

УДК 662.749.33

ВЫДЕЛЕНИЕ α -ФРАКЦИИ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПЕКОВ

Ковалев Р.Ю., к.ф.-м.н., н.с.

Научный руководитель: Никитин А.П., к.ф.-м.н., с.н.с.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН
г.Кемерово

Введение. Каменноугольный пек- продукт переработки каменноугольной смолы, путем ее разгонки при $T > 360^\circ\text{C}$. В наше время имеет широкое применение пек в качестве связующего при производстве электродных изделий (электродный пек) [1] и получении игольчатых коксов [2]. Каменноугольный пек может применяться для получения изотропных углеродных волокон, путем карбонизации каменноугольного пека и бромированного технического метилнафталина [3]. Путем модификации эпоксидной смолы пек (использовался пек с $T_p = 82^\circ\text{C}$, $\alpha = 6,58\%$ и $\alpha_1 = 20,2\%$) получали продукты карбонизации, авторы установили, что по мере увеличения содержания каменноугольного пека от 0 до 40 % продукт менялся от неупорядоченного аморфного углерода до упорядоченного графитового углерода, после графитизации при 3000°C в течение 30 мин [4]. Фракция α_2 - и β -фракция каменноугольного пека, гидрировались тетрагидронафталином, а затем смешивались с γ -фракцией пека с получением модифицированных пек, из которых получались после низкотемпературной карбонизации мезофазные пеки [5]. Получение связующего для леточных масс, путем смешения высокотемпературного пека и меризолового масла [6]. Получение изотропных углеродных волокон из изотропного каменноугольного пека, произведенного путем вакуумной перегонки каменноугольной смолы, с дальнейшим формованием волокна из пека, стабилизацией на воздухе и карбонизацией [7].

Согласно [8-9], каменноугольный пек, представляет из себя коллоидную систему, дисперсная фаза (мицеллы) –нерастворимая в толуоле α -фракция, а дисперсионная представлена β и γ -фракцией. Для исследования свойств пека требуется исследование свойств отдельных фракций, что и определяет актуальность данной работы.

Для выделения α -фракции пека, экстрагированного из углей, использовали бензол [10], для выделения α -фракции каменноугольного пека использовался толуол [11].

Цель работы: Выделение α -фракции двух среднетемпературных каменноугольных пек и определение зольности и содержания летучих веществ для выделенной фракции.

Описание материалов и установки. В качестве образцов были выбраны промышленные пеки категории Б (АО Алтай-Кокс, г Заринск) и категории Б1 (АО Евраз 3СМК, г Новокузнецк). Данные пеков представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики среднетемпературных электродных пеков.

Название	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$\beta, \%$	$\gamma, \%$	$X, \%$	Зольность, %
пек Б	71,5	25,8	36,4	37,8	61,1	0,2
пек Б1	76,5	33,3	37	29,4	53,1	0,13

Температура размягчения T_p измерялась, методом «Кольцо и Стержень» (ГОСТ 9950-2020), содержание α -фракции согласно ГОСТ 7847. Содержание γ -фракции, определяли методом кипячения в изооктане по аналогии с ГОСТ 7847. Содержание β -фракции, определяли по формуле $\beta = (1 - \alpha - \gamma) \cdot 100\%$. Выход летучих веществ X определяли по ГОСТ Р 70547-2022, зольность определяли по ГОСТ 7846-73.

Для отделения α -фракции каменноугольных пеков, использовалась следующая установка (рис.1).

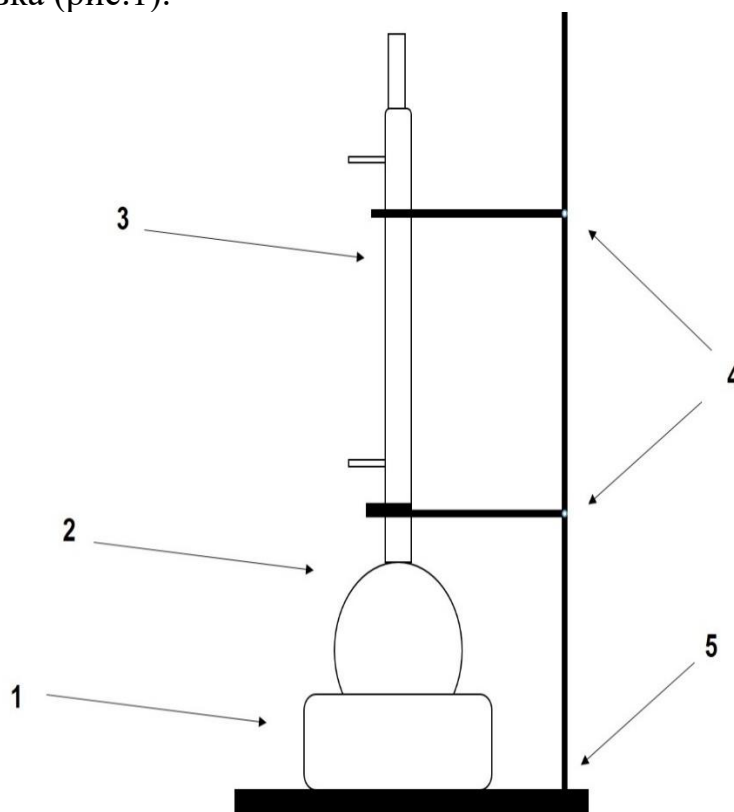


Рис.1 Схема кипячения пека в толуоле с последующим разделением на фракции.

1-колбонагреватель; 2 -стеклянная колба; 3-обратный холодильник; 4-лапки-держатели; 5-штатив лабораторный.

Схема установки, состоит из колбонагревателя 1, круглодонной колбы 2 (объем 1 л.) и присоединенному к горлу колбы, обратному холодильнику 3, для устойчивого положения колбы и холодильника использовался штатив 5 с присоединенными к нему лапками -держателями 4.

Выделение α -фракции среднетемпературных каменноугольных электродных пеков.

Для пека категории Б, к навеске массой 80 г, помещенной в круглодонную колбу, добавлялся толуол объемом 1 л. После размешивания смеси пека и толуола, проводили кипячение при температуре кипения толуола в течение 7 часов на установке (рис.1). После истечения 7-и часов, смесь фильтровалась, через промытые в толуоле и предварительно взвешенные бумажные фильтры в количестве 8 шт. Фильтры находились в керамической воронке, которая присоединялась к горлу колбы Бунзена. В виде осадка α -фракция пека оставалась на фильтрах, растворимые в толуоле γ и β -фракции проходили через фильтры в объем колбы Бунзена. После фильтрации, оставшаяся на фильтрах α -фракция промывалась кипящим толуолом для отделения α -фракции на фильтрах от следов β и γ -фракций, промывка шла до появления прозрачных капель через фильтры. После промывки, фильтры с α -фракцией сушились при температуре 120°C в течение 1 часа в сушильном шкафу. После сушки фильтры взвешивались, прирост массы в фильтрах по отношению массы до фильтрования считался как масса выделенной α -фракции. В таблице 2 представлены результаты по выходам α -фракций пеков. Для пека категории Б1 к навеске, помещенной в круглодонную колбу, добавлялся толуол объемным соотношением 4 г:50 мл. Длительность кипячения 2 часа, фильтрация и промывка проходили так же, как и для пека категории Б.

Таблица 2. Выход α -фракции из пека, по разработанным методам.

№	Пек	Выход α -фракции, %
1	Б	21,8
2	Б1	27,8

Значение выхода α -фракции, сопоставимо со значением содержания α -фракции измеренного согласно ГОСТ 7847 (таблица 1). Процент потерь составлял величину -5%. Для выделенных α -фракций пеков определяли выход летучих веществ Х (ГОСТ Р 70547-2022) и зольность (ГОСТ 7846-73). Данные технического анализа α -фракций представлены в таблице 3.

Таблица 3. Технический анализ выделенных α -фракций.

Название	Х, %	Зольность, %
α (Б)	22,2	0,32
α (Б1)	21	0,29

Определены выходы летучих для выделенных α -фракций среднетемпературных электродных пеков. В перерасчете на пек, можно прийти к выводу, что α -

фракция дает вклад для выхода летучих веществ 6-7%. Остальной вклад для выхода летучих веществ X дают β и γ -фракции пеков. Также из таблицы 3, можно прийти к выводу, что значительный вклад в зольность пека дает α -фракция.

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

Список литературы

1. 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.
2. Gao L., Wang Y., Zhao Y., Yang J., et all. The effect of n-heptane soluble content on the composition and structure of coal tar pitch and the preparation of needle coke// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.2023.V. 175. P.106201
3. Tian Y., Liu J., Zhu H., Yuan G., Cong Y., Li B., Guo J., et all. Co-carbonization of coal tar pitch and brominated industrial methylnaphthalene for the production of isotropic pitch-based carbon fibers with enhanced tensile strength// Fuel Processing Technology.2024. V. 255. P.108058
4. Yang J. P., Li T. H., Li H., Dang A. L., Yuan L., et all. Effect of coal tar pitch modification on the structure and char yield of pyrolysis epoxy resin carbons// Diamond and Related Materials.2023. V. 137. P.110099.
5. Qi M., Huang S., Nurlanbek B., Teng T., et all. Hydrogenation behaviors and structural variations of subfraction of coal tar pitch and preparation of mesophases with well-developed optical textures// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2024.V. 177. P.106377.
6. Cameron I.J.-P., Ramjee S., Garbers-Craig A.M. Comparative study between coal tar pitch and lower polycyclic aromatic hydrocarbon (ПАН) alternative binders for use in taphole clays// Open Ceramics. 2023.V.16. P.100470.
7. Rani S., Kumar P., Kumari K., Dhakate S.R. et all. Effect of carbonization conditions on microstructural properties of isotropic coal tar pitch-based general-purpose carbon fibers// Diamond and Related Materials.2023. V. 140, Part B, P. 110525.
8. Андросова Е.В., Крысин В.П., Черняк В.П. Пек каменноугольной смолы как коллоидная система//Химия твердого топлива. 1983. №2. С.48-51.
9. Makomaski G. Study on the structure of pitch-polymer compositions by fluorescence microscope // Colloid Polym Science. 2015.293,1. P. 297–301.
10. Chen C., Gao J-S., Yan Y-J., et all. Original preasphaltenes and asphaltenes in coals//Fuel Processing Technology.1998.V. 55, I.2. P. 143-151.
11. Созинов С. А., Лырщиков С. Ю., Малышева В. Ю. и др. Исследование молекулярной структуры гексан-нерастворимых асфальтенов каменноугольного пека // Химия в интересах устойчивого развития. 2019.Т. 27, № 6. С. 643-650.