

*Научная статья*

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-83-90

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ И НАГРЕВА ЭЛЕКТРОДНЫХ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ НА ВЫХОД КАРБОНИЗАТА

Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; **Андрей Павлович Никитин**, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», 650991, Россия, Кемерово, Советский проспект, д. 18, Kovalevihm@yandex.ru

Ключевые слова:

электродный пек,
высокоплавкий пек,
термоокисление, выход
летучих веществ, выход
карbonизата

Аннотация. В данной работе показаны результаты по влиянию термической обработки электродного пека категории Б (АО Евраз ЗСМК) на выход карбонизата. Установлено влияние добавок продуктов термоокисления электродного пека категории В (АО Алтай-Кокс) на выход карбонизата электродного пека категории Б. Определены зависимости выхода карбонизата от температуры нагрева электродного пека категории Б. Определено, что введение в электродный пек категории Б добавок в виде высокотемпературного и высокоплавкого пека снижает выход летучих веществ и увеличивает выход карбонизата.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Влияние термоокисления и нагрева электродных каменноугольных пеков на выход карбонизата // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 83-90.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Каменноугольный пек является остатком после дистилляции каменноугольной смолы на следующие фракции: легкая фракция ($T < 170$ °C); фенольная фракция ($T = 170\text{-}210$ °C); нафталиновая фракция ($T = 210\text{-}230$ °C); поглотительная фракция ($T = 230\text{-}270$ °C); антраценовая фракция ($T = 270\text{-}360$ °C); остаток (каменноугольный пек) ($T < 360$ °C).

Каменноугольный пек – многокомпонентная структура, состоящая из определенных фракций: γ -фракция, растворимая в гексане и изооктане; β -фракция, нерастворимая в гексане, но растворимая в толуоле; α -фракция, нерастворимая в толуоле – делится на растворимую в хинолине α_2 -фракцию и нерастворимую в хинолине α_1 -фракцию [1]. Согласно исследованиям, проведенным в работах [2-4], определен состав данных фракций:

- γ -фракция состоит из хризена, пирена, антрацена, нафталина, карбазола, фенантрена, метилнафталина;



• β -фракция состоит из следующих полиароматических соединений: бензо[а]антрацен; бензо[а]пирен; циклопента[ghi]перилен; дibenzo[b,d]тиофен и т.д.;

• α -фракция содержит дифелиноксид, аценафтен, бензфлуарантен [4], также в ее состав входят высокомолекулярные соединения: $C_{62}H_{34}$; $C_{60}H_{28}$; $C_{64}H_{24}$; $C_{62}H_{20}$ [2].

Основное применение каменноугольных пеков – связующее в производстве электродов и анодной массы [5]. Для получения связующего в производстве катодов в алюминиевой промышленности, согласно [6-8], для пеков проводят термическую обработку для увеличения температуры размягчения (T_p), выхода карбонизата и пекового кокса. Термическая обработка пека с $T_p = 110$ °C при температуре 260 °C в течение 4-5 суток приводила к росту T_p до 157 °C, который был связан с ростом α -фракции с 26,4 до 68,6%, и ростом α_1 -фракции с 4,7 до 5,6% [6]. Повышение температуры термической обработки с 220 до 420 °C приводило к увеличению выхода кокса с 47,21 до 69,64% [7]. Увеличение температуры термической обработки пека до 400 °C приводило к увеличению выхода полуоксида и карбонизата, а также к повышению содержания α_1 -фракции в конечном продукте [8].

В работе [9, 10] более детально исследовалось влияние термической обработки на свойства пеков. Пеки термически обрабатывали при различных температурах в течение нескольких часов. Установлено, что рост температуры размягчения пеков T_p связан с ростом α -фракции, значение которой увеличивалось с 30 до 60% при увеличении максимальной температуры термообработки с 360 до 390 °C (длительность 3 часа) [9]. В работе [10] показано, что термическая обработка при 300 °C среднетемпературных электродных пеков приводит к увеличению выхода пекового карбонизата и уменьшению выхода летучих веществ как для карбонизата, так и для пека.

В работе [11] среднетемпературные электродные пеки термически обрабатывали при 350 °C в течение нескольких часов. В результате происходил рост T_p и уменьшение выхода летучих веществ X. Для пека категории Б рост T_p происходил быстрее и доходил до 180 °C по сравнению с пеком категории Б1 [11]. При термообработке смеси электродных пеков как ИК, так и СВЧ-излучением получали продукты с температурой размягчения $T_p > 100$ °C [12].

Наибольшее фундаментальное и прикладное значение для исследований представляет применение термообработки пеков в потоке воздуха (термоокисление). Термоокисление (ТО) разделяется на низкотемпературное (до 300 °C) и высокотемпературное (выше 300 °C) [13-15]. При низкотемпературном ТО происходят реакции в газовой фазе: $\gamma \rightarrow \alpha_2$ [13-15], что было показано экспериментально в работах [13-17]. При высокотемпературном ТО, кроме газофазных реакций, происходят реакции в жидкой фазе следующего типа: $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ [13-16].

Рассмотрим результаты работ по установлению влияния термоокисления на изменения характеристик пеков и на выход пековых карбонизатов. В работе [18] получен высокотемпературный пек ($T_p = 150$ °C) путем ТО при $T = 260\text{--}380$ °C в течение 35 минут (скорость потока воздуха 100 л/ч (400 л/кг·час)) электродного пека категории В ($T_p = 91$ °C). В работе [19] установлено, что ТО среднетемпературного электродного пека при $T > 400$ °C увеличивало выход карбонизата и уменьшало выход летучих веществ как для пека, так и



для карбонизата. Аналогичный эффект наблюдался и при ТО каменноугольной смолы в работе [20]. В работе [20] каменноугольную смолу термоокисляли от 260 до 360 °C, в результате чего был получен пек с $T_p = 128$ °C, а также установлено, что ТО снижает выход летучих веществ в пековом карбонизате по сравнению с выходом летучих веществ пекового карбонизата из пека, полученного дистилляцией каменноугольной смолы.

Особый интерес представляет исследование сочетания ТО и термообработки пека. В работе [21] пек с $T_p = 114$ °C получен путем ТО при $T = 260\text{--}320$ °C пека категории В, (использовался такой же исходный пек как и в работе [18]), далее происходил нагрев в среде собственных газов до $T = 410$ °C в течение 28 мин. Высокоплавкий пек с $T_p = 202$ °C получали путем ТО при $T = 260\text{--}320$ °C (использовался пек В, как и в работе [18]) в течение 32 мин со скоростью расхода воздуха 100 л/ч, далее производился нагрев от 320 до 400 °C в течение 43 мин, выдержка при $T = 400$ °C в течение 40 мин и ТО (скорость расхода воздуха 40 л/ч) от 400 до 430 °C в течение 50 мин [21].

Следует рассмотреть перспективы введения в электродный пек добавок в виде высокотемпературного и высокоплавкого пека на выход карбонизатов с целью установления их влияния на повышение коксующих свойств пеков связующих. Для усовершенствования характеристик электродных пеков следует рассмотреть влияние нагрева при различных температурах на выход карбонизата. Установление влияния нагрева пека на выход карбонизата даёт перспективу применения данного метода для повышения коксующих свойств пеков связующих.

Цели работы: установить влияние добавок в виде электродного пека категории В и продуктов его термоокисления на выход карбонизата электродного пека категории Б, определить влияние нагрева электродного пека категории Б и В на выход карбонизата.

Экспериментальная часть

В качестве исходных образцов использовали электродный пек категории Б с $T_p = 71,5$ °C (полученный на АО «Евраз ЗСМК») и электродный пек категории В с $T_p = 91$ °C (полученный на АО «Алтай-Кокс»). Данные по T_p и фракционному составу представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики фракционного состава электродных пеков категорий Б и В.

Наименование	пек Б	пек В
T_p , °C	71	91
γ , %	28,0	29,0
β , %	39,8	34,5
α , %	32,2	36,5
α_1 , %	10,3	7,5

Также в работе использовались продукты ТО электродного пека В: высокотемпературный пек (ВТП) с $T_p = 150$ °C, полученный в работе [18]; высокоплавкий пек (ВПП) с $T_p = 202$ °C [21]. Для описанных выше пеков проводили карбонизацию путем нагрева до 800 °C с выдержкой при данной температуре в течение 1 часа.



Термообработку электродных пеков проводили в муфельной печи, сами пеки были помещены в тигли с притертой крышкой по аналогии с методикой, описанной в работах [10-11]. Пеки нагревали до $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$; $330\text{ }^{\circ}\text{C}$; $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определялся выход пека W после нагрева как процентное отношение массы пека после нагревания к массе навески пека до нагревания. Для пеков после нагрева измеряли выход летучих веществ X (ГОСТ 9951-2023).

Также производились смесевые составы на основе пека категории Б с добавками пека категории В и продуктов его ТО в виде ВТП и ВПП. Пеки механическим способом размельчались и просеивались через сито размером пор $\leq 200\text{ }\mu\text{m}$. К измельченной навеске пека категории Б прибавлялась добавка в виде измельченного продукта ТО (40% по массовой доле) в виде ВТП, ВПП. Смесь тщательно размешивалась шпателем и помещалась в керамический тигель с притертой крышкой. Далее смесь нагревалась в муфельной печи до $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживалась при данной температуре в течение 10 мин. Нагрев обеспечивал получение однородного продукта без отделения легких компонентов пека, о чем свидетельствовало их отсутствие на керамической крышке тигеля.

Для термообработанных пеков и смесевых составов проводили карбонизацию путем нагрева в муфельной печи до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой при данной температуре в течение 1 часа. Определяли выход карбонизатов K как процентное отношение массы полученного карбонизата к массе навески пека.

Основная часть

Полученные пеки после термической обработки в работах [18, 21] и смесевые составы карбонизировали в тиглях с притертой крышкой в муфельной печи путем нагрева до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в течение 1 часа. В табл. 2 представлены данные о выходе летучих веществ для пека категории В и продуктов, полученных ТО.

Таблица 2. Характеристики электродного пека категории В и полученных продуктов ТО

№	Название	X, %	K, %
1	В	53	50,7
2	ВПП	33	78,7
3	ВТП	36	62,1

Из табл. 2 видно, что для ВПП в результате ТО в сочетании с термообработкой электродного пека В происходило снижение выхода летучих веществ с 53 до 33% [21]. Значение K после термообработки увеличивается до 78,7%. Данный эффект можно объяснить со следующих позиций: ТО при $T = 260\text{-}320\text{ }^{\circ}\text{C}$ электродного пека категории В, приведенное в работе [21], приводило к росту α и α_1 -фракций соответственно, термообработка и ТО в области низкотемпературной карбонизации (при $T \geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к существенному росту α_1 -фракции, как это показано в работе [22]. Это могло привести к заметному увеличению значения K. В случае ВТП ТО пека В в области $260\text{-}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит, согласно [16-19], к росту α и α_1 -фракции, что могло привести к увеличению значения K.



В табл. 3 представлены характеристики электродного пека Б и смесевых составов на его основе.

Таблица 3. Характеристики электродного пека Б и смесевых составов на его основе.

№	Название	X, %	K, %
1	Б	54,4	54,3
2	Б+В-40%	48,3	55,7
3	Б+ВПП-40%	46,8	64,5
4	Б+ВПП-40 %	41,7	68,4

Из таблицы 3 видно, что введение в пек категории Б добавок в виде пеков В, ВПП и ВПП приводило к заметному увеличению значения K. Введение в пек категории Б добавки в виде электродного пека категории В приводило к увеличению K до 55,7%. Также из таблицы 3 видно, что внесение добавок в пек категории Б приводило к уменьшению выхода летучих веществ X для всех видов добавок. На основании результатов, представленных в табл. 3, можно предположить, что введение в пек категории Б добавок продуктов ТО со сниженным значением выхода летучих веществ X приводит также к уменьшению процентного содержания X в конечном продукте. Также снижение значения X может быть следствием предварительной термообработки во время приготовления смесевого состава. Кроме того, можно предположить, что введение добавок в пек категории Б в виде продуктов ТО приводит к увеличению содержания α и α_1 -фракций в конечном продукте, что и приводит к количественному увеличению значения K.

В таблице 4 представлена зависимость для выхода летучих веществ от температуры нагрева пеков категорий Б и В.

Таблица 4. Данные о выходе летучих веществ электродных пеков категории Б и В в зависимости от температуры нагрева

№	Для пека категории Б				Для пека категории В			
	T, °C	W, %	X, %	K, %	T, °C	W, %	X, %	K, %
1	290	98,8	53,8	54,4	290	99,4	52,2	53,3
2	330	95,8	50,0	54,7	330	96,7	48,6	53,8
3	400	89,8	45,5	65,0	400	90,3	43,0	60,0

Из табл. 4 видно, что после нагревания пеков Б и В происходит уменьшение выхода летучих веществ X. После нагрева до 330 °C значение X уменьшилось с 54,3 до 50% для пека Б и с 53 до 48,6% для пека В. Нагрев до 400 °C приводил к уменьшению выхода летучих веществ для пека Б до 45,5%, для пека В до 43%. Также стоит отметить, что нагрев до 290 °C не приводит к увеличению K по сравнению с исходным пеком в случае пека категории Б, для пека категории В был небольшой рост на 3% (см табл. 2 и табл. 3). Увеличение температуры нагрева до 330 °C также не приводило к заметному увеличению значения K для обеих категорий пеков. Увеличение нагрева до 400 °C приводило к увеличению выхода карбонизата на величину ~ 10% для обеих категорий пеков.

На основании данных, представленных в таблице 4, получена зависимость K от X. На рис. 1 представлена зависимость выхода карбонизата K от выхода летучих веществ X.

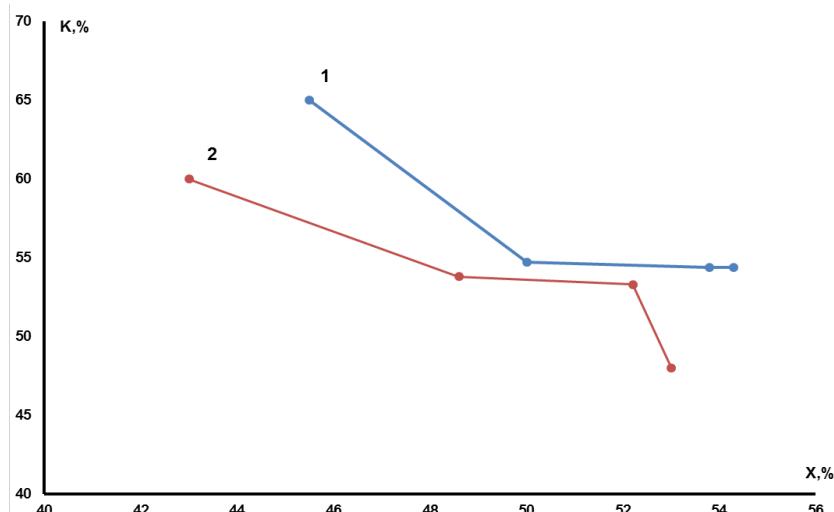


Рис. 1. Зависимость выхода карбонизата К от выхода летучих веществ Х для пека категории Б после термообработки: 1 – для пека Б; 2 – для пека В.

На рис. 1 наблюдается увеличение выхода карбонизата К с уменьшением выхода летучих веществ для пеков Б и В.

Согласно результатам работ [9, 16, 17] можно прийти к выводам, что при ТО рост T_p [9] и увеличение α_1 -фракции [9, 17] для пека происходит быстрее, чем при обычной термообработке в среде собственных газов. Также из литературных данных [23-24] известно, что путем нагрева при температурах выше 300 °C происходит рост α_1 -фракции в пеках. При температурах 400-500 °C происходят мезофазные превращения [22, 25, 26, 27], где наблюдается усиленный рост α_1 -фракции согласно результатам работы [22]. При температурах выше 500 °C происходят процессы полукоксования и коксования пеков [7, 8, 26-29]. Из выше сказанного можно предположить, что α_1 -фракция может оказывать влияние на процесс карбонизации и количественно увеличивать выход конечного продукта, что экспериментально подтверждено в работах [10, 20]. Из описанных выше утверждений можно предположить, что именно увеличение α_1 -фракции может играть заметную роль в повышении значение К для ВТП и ВПП по сравнению с исходным пеком категории В (табл. 2). Это также доказывает, что выход карбонизата для пека Б выше, чем для пека В, так как в пеке Б, где содержание α_1 -фракции (10,3%) больше по сравнению с содержанием α_1 (7,5%) фракции в пеке В (табл. 3 и табл. 4).

Нагрев до 290 °C приводил к отделению легких компонентов пеков, о чем свидетельствует уменьшение Х (табл. 3). Нагрев до 290 °C повышал К только для пека В с 50,7 до 53,3%. Для пека Б нагрев до 290 и 330 °C не влиял на выход карбонизата. Повышение нагрева до 400 °C существенно уменьшало выход пеков W после нагрева, уменьшало выход летучих веществ пеков X и увеличивало выход карбонизата K, что также может являться следствием роста α и α_1 -фракции согласно результатам работ [6, 10, 22].

Выводы

1. Термоокисление электродного пека В повышает выход карбонизата.
2. Введение 40% добавки в пек категории Б в виде высокоплавкого пека увеличивает выход пекового карбонизата с 54,3 до 68,3%.



3. Увеличение температуры нагрева электродного пека Б с 290 до 400 °С увеличивает выход карбонизата до 65%, а для электродного пека категории В до 60%.

Работа выполнена на оборудовании Лаборатории термических превращений угля ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Список источников

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981, 208 с.
2. Мальцева Л.Д., Гайсаров М.Г., Мочалов В.В. Исследование свойств пеков и их групповых составляющих. *Кокс и химия*, 1980, 8, 33-36.
3. Юркевич Я., Росиньский С. Углехимия. М.: Металлургия, 1973, 360 с.
4. Кекин Н.А., Степан А.А. О данных хроматографического анализа и составе каменноугольных пеков. *Кокс и химия*, 1986, 1, 30-34.
5. Уткин Ю.А., Янко Э.А., Соловейчик Э.Я., Страхов В.М. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов. *Кокс и химия*, 2012, 9, 17-21.
6. Галигузов А.А., Малахо А.П., Авдеев В.В., Рогозин А.Д. Сравнительные характеристики каменноугольных пеков: качественный анализ, стабильность свойств при хранении и термическая стабильность. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2015, 5(12), 55-57.
7. Xiaojun L., Jian X., Yanqing L., Jie L., Zhao F., Yan S., Yexiang L. Effects of pitches modification on properties of TiB₂-C composite cathodes. *TMS Light Metals*, 2009, 1, 1-5.
8. Lü X.J., Xu J., Li J., Lai Y.Q., Liu Y.X. Thermal-treated pitches as binders for TiB₂/C composite cathodes. *Metall. Mater. Trans. A*, 2012, 43(1), 219-227.
9. Чистяков А.Н. Кинетика термического и термоокислительного превращения каменноугольного пека. *Кокс и химия*, 1978, 11, 38-40.
10. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2024, 32(6), 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024616.
11. Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М., Никитин А.П. Термообработка среднетемпературных электродных каменноугольных пеков. Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума. Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024, С. 88-90.
12. Толмачева Т.В., Бервено В.П., Григорьев В.М. Связь значения температуры размягчения смеси и компонентов каменноугольного пека связующего. *Ползунов. Вестн.*, 2011, 4, 206-208.
13. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека. *Кокс и химия*, 2002, 9, 35-43
14. 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, 24-30.
15. Мочалов В.В. Особенности структуры каменноугольных электродных пеков. *Сырьевые материалы электродного производства*. Сб. науч. тр. М.: НИИграфит, 1986, С. 5-19.
16. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков. *Рос. хим. ж.*, 2006, 1(1), 16-24.
17. Kovalev R.Y., Gavriljuk O.M., Nikitin A.P., Ismagilov Z.R. Thermal oxidation of electrode coal pitch. *Coke and Chemistry*, 2023, 66(7), 351-354. DOI: 10.3103/S1068364X23700941.
18. Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека. *Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента Кемерово, 2024*, С. 356-357.



19. **Ковалев Р.Ю.** Исследование влияния термообработки среднетемпературного электродного пека на выход карбонизата. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2024, 5(4), 35-42. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-4-35-42.
20. **Ковалев Р.Ю.** Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения. *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*, 2024, 4(58), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15.
21. **Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М.** Термообработка электродного пека. *Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума*. Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024, С. 92-94.
22. **Yuan G., Xue Z., Cui Z., Westwood A., Dong Z., Cong Y., Zhang J., Zhu H., Li X.** Constructing the bridge from isotropic to anisotropic pitches for preparing pitch-based carbon fibers with tunable structures and properties. *ACS Omega*, 2020, 5(34), 21948-21960. DOI: 10.1021/acsomega.0c03226.
23. **Гайсаров М.Г., Малышев Л.Д., Мочалов В.В.** О природе α_1 -фракции пека и ее влиянии на качество углеродистых изделий. *Кокс и химия*, 1981, 10, 37-39.
24. **Twigg A.N.** Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches. *Fuel*, 1987, 66(11), 1540-1543. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90015-9.
25. **Kumari K., Rani S., Kumar P., Prakash S., Dhakate S.R., Kumari S.** Study of mesophase pitch based carbon fibers: Structural changes as a function of anisotropic content. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2023, 171, 105961. DOI: 10.1016/j.jaap.2023.105961.
26. **Li L., Lin X., Zhang Y., Dai J., Xu D., Wang Y.** Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, 150, 104889. DOI: 10.1016/j.jaap.2020.104889.
27. **Cheng X., Zha Q., Zhong J., Yang X.** Needle coke formation derived from co-carbonization of ethylene tar pitch and polystyrene. *Fuel*, 2009, 88(11), 2188-2192. DOI: 10.1016/j.fuel.2009.05.006.
28. **Svitilova J., Machovic V., Kolar F.** 9,10-bis(chlormethyl)anthracene-curing agent of coal tar pitch. *Acta Geodyn. Geomater.*, 2006, 3(2), 57-62.
29. **Montes-Morán M.A., Crespo J.L., Young R.J., García R., Moinelo S.R.** Mesophase from a coal tar pitch: a Raman spectroscopy study. *Fuel Process. Technol.*, 2002, 77, 207-212. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00079-6.

Поступила в редакцию 23.10.2024

Одобрена после рецензирования 21.08.2025

Принята к опубликованию 12.09.2025