

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)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА

Аннотация: В данной работе приведены результаты экспериментов по термоокислению электродного пека категории В. Проведен анализ полученных продуктов термоокисления с литературными данными с учетом идентичности условий протекания эксперимента. Приведены результаты по изменению температуры размягчения, фракционного и элементного составов.

Введение. Каменноугольный пек - продукт разделения каменноугольной смолы на фракции: легкая фракция до 170°C; фенольная фракция -170-210°C; нафталиновая фракция 210-230°C; поглотительная фракция 230-260°C; антраценовая фракция 260-360°C; пек $T > 360^{\circ}\text{C}$. Основное применение каменноугольного пека-связующее для производства электродов [1]. Также пеки могут применяться для получения новых материалов таких как: компоненты в производстве жидкостей гидроразрыва пласта [2]; изготовления сверхлегкого сетчатого пеноуглера с использованием пека из каменноугольной смолы и бамбуковых листьев [3]; допироанный азотом каменноугольный пек, для суперконденсаторов [4]; углеродные квантовые точки регулируемого размера синтезированы из каменноугольного пека гидротермальным методом с использованием NaOH [5]; каменноугольный пек и расплав соли для изготовления высокоэффективных электродов электрохимического хранения ионов натрия [6]; синтез графена на основе каменноугольного пека методом высокоеффективного Флэш-Джоулевого нагрева (FJH) [7].

Ранее была изучена модификация мягкого пека гексахлорбензолом с дальнейшей термообработкой до 300°C, с получением полноценного электродного пека [8], а также повышение температуры размягчения в электродных пеках при введении добавок углеродных наноматериалов [9]. Для усовершенствования характеристик пеков, как температура размягчения T_p , увеличение содержания α -фракции и выхода кокса, используется метод обработки воздухом пека во время термообработки (метод термоокисления).

Основное направление метода термоокисления (ТО) — получение высокотемпературного пека [10-12]. Также метод ТО позволяет получать электродные пеки из мягких пеков [13]. Существует возможность получения пека путем ТО каменноугольной смолы [14-15]. В работах [16-18], установлено, что при ТО ниже температуры 300 °C, происходит снижение содержания бенз[а]пирена в конечном продукте. Также согласно работам [19-21], установлено, что при ТО до 300°C происходят реакции в газовой фазе $\gamma \rightarrow \alpha_2$, и не происходят реакции в жидкой фазе приводящие к росту α_1 -фракции. Данный факт подтвержден экспериментально в работах [22-23].

Материалы и методики исследования. В данной работе проводится анализ продуктов низкотемпературного ТО электродного пека категории В (длительность $t = 90$ мин, скорость расхода воздуха $v = 40$ л/ч, максимальная температура процесса $T_{max} = 300^{\circ}\text{C}$). Процесс ТО проводили в реакторе объемом 5,6 л., воздух подавался к образцу через окислительный узел, состоящий из 6-ти трубок диаметром 3 мм каждая, в температурном интервале 260-300°C [14]. Будет проведен анализ продукта ТО полученного в работе [14] и продукта, полученного параллельно при таких же условиях на той же установке.

На рисунке 1 представлена схема установки ТО, включающая узел подачи воздуха (окислителя), состоящий из 6 трубок диаметром 3 мм.

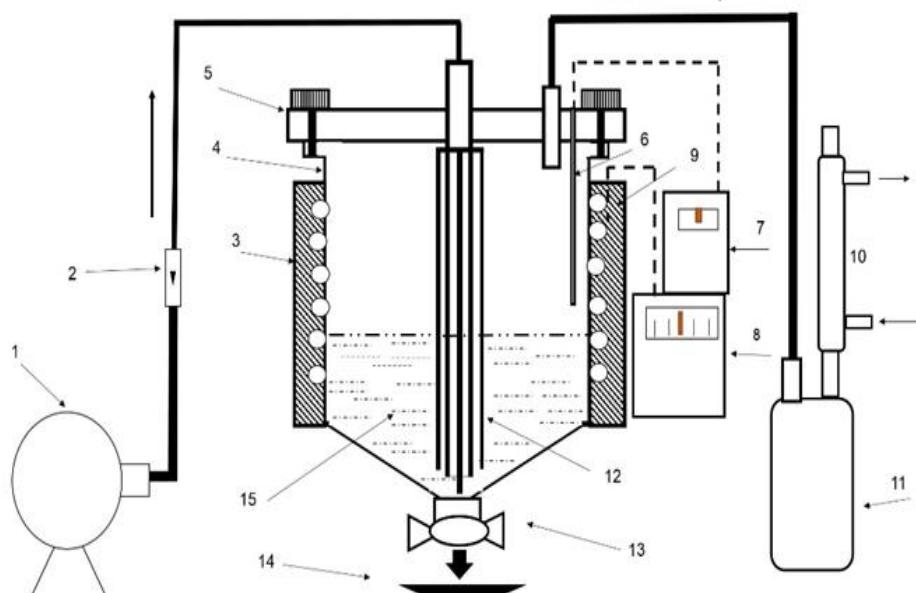


Рисунок 1. Схема установки ТО пеков

1—компрессор; 2- ротаметр; 3-встроенная электронагревательная система; 4-корпус реактора; 5- металлическая крышка реактора; 6- термопара для измерения температуры процесса; вторичный прибор для показания температуры в реакторе; 8- терморегулятор температуры нагрева; 9- термопара для регулирования температуры нагревателя; 10-обратный ходильник; 11- сборник дистиллятов; 12- узел подачи воздуха, состоящий из 6 трубок, диаметр каждой -3мм; 13- сливной вентиль; 14-металлическая тара; 15-пек [22].

Нагрев осуществляли с помощью нагревательной системы (3). Реактор (4) имеет цилиндрическую форму объемом 5,6 л, внутренней высотой 22 см. Навеску пека массой 100 г помещали в реактор. Реактор закрывали металлической крышкой (5), которая к корпусу крепилась винтами. Температуру в реакторе регулировали с помощью терморегулятора системы нагрева (8), температура в реакторе измерялась термопарой (6). При достижении температуры 260°C, в реактор подавали воздух с компрессора (1), скорость расхода воздуха устанавливали и контролировали с помощью ротаметра (2) Подачей воздуха через узел из 6 трубок обеспечивало перемешивание пека воздухом (12) с достижением однородной массы. Дистилляты и отработанные газы через отводную трубу попадали в приемник (11), охаждение которого осуществлялось с помощью холодильника (10). При достижении температуры 300 °C, компрессор и нагрев выключали. Полученный продукт сливали из реактора через вентиль (13) в металлическую тару (14).

Для продуктов ТО, определена температура размягчения T_p методом «Кольцо и стержень» согласно ГОСТ 9950 -2020. Установлено содержание α -фракции согласно ГОСТ 7847-2020, содержания α_1 -фракции методом центрифugирования согласно ГОСТ 10200-2017, выход летучих веществ X согласно ГОСТ Р 70547-2022. Зольность определялась согласно ГОСТ 7846-73. Содержание C^a, H^a, N^a+S^a+O^a –определялись аналитическими инструментальными методами анализа. Будут исследованы следующие пеки: пек П-1 полученный ТО в течение 90 мин., до 300°C; пек П-2, полученный при тех же условиях в работе [22].

Результаты. Нагрев пеков до 260°C, проводили со скоростью 10°C/мин., выход пека для П-1 W = 87,5 %, выход пека для П-2 W = 91 %, при одинаковой массе навески m = 100 г. Сравнительный анализ продуктов ТО представлены в таблице.

Таблица.

Анализ исходного пека и продуктов ТО

	T_p	$\alpha, \%$	$\alpha_1, \%$	C ^a , %	H ^a , %	N ^a +S ^a +O ^a , %	X, %
Пек В	91	34	7,5	94,7	3,4	1,9	53
П-1	105	36,1	7,5	89,3	4,1	5,6	50,9
П-2	107	37,5	7,5	90,1	4,5	4,4	50,0

Из таблицы видно, что ТО, электродного пека до 300°C приводит к росту T_p за счет роста α -фракции. Значение T_p для пека П-2 выше чем для пека П-1, связано с тем что значение α для пека П-2 выше чем для пека П-1. Также низкотемпературное ТО приводит к росту содержания N^a+S^a+O^a. Зольность для всех продуктов ТО была 0,15% аналогичная исходному пеку. Небольшая разница в значениях T_p и α , предположительно может являться следствием частичного забивания окислительных трубок сажей или пеком в процессе ТО, что и могло дать такие результаты для пека П-1.

Также расхождения в значениях T_p для пеков П-1 и П-2 считаются допустимыми как результаты двух параллельных измерений для одного образца согласно ГОСТ 9950 -2020 [24].

Заключение. Установка по термоокислению электродных пеков, позволяет получать продукты с повышенной T_p . При низкотемпературном термоокислении одного и того же пека при одинаковых условиях были получены продукты со схожими характеристиками. Расхождения в значениях T_p для пеков П-1 и П-2 считаются допустимыми согласно ГОСТ 9950 -2020. Из этого можно сделать вывод, что регулируя температуру ТО можно получить электродные пеки с заданными свойствами.

Работа выполнена на оборудовании Лаборатории термических превращений угля ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН. Выражаем благодарность за проведение элементного анализа пеков ведущему инженеру лаборатории Грабовой Н.А. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № № 1022041700072-4.

Список литературы

1. Малый, Е. И. Исследование эксплуатационных свойств электродных пеков / Е. И. Малый, М. С. Чемеринский, И. В. Голуб, А. А. Тимошенко // Кокс и химия. – 2020. – № 12. – С. 30-33.
2. Zhang, K. Ecofriendly utilization of oil-field fracturing flow-back fluid and coal pitch for preparing slurry: Experiments and extended DLVO study/ K. Zhang, Y. Hou, H. Cao, et all. // Journal of Petroleum Science and Engineering.— 2022.— V. 216.— P. 129881.
3. Yu, M. Fabrication of ultralight reticulated carbon foams for thermal insulation from raffinate pitch of low-temperature coal tar/ Yu M. Yu, Ao Xi. Ao, Qi. Chen // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. — 2022. —V. 163. — P. 105494.
4. Yang, Xi. Pore structure regulation of hierarchical porous carbon derived from coal tar pitch via pre-oxidation strategy for high-performance supercapacitor / X. Yang, Sh. Zhao, Zh. Zhang, et al.// Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Vol. 614. – P. 298-309.
5. Bai, Jin. Coal tar pitch derived nitrogen-doped carbon dots with adjustable particle size for photocatalytic hydrogen generation/ Jin. Bai, N. Xiao, Yu.Wang, et all. // Carbon.— 2021.— V. 174.— P. 750-756.
6. Wei, Sh. Recyclable molten-salt-assisted synthesis of N-doped porous carbon nanosheets from coal tar pitch for high performance sodium batteries/ Sh. Wei, Xi. Denga, Li Wei, et all // Chemical Engineering Jour-nal. —2022.— V. 455.— P.140540.
7. Huang, P. Effect of free radicals and electric field on preparation of coal pitch-derived graphene using flash Joule heating / P. Huang, R. Zhu, X. Zhang, W. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 450. – P. 137999.
8. Карпин, Г. М. Об управлении качеством электродного пека из каменноугольной смолы методом комплексообразования/поликонденсации / Г. М. Карпин, В. К. Кондратов // Кокс и химия. – 2007. – № 9. – С. 32-35.

9. Насибулин, А. В. Влияние способа введения наноструктурирующей добавки на свойства каменноугольного пека / А. В. Насибулин, А. В. Петров, Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 7(166). – С. 62-64.
10. 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.
11. Гаврилюк, О. М., Ковалев Р.Ю., Исмагилов З.Р. Отработка технологии получения высокотемпературного пека/ О. М. Гаврилюк, Р.Ю. Ковалев, З.Р. Исмагилов // ХимPeak-топ-25: Сборник тезисов XXV международной конференции по химическим реакторам. Тюмень, 08-13 октября 2023 г., Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023.—С. 306-307.
- 12 Петровых, А. П. Анализ и сравнение свойств термоокисленных и термопрепарированных пеков / А. П. Петровых, И. В. Москалев, Д. М. Кисельков и др. // Кокс и химия. – 2015. – № 1. – С. 26-33.
13. Андрейков, Е. И. Влияние свойств каменноугольной смолы на основные характеристики каменноугольного пека, получаемого по двухстадийной схеме с использованием термоокисления воздухом / Е. И. Андрейков, А. П. Красикова, Ю. А. Диковинкина, А. Г. Цаур // Кокс и химия. – 2023. – № 1. – С. 38-44.
14. Москалев, И. В. Влияние условий коксования промышленного высокотемпературного пека на микроструктуру получаемого кокса / И. В. Москалев, Д. М. Кисельков, А. Л. Абатуров // Кокс и химия.— 2020.— № 9. —С. 19-33.
15. Барнаков, Ч.Н. Получение пека из смеси каменноугольной смолы и резиновой крошки / Ч. Н. Барнаков, Г. П. Хохлова, О. М. Усов, Т. М. Наймушина // Кокс и химия. – 2018. – № 8. – С. 29-31.
16. Сидоров, О. Ф. Канцерогенная активность каменноугольных пеков в зависимости от технологии их получения // Кокс и химия.— 2006.— № 6.—С. 36-39.
17. Сухорукова, Б.А. О возможности снижения содержания 3,4-бензпирена в каменноугольных пеках/ Б.А. Сухорукова, Г.Д. Харлампович, Т.В. Слышикина // Кокс и химия.— 1984.— № 7.— С. 36-37.
18. Domínguez, A. Monitoring coal-tar pitch composition changes during air-blowing by gas chromatography / A. Domínguez, C. Blanco, R. Santamaría, et al. // Journal of Chromatography A. – 2004. – Vol. 1026, No. 1-2. – P. 231-238.
19. Сидоров, О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков.1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека// Кокс и химия.— 2002г. — №9. — с. 35-43.

20. 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.
21. Мочалов, В.В. Особенности структуры каменноугольных электродных пеков// Сырьевые материалы электродного производства. Сб. науч. тр. - М.: НИИграфит, 1986.— С. 5-19.
22. Ковалев, Р.Ю. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 7. – С. 14-18.
23. Ковалев, Р.Ю. Термоокислительная обработка электродных пеков/ Р.Ю. Ковалев, Т. М. Наймушина, О. М. Гаврилюк, А.П. Никитин // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 364-365.
24. ГОСТ 9950 -2020. Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения.— М: Стандартинформ, 2020. —С.15.