

УДК 662.749.33

Ковалев Родион Юрьевич, н.с., к.ф.-м.н.,
(ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО
РАН», г. Кемерово)

Никитин Андрей Павлович, н.с., к.ф.-м.н.
(ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО
РАН», г. Кемерово)

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА НА
ВЫХОД ПЕКОВОГО ПОЛУКОКСА**

Аннотация: В данной работе установлено влияние термоокисления электродного пека категории В, на выход продукта низкотемпературной карбонизации (600 °С). Полученные ранее методом термоокисления электродного пека категории В высокотемпературные пеки и высокоплавкий пек карбонизировали путем нагревания до 600 °С и выдержке при данной температуре в течение 1 часа. Показано, что термоокисление увеличивает выход полукокса. Также термоокисление пека, снижает выход летучих веществ для пекового полукокса.

Введение. Пековый полукокс, может иметь широкое применение в получении углеродных материалов, для машиностроения, атомной энергетики и авиастроения.

В работе [1], пековые полукоксы получали нагревом пеков до 500 °С в атмосфере аргона и выдержке при данной температуре в течение 1 часа. В работе [2], каменноугольный пек с полиэтиленгликолем и добавлением п-толуолсульфокислоты, с дальнейшей термической обработкой при $T = 800$ °С получали пековый полукокс. В работе [3] полукоксы получали термообработкой пеков при температуре $T = 470$ °С в течение 4 часов.

В данной работе, дана оценка выходов пековых полукокс для пеков с различной температурой размягчения T_p . Полукоксование проводили путем низкотемпературной карбонизацией электродного пека категории В и полученных ранее в работах [4-6], продуктов термоокисления (ТО) электродного пека В, в виде высокотемпературных пеков (ВТП) и высокоплавкого пека (ВПП).

Цель работы: Установить влияние термоокисления электродного пека на выход пекового полукокса.

Материалы и методы. В качестве исходного материала использовался электродный пек категории В, с $T_p = 91$ °С, выход летучих веществ $X = 53$ % (полученный на АО Алтай-Кокс). ВТП-1, с $T_p = 148$ °С, $X = 42,6$ % (полученный в работе [4] путем ТО при $T = 260-360$ °С, $v = 80$ л/час, $t = 3$ ч.). ВТП-2, с $T_p = 150$ °С, $X = 36$ % (полученный в работе [5] путем ТО при $T = 260-360$ °С, $v = 100$ л/час, $t = 35$ мин.) и ВПП с $T_p = 202$ °С, $X = 33$ % (полученный в работе [6] путем многоступенчатой термообработкой

электродного пека категории В: 1-ТО при $T = 260-320^{\circ}\text{C}$, $v = 100$ л/час, $t = 32$ мин.; 2-нагрев от 320 до 400°C в течение 43 мин.; 3-выдержка при $T = 400^{\circ}\text{C}$ в течение 40 мин.; 4- дополнительное ТО при $T = 400 - 430^{\circ}\text{C}$, $t = 50$ мин.; $v = 40$ л/ч).

Пековые полукоксы получали путем низкотемпературной карбонизацией измельченных пеков, помещенных в керамические тигли с притертой крышкой. Пеки карбонизировали путем нагрева до 600°C , и выдерживались при данной температуре в течение 1 часа. Определяли выход полукокса K_{sc} , как процентное отношение массы полученного полукокса к массе пека. Для полученных полукоксов, определили выход летучих веществ $V^{(daf)}$ (ГОСТ Р 55660-2013). Полученные полукоксы обозначались как ПК(П), где П-название образца пека из которого получали полукокс.

Результаты. В таблице представлены данные о значении выходов полукоксов, и о выходе летучих веществ $V^{(daf)}$.

№	Название	$K_{sc}, \%$	$V^{(daf)}, \%$
1	ПК(В)	58,0	7,2
2	ПК(ВТП-1)	79,9	2,5
3	ПК(ВТП-2)	75,4	5,9
4	ПК(ВПП)	85,0	3,4

Из таблицы видно, что значение K_{sc} увеличивается для пеков, полученных методом ТО электродного пека категории В. Это может быть связано с тем, что при ТО выше 300°C , происходят реакции, приводящие к росту α и α_1 -фракций [7-8]. Увеличение α и α_1 -фракции приводит к численному увеличению значения K_{sc} . Для ПК(ВПП) ТО и термообработка электродного пека В в сочетании с ТО при $T > 400^{\circ}\text{C}$, приводило к увеличению K_{sc} до 85 %, и уменьшением выхода летучих веществ $V^{(daf)} = 3,4$ %. Для ПК(ВТП-1) ТО электродного пека В, в течение 3-х часов, приводило к увеличению K_{sc} до 79 % и уменьшению выхода летучих веществ до 2,5 %. Для ПК(ВТП-2) ТО электродного пека В, в течение 35 мин, приводило к увеличению K_{sc} до 75,4 % и незначительному уменьшению выхода летучих веществ до 5,9 %

Закключение. Установлено, что термоокисление электродного пека В, существенно увеличивает выход пекового полукокса. Высокоплавкий пек с $T_p = 202^{\circ}\text{C}$, имел выход полукокса -85 %. Установлено, что увеличение длительности термоокисления уменьшает выход летучих веществ для пекового полукокса.

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

Список литературы

1. Lü X.-J., Xu J., Li J., Lai Y.-Q., Liu Y.-X. Thermal-Treated Pitches as Binders for TiB_2/C Composite Cathodes // Metallurgical and Materials Transactions. — 2012.—V. 43.— P. 219–227.

2. Xie X.-l., Zhao C.-x., Zhang H.-p., Cao Q. The effect of coal-tar pitch modification with polyethylene glycol on its properties and the semi-coke structure derived from it// Carbon.— 2014.—V.76.— P. 473.
3. Kumar R., Jain H., Chaudhary A., Kumari S., Mondal D.P., Srivastava A.K. Thermal conductivity and fire-retardant response in graphite foam made from coal tar pitch derived semi coke. Composites Part B: Engineering .—2019.— 172.— P. 121–130.
4. Гаврилюк, О. М. Отработка технологии получения высокотемпературного пека / О. М. Гаврилюк, Р. Ю. Ковалев, З. Р. Исмагилов // ХимРеактор-25 : Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам, Тюмень, 08–13 октября 2023 года. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 306-307.
5. Ковалев, Р. Ю. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 356-357.
6. Ковалев, Р.Ю. Термообработка электродного пека // Р.Ю. Ковалев, Т.М. Наймушина // Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума.—Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024. —С. 92—94.
7. 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
8. 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.