

Научная статья
УДК 662.749.33
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Родион Юрьевич Ковалев¹ Андрей Павлович Никитин²

^{1,2}Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

¹kovaleviuhm@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7776-7440>

²nikitinandrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2187-2281>

Аннотация

Каменноугольный пек имеет широкое применение в качестве связующего в производстве электродов и анодной массы. Для усовершенствования характеристик связующего пек используются различные модификации исходного сырья. В данной работе исследованы свойства продуктов низкотемпературного (до 300 °С) термоокисления электродного пек В (АО «Алтай-Кокс»). Определены зависимости фракционного состава и выхода летучих веществ продуктов низкотемпературного термоокисления от времени, а также свойства некоторых продуктов низкотемпературного термоокисления, соответствующие пекам связующим.

Ключевые слова:

электродный пек, термоокисление, фракционный состав, температура размягчения

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 1022041700072-4.

Для цитирования:

Ковалев Р. Ю., Никитин А. П. Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пек // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 221–227. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035.

Original article

RESEARCHES OF THERMO-OXIDATIVE TREATMENT OF ELECTRODE COAL PITCH

Rodion Yu. Kovalev¹, Andrey P. Nikitin²

^{1,2}Federal Research Centre of Coal and Coal Chemistry SB RAS, Kemerovo, Russia

¹kovaleviuhm@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0001-7776-7440>

²nikitinandrey@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2187-2281>

Abstract

Coal tar is widely used as a binder in the production of electrodes and anode paste. To improve the characteristics of the binder pitch, various modifications of the feedstock are used. In this work, the properties of the products of low-temperature (up to 300 °C) thermal oxidation of electrode pitch B (Altai-Koks JSC) are investigated. The dependences of the fractional composition and yield of volatile substances of low-temperature thermal oxidation products depending on time are determined. The properties of some low-temperature thermal oxidation products corresponding to binder pitches have been determined.

Keywords:

electrode pitch, thermal oxidation, fractional composition, softening point

Funding:

state assignment on the topic of research No. 1022041700072-4.

For citation:

Kovalev R. Yu., Nikitin A. P. Researches of thermo-oxidative treatment of electrode coal pitch // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 221–227. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.035.

Введение

Каменноугольный пек является продуктом дистилляции каменноугольной смолы, при разделении которой получают фракции: лёгкую ($T < 170$ °С), фенольную ($T = 170–210$ °С), нафталиновую ($T = 210–230$ °С), поглочительную ($T = 230–270$ °С), антраценовую ($T = 270–360$ °С) — и каменноугольный пек ($T < 360$ °С). Исследования каменноугольных пеков имеют важное научное и прикладное значение,

в том числе для установления структуры мезофазных пеков и для получения оптимальных связующих в электродной промышленности [1]. Одно из основных направлений их использования — применение в качестве связующего в производстве анодной массы и электродов (электродный пек (ЭП)).

Для изменения свойств ЭП используются различные типы модификаций:

- 1) термоокислительная обработка пеков [2, 3];
- 2) химическая модификация пека [4, 5];
- 3) модификация углеродными наноматериалами [6];
- 4) добавление в пек дистиллятов каменноугольной смолы [1, 3].

Методом модификация мягкого пека гексахлорбензолом с дальнейшей термообработкой получали полноценный электродный пек [4, 5]. При модификации каменноугольного пека углеродными наноматериалами повышали температуру размягчения T_p [6]. Особый интерес представляет термическое окисление (ТО) каменноугольных пеков — как метод модификации, так и метод получения ЭП. При низкотемпературном ТО (до 300 °С) происходят реакции в газовой фазе, где участвуют лёгкие компоненты γ -фракции с получением в конечном итоге α_2 -фракции $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [7–9].

При высокотемпературном ТО, помимо газофазных, происходят реакции в жидкой фазе следующего типа: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [7–9].

Основным способом получения каменноугольного пека является метод дистилляции каменноугольной смолы до температуры 360 °С, однако полученные при данных условиях пеки не могут удовлетворять требованиям для ЭП. Методом дистилляции каменноугольной смолы до температуры в реакторе 435 °С был получен ЭП категории В ($T_p = 89^\circ\text{C}$, $\alpha = 36,1\%$, $\alpha_1 = 7,9\%$) [10]. Методом дистилляции (температура газов дистиллятов — до 360 °С, температура в кубе реакторе — выше 400 °С) низкопиролизованной каменноугольной смолы ($\alpha_1 = 2\text{--}5\%$) были получены ЭП [11]. Электродные пеки получали термическим окислением мягких пеков [5, 12]; ЭП ($T_p = 86^\circ\text{C}$, $\alpha = 32,3\%$, $\alpha_1 = 8,8\%$) был получен ТО мягкого пека при температуре 360 °С в течение 3,5 ч [5].

Термическое окисление применяется в качестве способа модификации готовых электродных пеков. Экспериментально установлено [13], что с увеличением времени ТО пека повышается температура размягчения T_p и содержание α -фракции. Показана возможность увеличения T_p пека с 66 до 84 °С при ТО до 360 °С [13]. Рост T_p происходит быстрее при увеличении максимальной температуры процесса, например, при низкотемпературном ТО T_p увеличивается на 14 °С за 6 ч, в то время при ТО до 390 °С за 3 ч был получен высокотемпературный пек ($T_p = 140^\circ\text{C}$, $\alpha = 58\%$) [13].

На основании анализа экспериментов по низкотемпературному ТО каменноугольного пека установлено, что снижение содержания бенз[а]пирена происходит в конечном продукте [14–16]. Этот метод модификации каменноугольного пека также полезен тем, что при низкотемпературном ТО не происходит роста α_1 -фракции, связанного с появлением вторичной α_1 -фракции, определяющей мезофазу пека [7–9], что может влиять на характеристики получаемого продукта. Данные факты определяют перспективы изучения влияния низкотемпературного ТО электродных пеков на их свойства, что и определяет актуальность данной работы.

Цели работы: исследовать влияние длительности низкотемпературного термоокисления электродного пека на фракционный состав полученных продуктов; установить зависимость температуры размягчения от содержания α_2 -фракции в продуктах низкотемпературного термоокисления; оценить перспективы использования продуктов низкотемпературного термоокисления как связующее для анодной массы.

Описание материалов и методов исследования

В данной работе исследованы продукты, полученные методом низкотемпературного ТО электродного пека В (АО «Алтай-Кокс») [17].

Для полученных продуктов ТО определяли содержание нерастворимой в толуоле α -фракции согласно ГОСТ 7847. Содержание нерастворимой в хинолине и толуоле α_1 -фракции определяли методом центрифугирования (ГОСТ 28572). Содержание γ -фракции определяли с помощью растворения в изооктане по методике согласно ГОСТ 7847, содержание α_2 -фракции — по формуле $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Выход летучих веществ Х определяли по ГОСТ 9951-73, зольность — по ГОСТ 7846-73.

Влияние длительности низкотемпературного термоокисления на характеристики каменноугольного пека

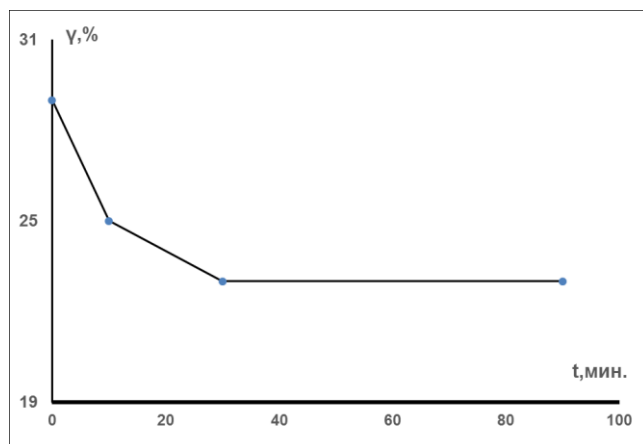


Рис. 1. Изменение содержания γ -фракции в зависимости от длительности низкотемпературного ТО электродного пека В

Для продуктов низкотемпературного ТО, полученных в работе [17] (параметры термообработки: скорость расхода воздуха — 40 л/ч, максимальная температура процесса — 300 °C) установлено, что T_p повышается до 101 °C при увеличении длительности процесса до 30 мин, далее наблюдался слабый рост до 107 °C при увеличении продолжительности обработки до 90 мин [17]. Выход продукта ТО при длительности процесса 30 мин составил 98 %. Кроме того, установлено, что при увеличении времени ТО до 30 мин повышение T_p было связано с ростом α_2 -фракции, при этом показатель α_1 был неизменным — 7,5 % [17].

В работе рассмотрены зависимость фракционного состава от времени процесса до 90 мин. На рис. 1 представлен график

зависимости γ -фракции от длительности низкотемпературного ТО электродного пека В: с увеличением времени низкотемпературного ТО до 30 мин наблюдается резкий спад содержания γ -фракции от 29 до 23 %, хотя при дальнейшем увеличении времени от 30 до 90 мин содержание γ -фракции оставалось неизменным — 23 %. На рис. 2 приведена кривая зависимости содержания α_2 -фракции продуктов низкотемпературного ТО от времени, на рис. 3 — взаимосвязь T_p и содержания α_2 -фракции.

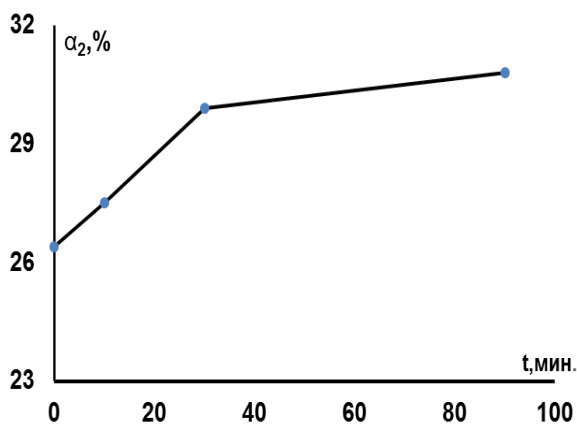


Рис. 2. Зависимость содержания α_2 -фракции продуктов низкотемпературного ТО от времени

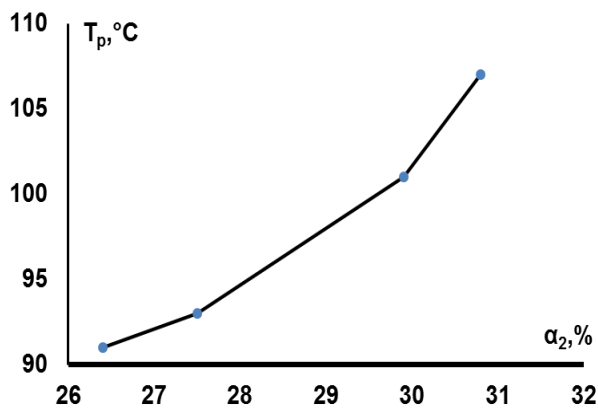


Рис. 3. Зависимость температуры размягчения продуктов низкотемпературного ТО от содержания α_2 -фракции

Из рис. 2 виден рост содержания α_2 -фракции от 27 до 30 % при увеличении времени процесса низкотемпературного ТО от 10 до 30 мин, далее при увеличении времени от 30 до 90 мин рост α_2 -фракции замедлялся. На рис. 3 наблюдается интенсивный рост T_p до 101 °C с увеличением содержания α_2 в пеке до 30 %, далее увеличение T_p до 107 °C слабо зависит от α_2 -фракции. На основании полученных данных можно заключить, что при низкотемпературном ТО для ЭП происходили реакции преобразования $\gamma \rightarrow \alpha_2$ в газовой фазе, это обеспечивало рост α -фракции и T_p соответственно. При длительности процесса до 30 мин данные реакции имели интенсивный характер, вследствие которых и наблюдался резкий рост α_2 -фракции, при увеличении времени ТО от 30 до 90 мин

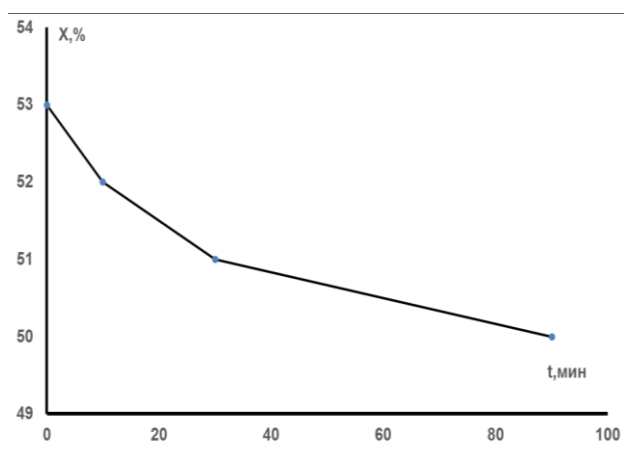


Рис. 4. Выход летучих веществ продуктов низкотемпературного ТО для ЭП категории В в зависимости от продолжительности процесса

300 °С, длительность 10 мин — получены пеки ВТО-1 и ВТО-2, которые по своей T_p (94 и 93 °С) соответствуют электродным пекам В1 по ГОСТ 10200-2017. Данные о техническом анализе и фракционном составе исходного и полученных пеков сведены в таблицу.

Температура размягчения полученных пеков
в зависимости от параметров низкотемпературного ТО

№ п/п	Пек	T_p , °С	X, %	γ , %	β , %	α , %	α_1 , %
1	Пек В	91	53	28,7	37,0	34,3	7,5
2	ВТО-1	94	52,4	24,4	39,5	35,1	7,5
3	ВТО-2	93	52,0	24,5	40,4	36,1	7,1

Полученные пеки по всем своим характеристикам, согласно ГОСТ 10200-2017, соответствуют электродным пекам категории В1. Суммарное содержание $\beta + \alpha_2$ -фракций, определяющих вяжущие свойства пеков, увеличивается для ВТО-1 (67,1 %) и ВТО-2 (69,4 %) по сравнению с исходным пеком В (63,8 %). Данный факт определяет перспективу получения ЭП более высокой категории методом низкотемпературного ТО.

Обсуждение и заключение

Из полученных результатов следует, что при увеличении времени низкотемпературного ТО до 30 мин наблюдается повышение содержания α -фракции с 34,3 до 37 % и рост T_p с 91 до 101 °С. Содержание α_1 -фракции при увеличении времени низкотемпературного ТО остаётся постоянным по сравнению с исходным пеком, что связано с невозможностью разрушения С–С-связей и запуском химических реакций, приводящих к росту α_1 -фракции [8]. Повышение T_p до 101 °С преимущественно связано с увеличением α_2 -фракции за счёт реакций преобразования γ -фракции пека в газовой фазе при низкотемпературном ТО [7–9]. Реакции преобразования γ -фракции в α_2 -фракцию проходили с уменьшением содержания γ -фракции до критического значения $\gamma_{кр}$ — 23 %, которое оставалось постоянным при увеличении времени низкотемпературного ТО от 30 до 90 мин. Рост T_p до 107 °С на данном временном интервале был, предположительно, связан преимущественно с отделением от пека лёгких компонентов, о чём свидетельствует снижение выхода летучих веществ (рис. 4) и значения выхода продукта до 92 %.

интенсивность данного типа реакции замедлялась. Содержание α_1 -фракции для всех продуктов ТО составляло порядка 7,5 % и было неизменным по сравнению с исходным пеком.

Необходимо также рассмотреть влияние низкотемпературного ТО электродного пека В на выход летучих веществ. Из рис. 4 видно, что в процессе низкотемпературного ТО за 90 мин выход летучих веществ снижается с 53 до 50 %, что сопоставимо с результатами, полученными в работе [13].

Оценка продуктов низкотемпературного ТО для ЭП категории В для использования их в качестве связующего

При низкотемпературном ТО для ЭП категории В в двух режимах: 1) до температуры 275 °С, длительность 20 мин, 2) до температуры

Выводы

1. Определена взаимосвязь между выходом летучих веществ продуктов низкотемпературного термоокисления электродного пека В и фракционным составом в зависимости от времени процесса.
2. Рост α -фракции при низкотемпературном термоокислении электродного пека В происходил по причине увеличения α_2 -фракции за счёт реакций преобразования γ -фракции в газовой фазе до критического значения γ — 23 %.
3. Температура размягчения увеличивалась с ростом содержания α_2 -фракций в продуктах низкотемпературного термоокисления.
4. Низкотемпературное термоокисление повышает содержание β - и α_2 -фракций, что даёт перспективу его применения для увеличения качества связующего.

Список источников

1. Способ получения пека — связующего для электродных материалов: пат. 2119522 Рос. Федерация. № 2012152574/05; заявл. 04.03.96; опубл. 27.09.98. 10 с.
2. Изучение влияния отдельных технологических факторов на процесс термоокислительной обработки среднетемпературного пека / Ф. Ф. Чешко [и др.] // Углекислотный журнал. 2018. № 6. С. 7–14.
3. Пути управления процессом термоокислительной обработки каменноугольного пека / Г. Д. Харлампович [и др.] // Кокс и химия. 1982. № 5. С. 33–36.
4. Карпин Г. М., Кондратов В. К. Об управлении качеством электродного пека из каменноугольной смолы методом комплексообразования-поликонденсации // Кокс и химия. 2007. № 9. С. 32–35.
5. Способ получения электродного пека: а. с. 1735343 СССР. № 4808073; заявл. 25.01.1990; публ. 23.05.1992. Бюл. 19. 4 с.
6. Способ получения наноструктурированного каменноугольного пека: пат. 2657505 Рос. Федерация. № 2017127202; заявл. 07.28.17.; опубл. 14.06.18. Бюл. № 17. 9 с.
7. Сидоров О. Ф. О выборе технологии производства электродного пека // Кокс и химия. 2004. № 12. С. 24–34.
8. Сидоров О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Ч. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека // Кокс и химия. 2002. № 9. С. 35–43.
9. 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.
10. Перспективы получения инновационных продуктов из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» / А. П. Козлов [и др.] // Кокс и химия. 2020. № 7. С. 35–41.
11. О некоторых особенностях низкотемпературной обработки каменноугольных пеков / Ф. Ф. Чешко [и др.] // Кокс и химия. 2014. № 6. С. 34–38.
12. Влияние свойств каменноугольной смолы на основные характеристики каменноугольного пека, получаемого по двухстадийной схеме с использованием термоокисления воздухом / Е. И. Андрейков [и др.] // Кокс и химия. 2023. № 1. С. 38–44.
13. Чистяков А. Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека // Кокс и химия. 1978. № 11. С. 38–40.
14. Сидоров О. Ф. Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения // Кокс и химия. 2006. № 6. С. 36–39.
15. Сухорукова Б. А., Харлампович Г. Д., Слышкина Т. В. О возможности снижения содержания 3,4-бензпирена в каменноугольных пеках // Кокс и химия. 1984. № 7. С. 36–37.
16. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography / A. Domínguez [et al.] // J. Chromatography A. 2004. Vol. 1026, No. 1–2. P. 231–238.
17. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев [и др.] // Кокс и химия. 2023. № 7. С. 14–18.

References

1. Andrejkov E. I., Anikin G. Ya., Grabovskij A. E., Dmitrieva N. S., Egorov V. N., Karpin G. M., Mochalov V. V., Slepova V. M., Tverskov A. A., Tesalovskaya T. M. *Sposob polucheniya peka-svyazuyushchego dlya elektrodnykh materialov. Patent 2119522 Rossijskaya Federaciya. No. 2012152574/05* [A method for producing a pitch binder for electrode materials. Patent 2119522, Russian Federation, No. 2012152574/05], zayavl. 04.03.96, opubl. 27.09.1998, 10 p.
2. Cheshko F. F., Kleshnya G. G., Pityulin I. N., Pakter M. K. Izuchenie vliyaniya ot del'nykh tekhnologicheskikh faktorov na process termookislitel'noj obrabotki srednetemperaturnogo peka [The study of the influence of individual technological factors on the process of thermal oxidative treatment of medium-temperature pitch]. *Ugol'khimicheskiy zhurnal* [Coal Chemical Journal], 2018. No. 6, pp. 7–14. (In Russ.).
3. Kharlampovich G. D., Bondarenko A. et al. Puti upravleniya processom termookislitel'noj obrabotki kamennougol'nogo peka [Ways to control the process of thermal oxidation treatment of coal tar]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1982, No. 5, pp. 33–36. (In Russ.).
4. Karpin G. M., Kondratov V. K. Ob upravlenii kachestvom elektrodного peka iz kamennougol'noj smoly metodom kompleksobrazovaniya-polikondensatsii [On quality management of electrode pitch from coal tar by the method of complexation-polycondensation]. *Koks i himiya* [Coke and Chemistry], 2007, No. 9, pp. 32–35. (In Russ.).
5. Cheshko F. F., Shustikov V. I., Pityulin I. N., Androsova E. V., Chernyak P. E., Smirnova T. L. *Sposob polucheniya elektrodного peka. Avtorskoe svidetel'stvo 1735343 SU, No. 4808073* [A method for producing electrode pitch. Copyright certificate 1735343 SU, No. 4808073], zayavl. 25.01.1990, publ. 23.05.1992, Byul. 19, 4 p.
6. Starichenko N. S. *Sposob polucheniya nanostrukturirovannogo kamennougol'nogo peka. Patent 2657505 Rossijskaya Federaciya. No. 2017127202* [Method of obtaining nanostructured coal pitch. Patent 2657505 Russian Federation, No. 2017127202], zayavl. 07.28.17, opubl. 06.14.18, Byul. 17, 9 p.
7. Sidorov O. F. O vybere tekhnologii proizvodstva elektrodного peka [On the choice of technology for the production of electrode pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2004, No. 12, pp. 24–34. (In Russ.).
8. Sidorov O. F. Sovremennye predstavleniya o processe termookisleniya kamennougol'nykh pekov. Ch. 1. Mekhanizm vzaimodeystviya kisloroda s uglevodorodami peka [Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. Part 1. The mechanism of interaction of oxygen with pitch hydrocarbons]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2002, No. 9, pp. 35–43. (In Russ.).
9. Sidorov O. F. Sovremennye predstavleniya o processe termookisleniya kamennougol'nykh pekov. Ch. 3. Vliyanie uslovij okisleniya na harakter termohimicheskikh prevrashchenij i strukturu peka [Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. Part 3. Influence of oxidation conditions on the nature of thermochemical transformations and the structure of pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2004, No. 6, pp. 24–30. (In Russ.).
10. Kozlov A. P., Cherkasova T. G., Frolov S. V., Subbotin S. P., Solodov V. S. Perspektivy polucheniya innovatsionnykh produktov iz kamennougol'noj smoly PAO “Koks” [Prospects for obtaining innovative products from coal tar of PJSC “Coke”]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2020, No. 7, pp. 35–41. (In Russ.).
11. Cheshko F. F., Skripchenko N. P., Bannikov L. P., Karchakova V. V., Prokhach E. E. O nekotorykh osobennostyakh nizkopirolizovannykh kamennougol'nykh smol [On some features of low-pyrolyzed coal tar]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2014, No. 6, pp. 34–38. (In Russ.).
12. Andreikov E. I., Krasikova A. P., Dikovinkina Yu. A., Tsaur A. G. Vliyanie svoystv kamennougol'noj smoly na osnovnye harakteristiki kamennougol'nogo peka, poluchaemogo po dvuhstadijnoj skheme s ispol'zovaniem termookisleniya vozduhom [Influence of the properties of coal tar on the main characteristics of coal pitch obtained by a two-stage scheme using thermal oxidation with air]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2023, No. 1, pp. 38–44. (In Russ.).
13. Chistyakov A. N. Kinetika termicheskogo i termookislitel'nogo prevrashcheniya kamennougol'nogo peka [Kinetics of thermal and thermo-oxidative transformation of coal pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1978, No. 11, pp. 38–40. (In Russ.).

14. Sidorov O. F. Kancerogennaya aktivnost' kamennougol'nyh pekov v zavisimosti ot tekhnologii ih polucheniya [Carcinogenic activity of coal pitches depending on their production technology]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2006, No. 6, pp. 36–39. (In Russ.).
15. Sukhorukova B. A., Kharlampovich G. D., Slyshkina T. V. O vozmozhnosti snizheniya sodержaniya 3,4-benzpirena v kamennougol'nyh pekah [On the possibility of reducing the content of 3,4-benzpyrene in coal pitches]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1984, No. 7, pp. 36–37. (In Russ.).
16. Dominguez A., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Blanco C. G., Menéndez R. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004. Vol. 1026, No. 1–2, pp. 231–238.
17. Kovalev R. Yu., Gavriluk O. M., Nikitin A. P., Ismagilov Z. R. Issledovanie termooksilitel'noj obrabotki elektrodnogo kamennougol'nogo peka [Investigation of thermooxydation treatment of electrode coal pitch]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2023, No. 7, pp. 14–18. (In Russ.).

Информация об авторах

Р. Ю. Ковалев — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник;

А. П. Никитин — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

R. Yu. Kovalev — PhD (Physics and Mathematics), Researcher;

A. P. Nikitin — PhD (Physics and Mathematics), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 04.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 04.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.