 100$ л/ч, значение X уменьшается с 53 до 44,8 % с увеличением t от 0 до 60 мин. Уменьшение X , может быть связано с отделением легких компонентов (о чем свидетельствует зависимость для V_{lg} (рис.3)), так и с увеличением α -фракции (согласно результатам [31]), в результате термоокисления. Для всех трех временных зависимостей наблюдается резкое уменьшение X . Наблюдается спад значения X с 53 % до 49,6 % при $v = 40$ л/ч, длительность $t = 90$ мин., уменьшение X с 53 % до 45,1 % при $v = 70$ л/ч, длительность $t \leq 60$ мин., уменьшение X с 53 % до 44,8 % при $v = 100$ л/ч, длительность $t \leq 30$ мин. При чем интенсивные спады значений X с 53 % до 51 % наблюдаются при $t = 10$ мин, для кривых 1 и 2. Для кривой 1 после спада происходит снижение интенсивности уменьшения выхода летучих веществ X , а для кривой 2, наоборот интенсивность уменьшения X увеличивается. Для кривой 3 происходит интенсивное уменьшение X с 53 % до 45 % при $t \leq 30$ мин. Можно сделать следующий вывод, что для увеличения отделения легких компонентов пека и протекания газофазных реакций при термоокислении пека, требуется

повышение скорости расхода воздуха. При увеличении длительности $t > 30$ мин., (для кривой 3) происходит замедление уменьшения выхода летучих веществ X . Аналогичный результат наблюдается для кривой 2 (Рис.5) при $t > 60$ мин. Можно предположить, что увеличение длительности термоокисления электродного пека марки В, способствует отделению легких компонентов пека и протеканию газофазных реакций, приводящих к росту α_2 -фракции и соответственно α -фракции, что приводит к уменьшению значения X . При увеличении скорости расхода воздуха до 70 и 100 л/ч усиливается интенсивность отделения легких компонентов и протекание газофазных реакций, что уменьшает X . Далее при увеличении длительности до 90 мин., происходит замедление интенсивности уменьшения X . Уменьшение X для $v = 70$ л/ч и 100 л/ч, происходит до значений $\sim 45\%$, из чего можно сделать вывод о процессе замедления отделения легких компонентов пека и протекания газофазных реакций при длительности $t \geq 60$ мин. Эти данные коррелируют с замедлением роста T_p , при термоокислении длительностью $t = 60-90$ мин. (см. рис.2).

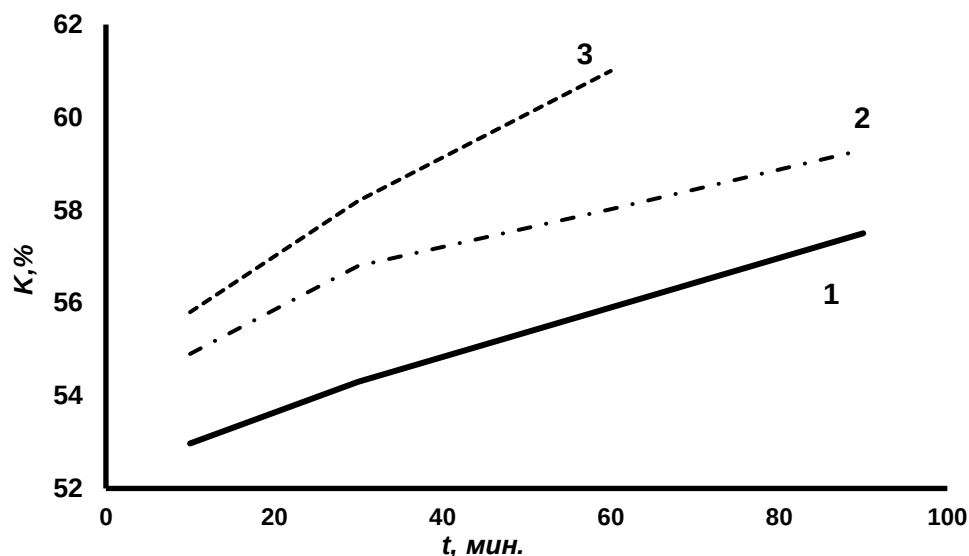
Рассмотрим зависимость X , от q , представленную на рис.6.



Р и с . 6 Зависимость выхода летучих веществ X пеков, полученных после низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от расхода воздуха q , при длительности 1 час

Из рис.6 видно, что выход летучих веществ пеков X уменьшается с 50 % до 44,8 %, при увеличении расхода воздуха с 160 до 400 л/кг, во время термоокисления (длительность 1 ч) электродного пека марки В.

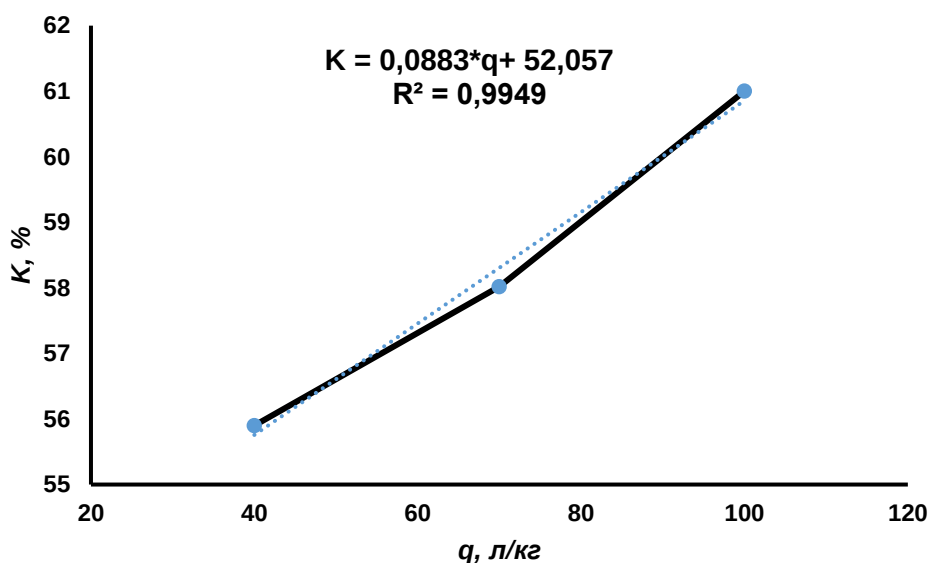
3. Влияние термоокисления электродного пека марки В, на выход карбонизата. На рис.7 представлена зависимость выхода карбонизата (K) пеков, полученных путем низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В.



Р и с . 7 Зависимость выхода карбонизата пеков, полученных низкотемпературным термоокислением электродного пека марки В, от длительности процесса: 1 – $v = 40$ л/ч; 2 – $v = 70$ л/ч; 3 – $v = 100$ л/ч

Из рис.7 видно, что при увеличении длительности низкотемпературного термоокисления происходит повышение значения K . При скорости расхода воздуха $v = 40$ л/ч, значение K увеличивается с 53,0 % до 57,5 % при увеличении длительности (t) от 10 до 90 мин., при $v = 70$ л/ч, значение K увеличивается с 54,9 % до 59,1 % при увеличении t от 10 до 90 мин., при $v = 100$ л/ч, значение K увеличивалось с 55,8 до 61,0 % при увеличении t от 10 до 60 мин. Также видно, что значение K карбонизата пеков полученных термоокислением электродного пека марки В, путем подвода воздуха через трубку диаметром 9 мм., выше значений K карбонизатов пеков полученных термоокислением того же самого пека через окислительный узел (рис.1). Можно предположить, что повышение v в процессе термоокисления приводило к увеличению α -фракции, тем самым увеличивало значение K согласно результатам работ [7,9,29].

На рис.8 показана зависимость выхода пекового карбонизата от расхода воздуха при термоокислении (длительность 1 ч.) электродного пека марки В.



Р и с . 8 Зависимость выхода карбонизата пеков, полученных после низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В, от расхода воздуха q , при длительности 1 час

Из рис.8 видно, что увеличение расхода воздуха при термоокислении приводит к повышению выхода пекового карбонизата. В таблице 1 представлены данные о выходах карбонизатов электродного пека марки В и полученных из него пеков с $T_p = 110-120\text{ }^\circ\text{C}$.

Т а б л и ц а 1.
Данные о выходах карбонизатов электродного пека марки В и полученных из него пеков с $T_p = 110-120\text{ }^\circ\text{C}$

№	Название	$T_p, ^\circ\text{C}$	$K, \%$
1	Электродный пек В	91	50,0
2	Пек (ТО, 90/40)	112	57,5
3	Пек (ТО, 60/100)	116	61,0
4	Пек (ТО, 90/70)	111	59,3
5	Пек (ТО, 60/70)	115	58,02
6	Пек (ТО, 60/40)	110	55,9

Из таблицы 1, видно, что выход карбонизата для пеков с $T_p = 110-120\text{ }^\circ\text{C}$, выше чем для электродного пека марки В. Также учитывая, что при низкотемпературном термоокислении электродного пека марки В,

происходит увеличение α_2 -фракции (что увеличивает суммарное содержание вязущих фракций $\beta + \alpha_2$), то можно сказать что определены условия получения пеков связующих с высокими коксующимися свойствами.

4. *Обсуждение результатов и заключение.* Из рис. 3 видно, что в процессе термоокисления электродного пека марки В, усиливается газовыделение с увеличением скорости расхода воздуха. Данный факт определяет снижение выхода летучих веществ Х получаемых образцов пека. Термоокисление путем подвода воздуха к расплавленному пеку через трубу диаметром 9 мм., со скоростью $v = 40$ л/ч ($t = 90$ мин.), приводило к снижению выхода летучих веществ до ~ 50 %, что совпадает с полученными ранее данными в работе [27], при термоокислении того же самого пека через окислительный узел при тех же условиях. Выход карбонизата пеков, полученных путем термоокисления электродного пека марки В, проведенного в работе [28] (кривая 1 на рис.7), по значениям выше выхода карбонизата пеков, полученных термоокислением того же самого пека при тех же условиях (заданная скорость расхода воздуха $v = 40$ л/ч и длительность $t = 90$ мин., температурный режим 260-300 °С) в работе [26] (кривая 3 на рис.1). Данный факт связан с тем, что при термоокислении ($v = 40$ л/ч, $t = 90$ мин.) электродного пека марки В, в работах [26-27], путем подвода воздуха через окислительный узел, прирост α_2 составлял величину ~ 4 %, а при термоокислении путем подвода воздуха через окислительную трубу диаметром 9 мм., прирост α_2 составлял величину ~ 7 %. Несмотря на то что массовая скорость расхода воздуха (400 л/кг*ч) в первом случае была выше чем во втором (160 л/ч). Прирост α_2 -фракции в процессе термоокисления и приводил к увеличению К. Увеличение α_2 -фракции и приводило также к снижению $\gamma + \beta$ -фракции, определяющих выход летучих веществ пека. Увеличение скорости расхода воздуха по-видимому также приводила к повышению α_2 -фракции, что способствовало к уменьшению Х и повышению К.

Выводы

1. Повышение скорости расхода воздуха при низкотемпературном термоокислении электродного пека марки В, приводит к повышению потерь за счет отделения газовых продуктов, но приводит к увеличению T_p и коксующих свойств полученных пеков.

2. Повышение скорости расхода воздуха при низкотемпературном термоокислении электродного пека марки В, приводило к уменьшению выхода летучих веществ для получаемого пека

3. Пеки с $T_p = 110-120$ °С, имели выход карбонизата выше, чем выход карбонизата электродного пека марки В.

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. Янко Э.Я. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. Цветные металлы. 1981. № 12. С. 73-76.
3. Ицков М.Л., Свобода Р.В., Фролов В.И. Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы. Цветные металлы. 1983. № 12. С.33-35.
4. Ицков М.Л., Дыблина Н.П., Денисенко В.И., Вегнер А.А., Сергин Е.И. О влиянии альфа-фракции каменноугольного пека на эксплуатационные характеристики анодной массы. Цветные металлы. 1986. № 8. С.51-54.
5. Галигузов А. А., Малахо А. П., Авдеев В. В., Rogozin A. D. Сравнительные характеристики каменноугольных пеков: качественный анализ, стабильность свойств при хранении и термическая стабильность. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, № 12. С. 55-58.
6. Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X. Thermal-treated pitches as binders for TiB_2/C composite cathodes. Metall. Mater. Trans. A. 2012; Vol. 43, No. 1. P. 219-227.
7. 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.
8. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Термическая обработка электродных каменноугольных пеков и смесей на их основе. Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2025. №1(51). С.63.71.
9. Ковалев Р. Ю. Влияние химической модификации электродного пека на выход карбонизата // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2025. № 1(59). С. 106-118.
10. Cho J.H., Kim M. I., Ji K., Im S. Study of the Molecular-Weight Distribution of Binder Pitches for Carbon Blocks. ACS Omega. 2021. Vol.6, 15. P. 10180–10186.
11. Barnakov C.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Samarov A.P., Kozlov A.P. Production of coal pitch by the oxidation of coal extracts in anthracene. Coke Chem. 2016. 59(8). P.313-315.
12. Cutshall E., Mailet L. Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend. Light Metals. 2006. Vol. 1. P.547-552.

13. Вершинина Е. П., Гильдебрандт Э. М., Селина Е. А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров. Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2012. Т. 5, № 7. С.752-759.
14. Маракушина Е. Н., Кузнецов П. Н., Бурюкин Ф. А., Косицына С. С. Получение альтернативного связующего пека методом термохимической переработки углей. Фундаментальные исследования. 2015. № 12-3. С.474-479.
15. Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M., Naymushina T.M. Pitch Production from Mixtures of Coal Tar and Rubber Crumbs. Coke Chem. 2018. 61(8). P.305-307.
16. Kozlov A. P., Subbotin S. P., Solodov V. S., Cherkasova T.G., Frolov S. V. Innovative Coal-Tar Products at PAO Koks. Coke and Chemistry. 2020; Vol. 63, No. 7:344-350.
17. Кабак А. С., Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф. Получение высокотемпературных пеков с использованием реакций переноса водорода от каменноугольного пека к реакционноспособным органическим соединениям. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2017.Т. 60, № 9. С.5-10.
18. Толмачева Т. В., Бervено В.П., Григорьев В.М. Связь значения температуры размягчения смеси и компонентов каменноугольного пека связующего. Ползуновский вестник. 2011.№ 4-1. С.206-208.
19. 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.
20. Кекин Н. А., Титова В. И. Термическая обработка смол и пеков без участия низкомолекулярных веществ // Кокс и химия.1990. № 4.С. 24-28.
21. Пат. 2288938 Р.Ф. Способ получения пека связующего для электродных материалов/ Фризорггер В.К., Манн В.Х., Анушенков А.Н., Храменко Н.А.; заявл. 10.10.2005, опубл. 10.12.2006; Бюл. № 34.
22. АС. 1772130 СССР. Способ получения электродного пека/ Лапина Н.А., Стариченко Н.С., Лейн Е.С., Островский В.С., Аверина М.В., Липкина Н.В.; заявл. 11.09.1990, опубл. 30.10.1992; Бюл. № 40.
23. Choi K.H., Lee S.Y., Hong I., Son S., An J.C., Kim S. Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions. Carbon. 2023.V. 203.P. 377-385.
24. Петровых А. П., Москалев И. В., Кисельков Д. М., и др. Анализ и сравнение свойств термоокисленных и термопрепарированных пеков // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 26-33.
25. 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.

26. 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.
27. Ковалев Р. Ю. Влияние термоокисления электродного пека на изменения его состава и свойств // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, № 1. С. 55-64.
28. Ковалев Р. Ю. Анализ свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека категории В. Химия, физика и механика материалов. 2025. № 1(44). С.82-99.
29. Ковалев Р. Ю. Перспективы применения низкотемпературного термоокисления для улучшения качеств связующего пека // Донецкие чтения 2024: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности: материалы IX Международной научной конференции, Донецк, 15–17 октября 2024 года. Донецк: ФГБОУ ВО «ДОНЕЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ», 2024. -С. 290-293.
30. 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.

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.

НИКИТИН Андрей Павлович – кандидат физико-математических наук, старший 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: nikitinandrey@yandex.ru.

PROPERTIES OF PITCHES WITH AN ELEVATED SOFTENING TEMPERATURE OBTAINED BY THERMAL OXIDATION OF AN ELECTRODE PITCH

R.Yu. Kovalev, A. P. Nikitin

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

This paper presents the results of carbonation of products of low-temperature thermal oxidation of an electrode pitch of grade C. The dependence of the yield of gaseous products of low-temperature thermal oxidation of an electrode pitch of grade B on the duration of the process and air consumption is determined. The time dependences of the change in the yield of volatile substances and the yield of carbonate of pitches obtained by thermal oxidation of electrode pitch C. It is shown that the yield of peck carbonate increases with increasing duration of low-temperature thermal oxidation and air consumption.

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

Дата поступления в редакцию: 18.07.2025.

Дата принятия в печать: 25.07.2025.