

УДК 662.749.33:66.094.3

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВ СВЯЗУЮЩИХ МЕТОДОМ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА

Ковалев Р. Ю., к.ф.-м.н., н.с., Никитин А.П. к.ф.-м.н., с.н.с.
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН»
г.Кемерово

В качестве связующих в алюминиевой промышленности используют электродные пеки марок Б1 и В [1]. Перспективным направлением является применение пеков с повышенной температурой размягчения ($T_p = 110\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$) [2-5], а для получения доменных огнеупоров – высокотемпературных пеков с $T_p = 135\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5, 6]. Разработка технологии получения таких материалов из электродных пеков представляет значительный интерес. Эффективным методом является термоокисление. Согласно данным [7, 8], низкотемпературное термоокисление позволяет снизить содержание бенз[а]пирена, что делает этот способ наиболее предпочтительным с экологической и экономической точек зрения.

В качестве исходного сырья использовали промышленный электродный пек марки В с температурой размягчения $T_p = 91\text{ }^{\circ}\text{C}$. Низкотемпературное термоокисление проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1.

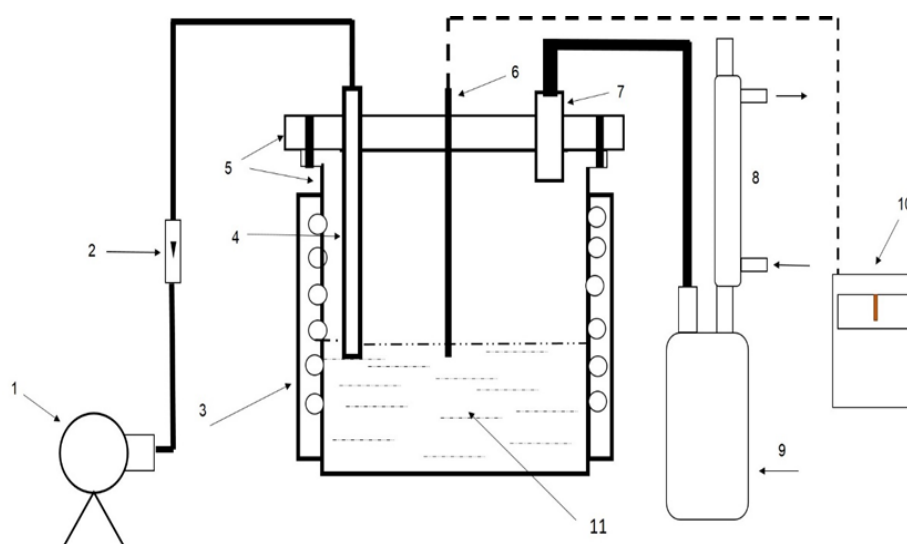


Рисунок 1 –Установка для термоокисления пек в течении длительного времени [9-10].

1-компрессор; 2-ротаметр; 3-электропечь; 4-цилиндрическая трубка для окисления; 5-корпус реактора с металлической крышкой; 6-углубление с термопарой для измерения температуры процесса; 7- штуцер для вывода

дистиллятов; 8-обратный холодильник; 9-сборник дистиллятов; 10-измеритель температуры (терморегулятор); 11-пек.

Навеску пека ($m_0 = 250$ г) помещали в цилиндрический реактор (рис. 1, элемент 5). Реактор устанавливали в электропечь (рис. 1, элемент 3). Температуру контролировали с помощью термопары (рис. 1, элемент 6), соединенной с терморегулятором. После достижения 260°C с помощью компрессора (рис. 1, элемент 1) начинали подачу воздуха со скоростью 40 л/ч через цилиндрическую трубку (рис. 1, элемент 4). Под действием потока воздуха из реактора выводились дистилляты, одновременно происходило окисление пека. Длительность процесса составляла 90 мин. По достижении 300°C нагрев прекращали, реактор извлекали из печи и охлаждали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный продукт обозначили «В_{НТО}».

Высокотемпературное термоокисление проводили на установке, показанной на рис.2.

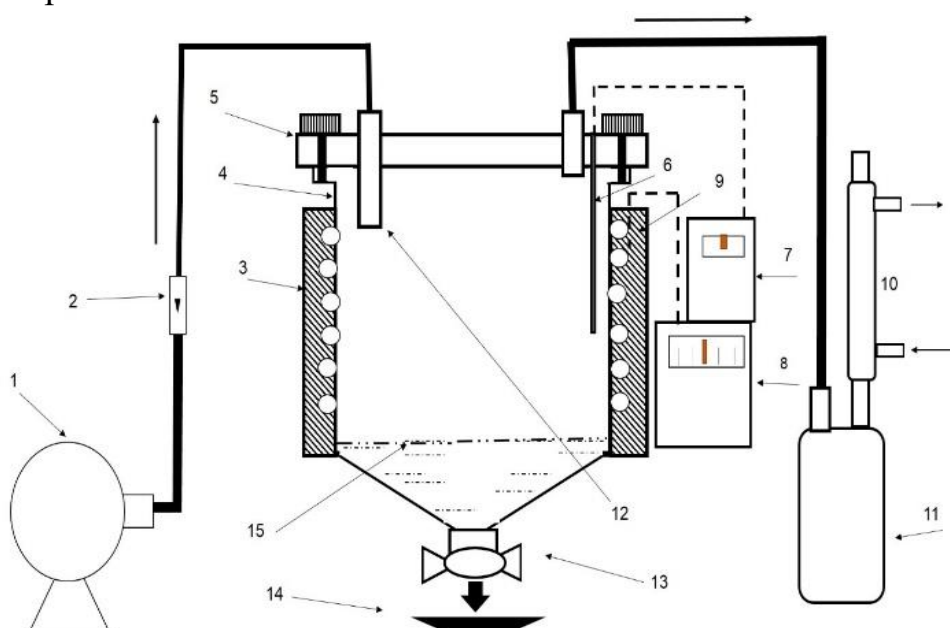


Рисунок 2. Схема установки термоокисления электродного пека [11].

1-компрессор; 2-ротаметр; 3-электронагрев; 4-корпус реактора; 5-крышка реактора; 6-термопара для измерения температуры в реакторе; 7-вторичный элемент; 8-терморегулятор; цилиндрическая трубка для окисления; 9-термопара нагрева; 10-холодильник; 11-сборник дистиллятов; 12- окислительная трубка (11 мм); 13-сливной вентиль; 14-противень; 15-пек.

Термоокисление проводили в реакторе (рис. 2, элемент 4) объемом 5,6 л. Воздух подавали с помощью компрессора (рис. 2, элемент 1), расход (80 л/ч) контролировали ротаметром (рис. 2, элемент 2). В эксперименте использовали

навески пека $m_0 = 100$ г. При достижении $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ воздух подавали в газовую фазу для интенсификации газофазных реакций и удаления летучих веществ. Длительность процесса составляла 110 мин, из которых 78 мин – при температуре выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученный продукт обозначили «В_{ВТО}»

Определяли выход пека $W = m/m_0 \cdot 100\%$, где m_0 – масса исходного пека, m – масса полученного продукта. Результаты экспериментов по термоокислению и анализа продуктов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Данные исходного пека и пека после термоокисления

№	Название	$T_p, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha, \%$	$\alpha_1, \%$	$\alpha_2, \%$	$V^r, \%$	$W, \%$	$K_{850}, \%$
1	пек марки В	91	34,3	7,5	26,8	53,0	–	48,0
2	В _{НТО}	112	41,5	7,5	34,0	49,6	93,7	57,5
3	В _{ВТО}	136	45,4	8,0	37,4	32,0	80,0	59,0

Низкотемпературное термоокисление не привело к росту α_1 -фракции (нерастворимой в хинолине), что согласуется с ранее полученными данными [12]. При этом наблюдалось увеличение содержания вязущей α_2 -фракции с 26,8 до 34,0 %, снижение выхода летучих веществ (V^r) на 3,4 % и повышение коксуемости (K_{850}) на 9,5 %. Прирост α_2 -фракции связан с протеканием газофазных реакций по схеме $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [12, 13]. Полученный результат позволяет рассматривать низкотемпературное термоокисление как эффективный способ улучшения свойств связующего пека.

Высокотемпературное термоокисление также сопровождалось преимущественно газофазными реакциями: прирост вязущей α_2 -фракции составил 10,6 %, тогда как увеличение α_1 -фракции не превысило 0,5 %. Выход летучих веществ снизился на 21 %, что объясняется как их активным удалением из реактора, так и дополнительным протеканием газофазных реакций конденсации. Повышение коксуемости (K_{850}) коррелирует с ростом суммарного содержания α -фракции, что согласуется с результатами работы [14].

Из представленной работы можно сделать несколько выводов:

1. Низкотемпературное термоокисление электродного пека марки В позволяет получить связующий пек с повышенной температурой размягчения ($112\text{ }^{\circ}\text{C}$), увеличенным содержанием вязущей α_2 -фракции (на 7,2 %) и более высокой коксуемостью (на 9,5 %), без существенного роста α_1 -фракции.

2. Высокотемпературное термоокисление с подачей воздуха в газовую фазу обеспечивает получение высокотемпературного пека ($T_p = 136\text{ }^{\circ}\text{C}$) с минимальным приростом α_1 -фракции (0,5 %), что важно для сохранения технологических свойств связующего.

3. Предложенные режимы термоокисления могут быть использованы для получения связующих пеков с заданными физико-химическими свойствами без накопления нежелательной α_1 -фракции

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ
СО РАН (проект № 126031018542-3).*

Список литературы:

1. Уткин, Ю.А. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов / Ю. А. Уткин, Э. А. Янко, Э. Я. Соловейчик, В. М. Страхов. // Кокс и химия. – 2012. – № 9. – С. 17-21.
2. Янко, Э.Я. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках/ Э. Я. Янко. // Цветные металлы. – 1981. – № 12. – С. 73-76.
3. Ицков, М.Л. Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы/ М.Л. Ицков, Р.В. Свобода, В.И. Фролов. // Цветные металлы. – 1983. – № 12. – С.33-35.
4. Ицков, М.Л. О влиянии альфа-фракции каменноугольного пека на эксплуатационные характеристики анодной массы/ М.Л. Ицков, Н.П. Дыблина, В.И. Денисенко, А.А. Вегнер, Е.И. Сергин. // Цветные металлы. – 1986. – № 8. – С.51-54.
5. Базегский, А. Е. Исследование процесса термического растворения угля с целью получения связующего для огнеупорных масс. Сообщение 1. Получение связующего / А. Е. Базегский, М. Б. Школлер // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59, № 8. – С. 517-522.
6. Школлер, М.Б. Разработка способа получения специальных связующих/М.Б. Школлер, М.А. Киселева, А.Е. Базегский, Н.А. Зоткина, Е.А. Прокопивиц// Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования: Сборник материалов I Всероссийской научно-технической конференции, Заринск, 28 ноября – 1 декабря 2004 г. – Барнаул: Издательство «АДП», 2005. – С. 94-102.
7. Bermejo, J. Monitoring the synthesis of new pitches from coal tar and its fractions by chromatography and related techniques/ J. Bermejo, A. Lfernández, V.Prada, M.Granda, R.Menéndez. //Journal of Chromatography. – 1999– Volume 849, Issue 2. – P. 507-519.
8. Сухорукова, Е. А. О возможности снижения содержания 3,4-бензпирена в каменноугольных пеках / Е. А. Сухорукова, Г. Д. Харлампович, Т. В. Слышкина. // Кокс и химия. – 1984. – № 7. – С. 36-38.
9. Ковалев, Р. Ю. Влияние термоокисления электродного пека на изменения его состава и свойств / Р. Ю. Ковалев. // От химии к технологии шаг за шагом. – 2025. – Т. 6, № 1. – С. 55-64.
10. Ковалев, Р. Ю. Установка по получению высокотемпературного пека / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин. // 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. 396-398.

11. Ковалев, Р. Ю. Исследование продуктов термоокислительной обработки каменноугольного электродного пека в реакторе с большим газовым пространством / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин // Кокс и химия. – 2025. – № 1. – С. 19-24.
12. Ковалев, Р. Ю. Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин. // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2024. – Т. 15, № 1. – С. 221-227.
13. Sidorov, O. F. Process of thermal oxidation of coal tar pitches / O. F. Sidorov. // Кокс и химия. – 2002. – No. 9. – P. 35-43.
14. Ковалев, Р. Ю. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – Т. 32, № 6. – С. 839-844.