



Научная статья

УДК 662.749.33

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-4-35-49

ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА СВЯЗУЮЩЕГО

Р. Ю. Ковалев

Родион Юрьевич Ковалев, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник
ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН», 650991, Россия, Кемерово,
Советский проспект, д. 18, kovaleviuhm@yandex.ru

Ключевые слова:

каменноугольный пек,
термоокисление,
температура
размягчения, выход пека,
высокотемпературный
пек, связующий пек,
пековый карбонизат,
пеко-коксовая смесь.

Аннотация. В работе проведен анализ пековых продуктов термоокисления электродного пека марки В. В статье показаны результаты анализа получения высокотемпературного пека путем термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством. Определены зависимости температуры размягчения и выходов летучих веществ от расхода воздуха при данном типе термоокисления. Получена зависимость выхода карбонизата от длительности термоокисления электродного пека марки В. Карбонизацию проводили путем нагревания исходного электродного пека марки В и пеков, полученных его термоокислением. Установлены критерии для данного типа термоокисления, при которых можно повысить категорию пека. Показаны результаты по карбонизации пеко-коксовой смеси с содержанием различных типов пека.

Для цитирования:

Ковалев Р.Ю. Оценка перспектив использования термоокисления электродного пека для получения высокотемпературного пека связующего // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 4. С. 35-49.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6713/view>

Введение

Каменноугольный пек – остаток разгонки каменноугольной смолы на фракции (легкая ($T < 170\text{ }^{\circ}\text{C}$); фенольная ($T = 170\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$); нафталиновая ($T = 210\text{--}230\text{ }^{\circ}\text{C}$); поглотительная ($T = 230\text{--}270\text{ }^{\circ}\text{C}$); антраценовая ($T = 270\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$); каменноугольный пек ($T < 360\text{ }^{\circ}\text{C}$)).

Каменноугольный пек применяется в качестве связующего в получении углеродных материалов. А именно пек имеет практическое применение в качестве связующего для получения электродов, в производстве анодной массы и в получении электроугольных изделий. Согласно [1] в качестве связующего для анодной массы применяют электродные пеки марок Б1, В. Особый интерес представляет применение в качестве



связующего пеков с температурой размягчения $T_p > 100$ °С и высокотемпературных пеков. В работе [2] оценена практическая значимость применения высокотемпературного пека в качестве связующего. В работах [3-5] установлено, что пеки с температурой размягчения $T_p = 100-110$ °С снижают разрушаемость анодной массы. В работе [6] установлено, что значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения высокотемпературного пека выше, чем для электродных пеков, что определяет перспективу его использования как связующего.

Рассмотрим технологии получения связующих пеков с $T_p > 100$ °С и высокотемпературных пеков связующих. В работе [7] методом перегонки каменноугольной смолы путем ее нагрева со скоростью 5 °С/мин до температуры 430 °С с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение 1 часа получен пек с $T_p = 139,5$ °С, содержание $\alpha = 51,7\%$, содержание $\alpha_1 = 17,3\%$, зольность – 0,09%. В работе [8] высокотемпературные пеки связующие получали методом термического растворения углей в антраценовой фракции. Например, методом термического растворения шихты углей ГЖ+Ж в антраценовой фракции (соотношение уголь/растворитель ~1,5) получен пек с $T_p = 139$ °С. В работе [9] создана технология получения высокотемпературных нефтяных пеков из тяжелой смолы пиролиза. В работе [10] жидкий пек термического крекинга подвергали разгонке до температуры вакуумной колонки 363 °С при давлении в вакуумной колонке ($P = 1,6$ кПа) в результате чего был получен пек с $T_p = 133$ °С. Высокотемпературный пек с $T_p = 135$ °С ($\alpha = 48,5\%$, $\alpha_1 = 11,6\%$) получали путем добавления к высокотемпературному пеку с $T_p = 145$ °С ($\alpha = 52\%$, $\alpha_1 = 26\%$) фурфулидоацетона с массовой долей 7% и дальнейшей термической обработкой при 150 °С в течение 30 мин с охлаждением смеси и повторной термической обработкой при той же температуре в течение 25-30 мин [11].

Особый интерес для исследований представляет метод получения высокотемпературных связующих пеков с помощью термоокисления исходного сырья. В работе [12] методом термоокисления каменноугольной смолы путем подвода воздуха к смоле через трубку диаметром 9 мм при температурах 260-360 °С (длительность процесса $t = 73$ мин, скорость расхода воздуха $v = 100$ л/ч) получен пек с $T_p = 128$ °С. Показано, что термоокисление приводит к росту α и α_1 -фракций в конечном продукте. В работе [13] методом термоокисления ($T = 260-360$ °С, $v = 63$ л/ч) смеси кубового остатка ректификации стирола (КОРС) и каменноугольной смолы в соотношении 1:1 с предварительной ультразвуковой обработкой смеси получен пек с $T_p = 104$ °С (выход пека – 25%, длительность термоокисления $t = 40$ мин). Для полученного пека коксовый остаток составил 40,5%, содержание вяжущих фракций – $\beta + \alpha_2 = 60,5\%$, зольность 0,25%. В работе [14] методом термического окисления ($T = 260-360$ °С, $v = 63$ л/ч, $t = 25$ мин) антраценовой фракции с добавлением угля марки Г (6,3%) получен пек с $T_p = 135$ °С, выход пека – 29%, коксовый остаток – 46,5%, зольность – 0,96%. В работе [15] методом термического окисления ($T = 260-360$ °С, $v = 63$ л/ч, $t = 135$ мин) каменноугольной смолы с добавлением резиновой крошки (5%) получен пек с $T_p = 184$ °С, выход пека – 37%, коксовый остаток – 75,2%, зольность – 0,5%. В работе [16] методом термического окисления ($T = 260-360$ °С, $v = 63$ л/ч, $t = 91$ мин) каменноугольной смолы с добавлением



поликарбоната (5%) получен пек с $T_p = 131$ °С, выход пека – 29%, содержание вяжущих фракций – $\beta + \alpha_2 = 74,3\%$, коксовый остаток – 40,6%, зольность – 0,06%.

Помимо этого, следует рассмотреть примеры получения связующих пеков с $T_p = 110-120$ °С и высокотемпературного пека связующего методом термоокисления электродного пека. В работе [17] методом низкотемпературного термоокисления ($T = 260-300$ °С, $v = 40$ л/ч, $t = 90$ мин) электродного пека марки В ($T_p = 91$ °С) получен пек с $T_p = 107$ °С. Для полученного пека характерно высокое содержание вяжущих фракций: происходило их увеличение с 63,8% до 70% по сравнению с исходным пеком [17]. В работе [18] методом низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В ($T_p = 91$ °С) получали пеки с $T_p = 110-120$ °С. Аналогичные эксперименты проводились в работе [19]. В работе [20] методом термоокисления ($T = 260-360$ °С, $v = 80$ л/ч, $t = 110$ мин) получали высокотемпературный пек с $T_p = 136$ °С. Термоокисление электродного пека в работе [20] проводили в реакторе с большим газовым пространством.

В данной работе проведена оценка применения термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством для получения высокотемпературного пека связующего. Сделан сравнительный анализ состава исходного пека марки В и полученных пековых продуктов термоокисления в реакторе с большим газовым пространством, определены параметры термоокисления, при которых можно получать пеки марки В1. Также произведены модельные эксперименты по влиянию полученного методом термоокисления электродного пека марки В на выход карбонизата пеко-коксовой смеси. В качестве испытуемого пека использовали полученный методом термоокисления электродного пека марки В высокотемпературный пек. Полученные данные о выходе карбонизата пеко-коксовой смеси позволят оценить перспективы применения данных пеков в качестве связующего при получении углеродных материалов. Приведенные выше доводы и определяют практическую значимость данной работы. Данная работа является продолжением работ [12, 17, 18, 20-24] по применению термоокисления и термообработки исходного сырья для получения высокотемпературного пека связующего.

Цели данной работы: определить зависимость значений температуры размягчения и выходов летучих веществ пековых продуктов термоокисления в реакторе с большим газовым пространством от расхода воздуха; оценить перспективу применения низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством для повышения категории электродного пека; установить влияние термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством на выход пекового карбонизата и карбонизата пеко-коксовой смеси.

Материалы и методы

В данной работе проведен анализ влияния термоокисления электродного пека марки В на характеристики полученных пеков и на выход продуктов карбонизации. Эксперимент по термоокислению электродного пека марки В проводили в реакторе с большим газовым пространством (рис. 1) в работе [20].

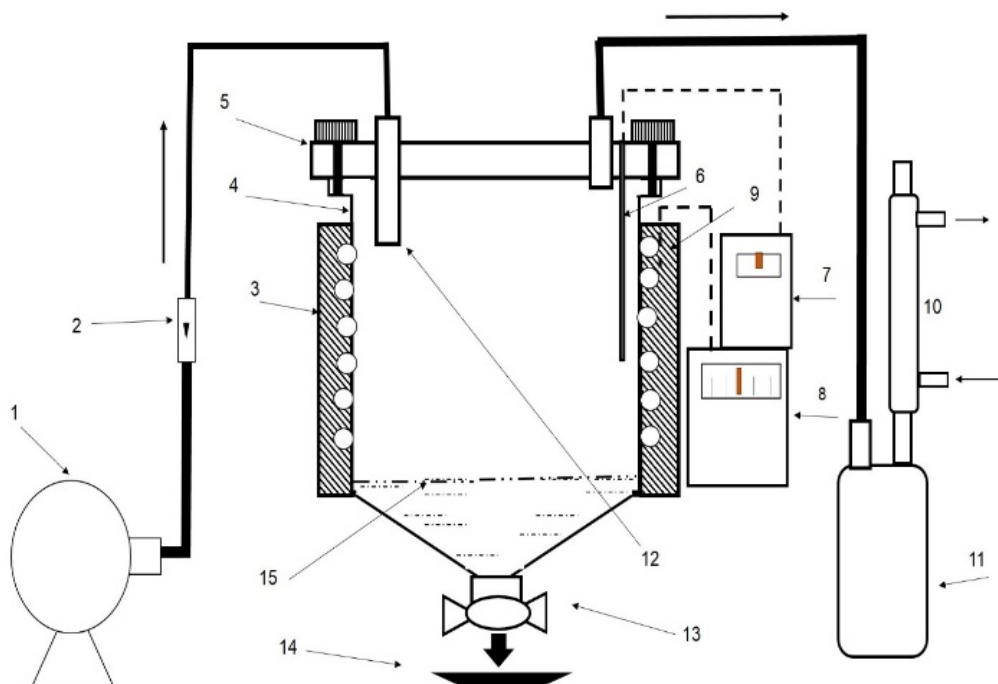


Рис. 1 Схема установки ТО электродного пека: 1 – компрессор; 2 – ротаметр; 3 – электронагревательная система; 4 – корпус реактора; 5 – крышка реактора; 6 – термопара для измерения температуры в реакторе; 7 – вторичный элемент; 8 – терморегулятор; цилиндрическая трубка для окисления; 9 – термопара нагрева; 10 – холодильник; 11 – сборник дистиллятов; 12 – окислительная трубка (10 мм); 13 – сливной вентиль; 14 – противень; 15 – пек [20].

Процесс обработки воздухом для окисления пека происходил через трубку диаметром 10 мм и длиной 5,7 см (12), расстояние от трубы до дна реактора 24,3 см. Использовалась навеска пека $m = 100$ г (15). Учитывая высоту реактора и расположение окислительной трубки, можно считать, что процесс проводили в реакторе с большим объемом для газовой фазы. Воздух подавался компрессором (1), а скорость расхода воздуха регулировалась ротаметром (2).

Термоокисление проводили при следующих температурных режимах: $T = 260-300$ °С (низкотемпературное) и $T = 260-360$ °С (высокотемпературное). Было установлено, что росту T_p способствовало увеличение длительности высокотемпературного термоокисления при $T = 300-360$ °С. В таблице 1 представлено распределение длительностей высокотемпературного термоокисления электродного пека марки В.

Таблица 1. Распределение длительностей термоокисления при $T = 260 - 360$ °С [20] (t – общее время термоокисления, t_n – длительность термоокисления при $T = 260-300$ °С, а τ – длительность при $T = 300-360$ °С).

№	t	t_n	τ
1	20	10	10
2	48	23	25
3	63	30	33
4	110	32	78

На рис. 2 представлена зависимость T_p при термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством. Из него видно, что интенсивный рост T_p происходит при $t \geq 50$ мин. Также стоит отметить, что при низкотемпературном



термоокислении с максимальной длительностью $t = 40$ мин (при низкотемпературном термоокислении $t = t_n$) увеличение T_p происходило до 98°C . Максимальное значение $t_n = 32$ мин, данный факт говорит о том, что при термоокислении в реакторе с большим газовым пространством на значение T_p существенно влияла длительность τ . На рис. 3 представлена зависимость в виде графика $T_p = f(\tau)$.

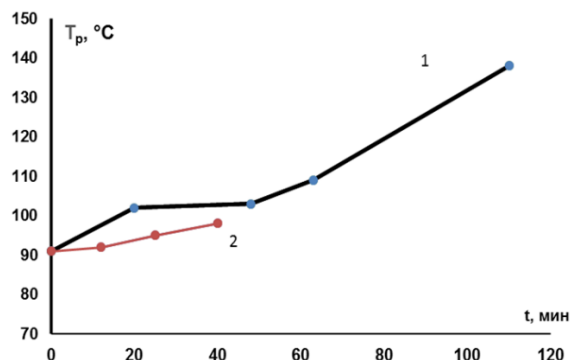


Рис. 2. Зависимость роста T_p от длительности термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством [20]: 1 – высокотемпературное термоокисление; 2 – низкотемпературное термоокисление.

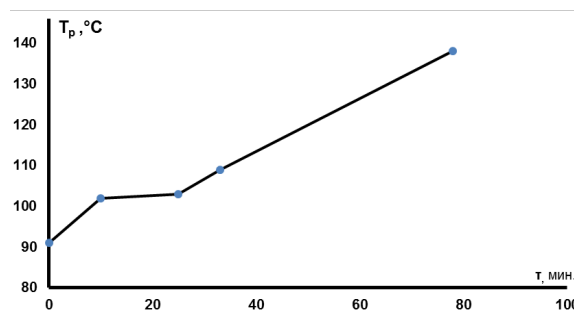


Рис. 3. Зависимость роста T_p от длительности τ при высокотемпературном термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.

Из рис. 3 видно, что при высокотемпературном термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством стремительный рост T_p происходил при $\tau \geq 25$ мин. На основании данных, полученных в работе [20], можно прийти к выводу, что выход пека уменьшался при увеличении τ . На рис. 4 представлены аппроксимированные зависимости выходов пека от длительностей t и τ .

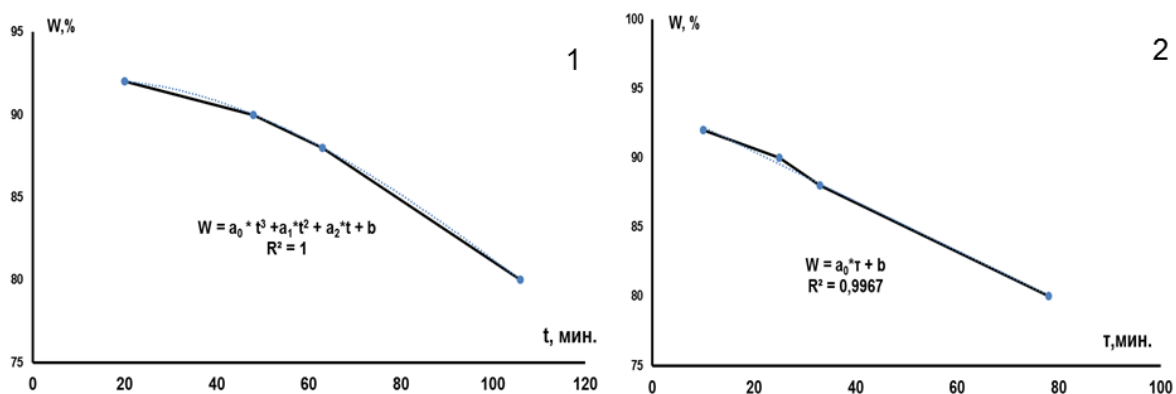


Рис. 4. Зависимость уменьшения выхода пека W от длительности t (1) [20] и τ (2) при высокотемпературном термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.

Из рис. 4 видно, что при аппроксимации зависимость $W = f(t)$ выражается полиномиальной функцией следующего типа:

$$W = a_0 \times t^3 + a_1 \times t^2 + a_2 \times t + b,$$

где $a_0 = 6 \times 10^{-6}$, $a_1 = -0,0022$, $a_2 = 0,0588$ – коэффициенты при t^3 , t^2 и t соответственно, а коэффициент $b = 91,673$ – свободный член.



При аппроксимации зависимости $W = f(\tau)$ видно, что эта зависимость является линейной, о чем свидетельствует квадрат коэффициента линейной корреляции $R^2 \approx 1$. Из данной зависимости можно определить скорость уменьшения выхода пека $\Delta W / \Delta \tau \approx 0,18$ %/мин при термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством. Значение $b \approx 92\%$ в случае кривой 1 соответствует значению W при $t_0 = 20$ мин, а в случае кривой 2 соответствует значению W при $t_0 = 10$ мин.

В таблице 2 представлены сравнительные характеристики исходного электродного пека марки В и полученного из него высокотемпературного пека.

Таблица 2. Характеристики электродного пека марки В и полученного из него высокотемпературного пека [20].

№	Название	W, %	X, %	T _p , °C	α, %	α ₂ , %	α ₁ , %	Зольность, %
1	Пек В (исх)	–	53	91	34,3	26,8	7,5	0,15
2	ВТП	80	32	136	45,4	37,4	8,0	0,15

Температуру размягчения T_p для исходного и полученного пека определяли по методу «Кольцо и стержень» (ГОСТ 9950-83), а содержание нерастворимых в толуоле веществ α-фракции по ГОСТ 7847. Содержание нерастворимой в толуоле и хинолине α₁-фракции определяли по ГОСТ 10200 методом центрифугирования. Содержание α₂-фракции определяли по следующей формуле: $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$. Технический анализ проводили по известным методикам, выход летучих веществ X определяли по ГОСТ 9951-73, зольность пеков определяли по ГОСТ 7846-73. Из таблицы 2 видно, что при термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством происходит значительное уменьшение выхода летучих веществ. Увеличение содержания вязущей α₂-фракции в конечном продукте происходит на 8%, наблюдается незначительный рост α₁-фракции на 0,5%, что определяет перспективу применения полученного пека в качестве высокотемпературного пека связующего.

В данной работе проведена оценка выхода газообразных и жидких продуктов термоокисления в реакторе с большим газовым пространством электродного пека марки В. В процессе термоокисления происходило отделение жидких и газообразных продуктов. В процессе низкотемпературного термоокисления в основном происходило отделение газообразных продуктов. Введем величину выхода газообразных продуктов термоокисления V_{IG} :

$$V_{IG} = \frac{m - M_{TO}}{m} \times 100 \%,$$

где m – масса исходного пека, а M_{TO} – масса пекового продукта термоокисления.

На рис. 5 показана зависимость V_{IG} от длительности t . Из него видно, что при увеличении длительности термоокисления от 20 до 110 мин происходит увеличение значений V_{IG} от 5 до 20%. Данный факт и объясняет уменьшение выхода летучих веществ.

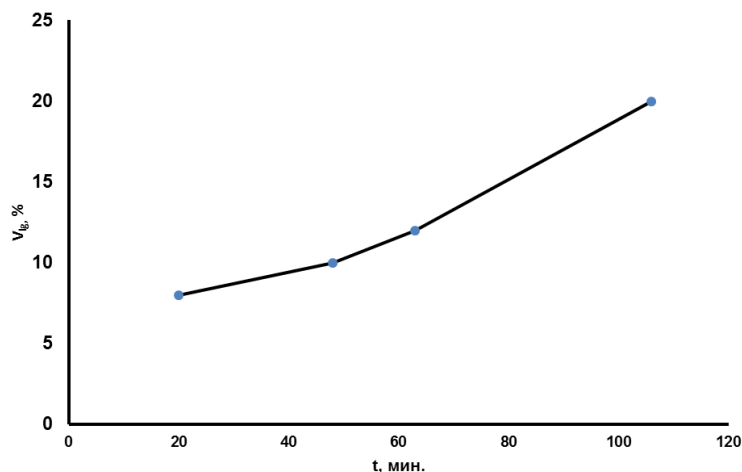


Рис. 5. Зависимость V_{IG} в процессе термоокисления от длительности процесса.

Введем понятие расход воздуха q и покажем формулы для его нахождения из определяемых значений скоростей расхода воздуха Q . Расход воздуха рассчитывали по следующим формулам:

$$q_{\tau} = \frac{Q}{\tau^{-1} \times m},$$

где q_{τ} – расход воздуха при $T > 300$ °С, где τ – длительность термоокисления при $T > 300$ °С, m – масса навески пека.

$$q = \frac{Q}{t^{-1} \times m},$$

где q – расход воздуха при термоокислении $T = 260-360$ °С, t – длительность высокотемпературного термоокисления.

В данной работе также проведен эксперимент по установлению влияния карбонизации пеков от длительности термоокисления. Процесс карбонизации проводили путем нагрева со скоростью 6,5 °С/мин с выдержкой пеков при 1000 °С в течение 1 часа. Определяли выход карбонизата K_{1000} как процентное отношение массы карбонизата к массе пека. Карбонизацию проводили путем помещения пека в керамические тигли с нагревом в муфельной печи согласно методике, описанной в работе [21]. После карбонизации полученный продукт охлаждался в печи в течение 17-20 часов до комнатной температуры.

Смешивали готовые и измельченные пековые карбонизаты: 1 – карбонизаты термообработанных электродных пеков марок Б и Б1 (длительность термообработки 2 ч), полученных в работе [21] (максимальный размер частиц 5 мм, доля содержания в смеси карбонизата пека марки Б1 – 2,16%, карбонизата пека марки Б – 8,7%); 2 – карбонизаты полученные из высокотемпературных пеков путем нагрева до 950 °С со скоростью 6,6 °С/мин и выдержкой при $T = 950$ °С в течение 1 часа (доля карбонизата полученного из пека с $T_p = 148$ °С – 38,03% (максимальный размер частиц 10 мм), карбонизата полученного из пека с $T_p = 150$ °С – 10,56% (максимальный размер частиц 5 мм)) [22]; 3 – карбонизат (максимальный размер частиц 10 мм) полученный путем нагрева до 850 °С с выдержкой в течение 1 часа смеси электродного пека марки Б с добавлением



4,76% высокотемпературного пека [23]; 4 – карбонизат (максимальный размер частиц 5 мм) полученный путем нагрева пека с $T_p = 140$ °С до температуры $T = 850$ °С с выдержкой в течение 1 часа (доля добавки в смеси – 14,72%) [24]; 5 – карбонизат (максимальный размер частиц 10 мм) высокоплавкого пека с $T_p = 202$ °С (20,78%), полученный путем карбонизации при 850 °С с выдержкой 1 час [23].

Полученную смесь карбонизатов нагревали до $T = 1050$ °С и выдерживали в течение 30 мин, полученный продукт можно считать пековым коксом, произведенным в лабораторных условиях. Для получения карбонизатов пеко-коксовой смеси полученный пековый кокс размельчали до размеров ~1 мм, затем смешивали с измельченным (до размеров 0,2 мм) пеком с дальнейшим нагревом до 1000 °С и выдержкой в течение заданного времени. Определяли выход карбонизата пеко-коксовой смеси CP , как процентное отношение массы карбонизата к массе смеси пека и кокса. Карбонизацию пеко-коксовой смеси проводили также в муфельной печи согласно методике, описанной в работе [21]. После карбонизации полученный продукт охлаждался в печи в течение 17-20 часов до комнатной температуры.

Обсуждение результатов

1. Зависимость характеристик пековых продуктов термоокисления от расхода воздуха.

На рис. 6 показаны зависимости выходов продуктов термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством от расхода воздуха.

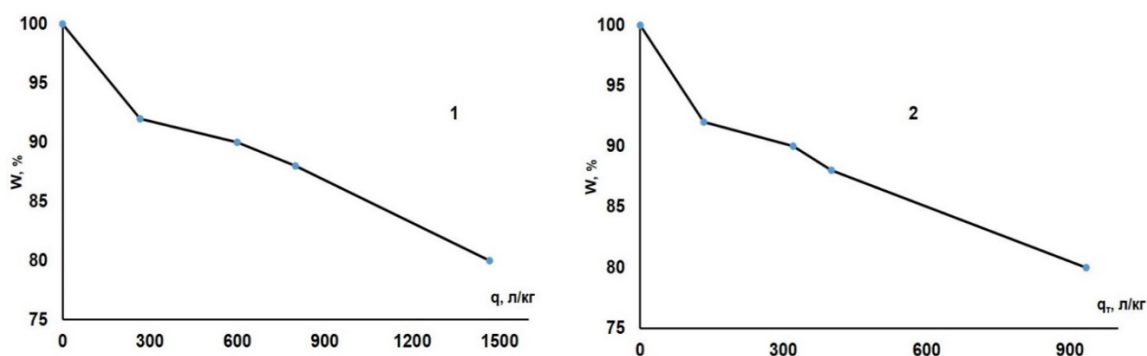


Рис. 6. Зависимость выхода продукта термоокисления электродного пека марки В от расхода воздуха, где 1 – зависимость W от q ; 2 – зависимость W от q_t .

Из рис. 6 для кривой 1 видно, что происходит резкий спад W от 100 до 90% при увеличении q до 300 л/кг вследствие повышения длительности t от 0 до 20 мин. Далее значения W монотонно уменьшались от 90 до 80% при увеличении q от 300 до 1500 л/кг вследствие повышения длительности t от 20 до 110 мин (рис. 4). Для кривой 2 (рис. 6) также наблюдался резкий спад значений W со 100 до 90% при увеличении q_t от 0 до 133 л/кг вследствие повышения длительности τ от 0 до 10 мин (рис. 4). Далее значения W монотонно уменьшались от 90 до 80% при увеличении q_t от 133 до 933 л/кг вследствие повышения длительности τ от 10 до 78 мин (рис. 4).



На рис. 7 показана зависимость значений T_p для пековых продуктов от расхода воздуха при термоокислении электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.

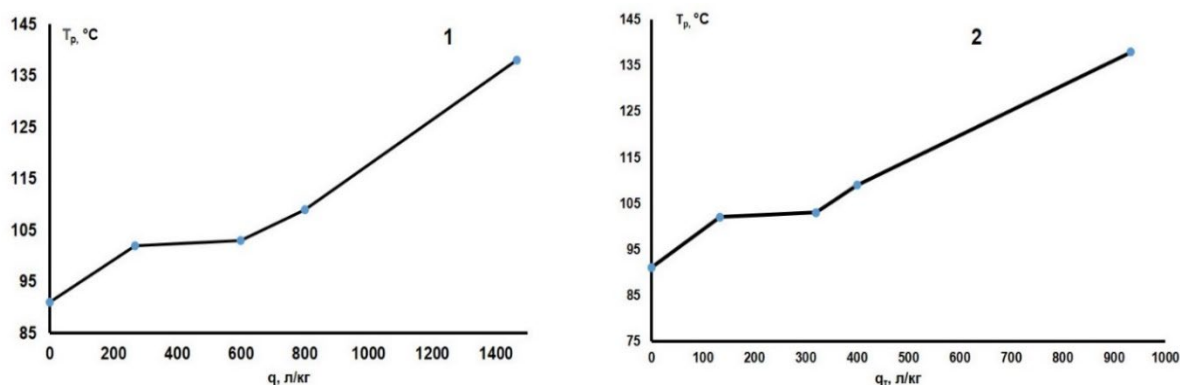


Рис. 7. Зависимость температуры размягчения T_p пековых продуктов термоокисления электродного пека марки В от расхода воздуха, где 1 – зависимость T_p от q ; 2 – зависимость T_p от q_τ .

Из рис. 7 для кривой 1 видно, что происходит резкий рост T_p от 91 до 102 °С при увеличении q до 300 л/кг вследствие повышения длительности t от 0 до 20 мин. Далее значение T_p было практически неизменным при повышении значения q от 300 до 600 л/кг. Затем значения T_p монотонно увеличивались от 103 до 138 °С при увеличении q от 600 до 1500 л/кг вследствие повышения длительности t от 40 до 110 мин (рис. 2). Для кривой 2 (рис. 7) также наблюдался резкий рост T_p от 91 до 102 °С при увеличении q_τ от 0 до 133 л/кг вследствие повышения длительности τ от 0 до 10 мин. После чего также происходило замедление роста T_p при повышении q_τ от 133 до 333 л/кг при повышении длительности τ от 10 до 25 мин. Значения T_p монотонно увеличивались от 103 до 138 °С при увеличении q_τ от 133 до 933 л/кг вследствие повышения длительности τ от 25 до 78 мин (рис. 3).

На рис. 8 представлены зависимости выхода летучих веществ X продуктов термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством от расхода воздуха.

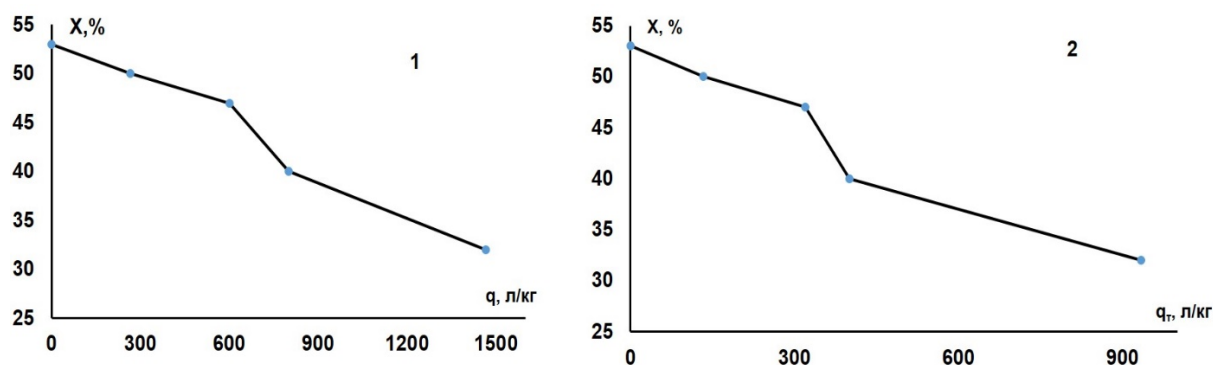


Рис. 8. Зависимость выхода летучих веществ X для пековых продуктов термоокисления электродного пека марки В от расхода воздуха, где 1 – зависимость T_p от q ; 2 – зависимость T_p от q_τ .

Из рис. 8 видно, что уменьшение X от q и q_τ связано с уменьшением выхода летучих веществ от t и τ (рис. 9).

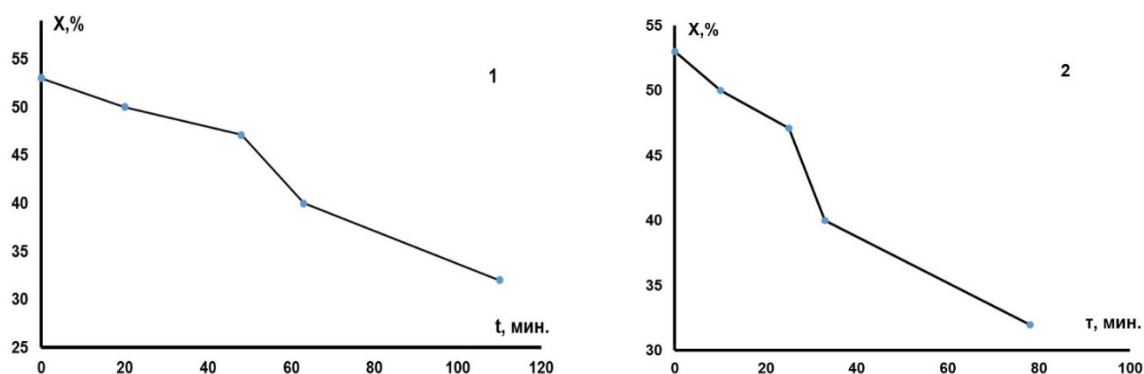


Рис. 9. Зависимость выхода летучих веществ продуктов термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством от длительности: 1 – зависимость X от t [20]; 2 – зависимость X от τ .

Из рис. 9 видно, что происходит уменьшение X вследствие повышения t и τ в процессе термоокисления электродного пека марки В. Данный факт и определяет уменьшение X вследствие увеличения q и q_{τ} .

2. Влияние термоокисления на повышение категории электродного пека.

В работе [18] методом низкотемпературного термоокисления повышали категорию пека с марки В до марки В1. В данной работе следует рассмотреть использование низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством для повышения категории.

Таблица 3. Характеристики электродного пека марки В и полученных из него пеков

№	Название	Режим получения	T_p , °C	X , %
1		Электродный пек марки В	91	53,1
2	П-1	$T = 260-300$ °C, $t = t_n = 12$ мин, $Q = 80$ л/ч	92	52,9
3	П-2	$T = 260-300$ °C, $t = t_n = 25$ мин, $Q = 80$ л/ч	95	52,6

Из таблицы 3 видно, что пеки П-1 и П-2 полученные низкотемпературным термоокислением электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством по своей T_p и выходу летучих веществ X соответствуют пекам марки В1 согласно ГОСТ 10200-2017. Зольность для данных пеков была $\sim 0,15\%$ и, согласно исследованиям, проведенным в работах [17-18], при низкотемпературном термоокислении содержание α_1 -фракции остается идентичным исходному пеку $\alpha_1 = 7,5\%$. Проведем оценку содержания α -фракции согласно результатам работы [20] (представлены в таблице 2): содержание α -фракции в пеках П-1 и П-2 находится в интервале $34,3\% \leq \alpha < 45,4\%$. Из приведенных выше результатов, можно сказать, что пеки П-1 и П-2 соответствуют пекам марки В1 согласно T_p , техническому анализу и фракционному составу.

3. Карбонизация пеков и пеко-коксовой смеси.

Методом нагревания пеков со скоростью $6,8$ °C/мин до 1000 °C с выдержкой в течение 1 часа получали пековые карбонизаты. На рис. 10 представлена зависимость K от длительности термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.

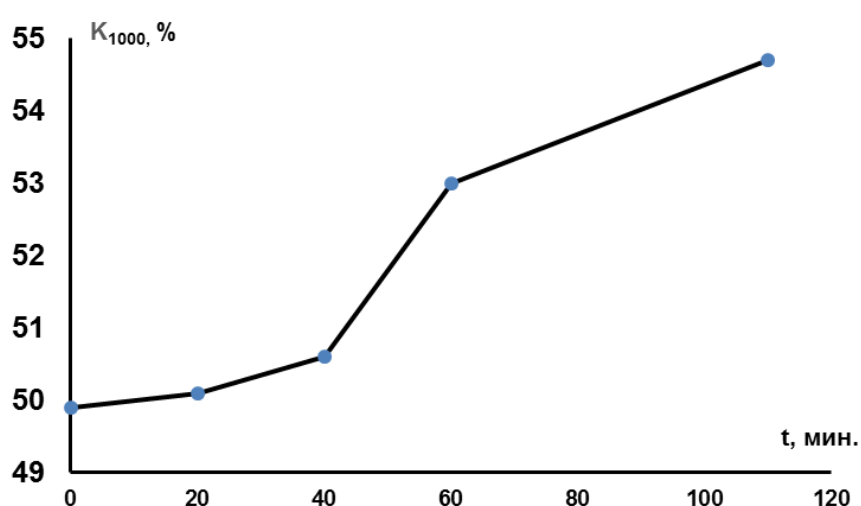


Рис. 10. Зависимость K_{1000} от длительности процесса термоокисления электродного пека марки В.

Из рис. 10 видно, что при увеличении длительности термоокисления электродного пека марки В увеличивается выход карбонизата с 50 до 55%. Резкий рост K_{1000} наблюдался при длительности термоокисления $t \geq 40$ мин. Аналогичный рост K_{850} наблюдался при $t > 20$ мин в работе [20]. В работе [20] рост K_{850} происходил с 48 до 59%. Различия в значениях K_{850} и K_{1000} и их росте в зависимости от t могут быть связаны с различием скорости нагрева (в работе [20] нагрев пеков производился со скоростью 9-10 °С/мин) и различием в конечной температуре карбонизации. Очевидно, что в процессе термоокисления происходили реакции кислорода воздуха с молекулярной структурой пека, приводящие к укрупнению молекул [25], тем самым увеличивая выход карбонизата. Данный результат коррелирует с данными работ [12, 21]. В работах [12, 21] экспериментально показано, что рост выхода карбонизата связан с увеличением α -фракции в пеке.

Рассмотрим влияние различных пеков на выход карбонизата пеко-коксовой смеси. В качестве образцов пека использовали: образец пека с $T_p = 138$ °С (ВТП-1), полученный в работе [20] методом термоокисления в реакторе с большим газовым пространством; высокотемпературный пек с $T_p = 150$ °С (ВТП-2), полученный термоокислением электродного пека в работе [26]; высокоплавкий пек (ВПП) с $T_p = 202$ °С, полученный чередованием термоокисления и термообработки в восстановительной среде при $T \geq 400$ °С в работе [27]. Все перечисленные пеки были получены путем термоокислительной обработки электродного пека марки В. Измельченные пеки ВТП-1, ВТП-2, ВПП, В смешивали с пековым коксом и карбонизировали в муфельной печи. Определяли индекс сбрасывания как процентное отношение кумулятивной массы, т.е. массы карбонизата пеко-коксовой смеси, оставшейся после сброса на ситах номинального размера отверстий, равных 10 мм, к общей массе испытуемого образца. Испытание на сбрасывание проводили путем опрокидывания образцов карбонизатов из металлического ящика на стальную станину, закрепленную на бетонном основании. Испытание на сбрасывание проводили с высоты 1,8 м. Величина индекса сбрасывания характеризует прочностные характеристики получаемого углеродного материала.

**Таблица 4.** Характеристики выходов пеко-коксовой смеси после карбонизации

№	Название (отношение кокс/пек, %)	СР, %	Режим карбонизации	Индекс сбрасывания, %
1	К/ВТП-1 (60/40)	76,4	$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч	98,6
2	К/ВТП-1 (66/34)	82,6	$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч	97,3
3	К/ВПП (40/60)	80,1	$T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 1120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч	99,4
4	К/ВТП-2 (62/38)	80,1	$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч	98,5
5	К/В (60/40)	76,01	$T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 ч	96,6

Из таблицы 4 видно, что максимальное значение СР наблюдалось для образца №2, с соотношением кокса и пека (66/34), но для данного пека был минимальный индекс сбрасывания 97,3%. Из данных таблицы 4 определено использование пека ВТП-1 как продукта термоокисления пека В в реакторе с большим газовым пространством в качестве связующего в получении углеродных конструкционных материалов. Для образца №1 повышение доли пека ВТП-1 с 34 до 40% и увеличение времени карбонизации с 1 до 2 часов уменьшало СР с 82,6% до 76%, зато увеличивало индекс сбрасывания с 97,3% до 98,6%. При использовании пека ВПП и при составлении пеко-коксовой смеси в соотношении 40/60, с дальнейшей карбонизацией был получен неоднородный продукт, состоящий из порошка и из массивной массы. Поэтому для получения высокопрочного и однородного материала увеличили содержание ВПП, ввели дополнительную выдержку при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и увеличили температуру карбонизации. Полученный продукт (образец №3) с применением ВПП имел высокое значение СР и индекса сбрасывания. Также из таблицы 4 видно, что для пеко-коксвой смеси для электродного пека марки В значение СР и индекса сбрасывания ниже, чем для продуктов его термоокисления. Для пека ВТП-1 данный факт связан с увеличением K_{1000} после термоокисления электродного пека марки В (рис. 10). Данный факт также связан с ростом выхода карбонизата для пека ВТП-2 согласно результатам работы [25].

Термоокисление электродного пека в реакторе с большим газовым пространством приводит к росту α -фракции с 34,3% до 45,4% (табл. 2) с минимальным ростом α_1 -фракции. В работе [28] проводили эксперимент по термоокислению в реакторе с большим газовым пространством при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью расхода воздуха $1200\text{ л/кг}\cdot\text{ч}$, рост α -фракции сопровождался ростом α_1 -фракции. При чем в работе [28] воздух подавался ближе к расплавленному пеку, чем в нашей работе.

Зависимости для W (рис. 6), T_p (рис. 7) и X (рис. 8) от расхода воздуха q показывают как меняются данные величины от увеличения q вследствие повышения t . Термоокисление электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством существенно уменьшает W , а повышение T_p происходит в основном за счет увеличения длительности τ . При данном типе термоокисления в основном идут газофазные ($\gamma \rightarrow \alpha_2$) и жидкофазные реакции ($\beta \rightarrow \alpha_2$) при $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, которые приводят к росту α_2 -фракции, опираясь на исследования приведенные в [29, 30]. Также при данном типе термоокисления предположительно происходит отдувка летучих веществ о чем свидетельствуют зависимости (рис. 5 и рис. 9).



Рост значения K_{1000} происходит за счет накопления α -фракции вследствие термоокисления, что количественно увеличивает выход карбонизата. В процессе карбонизации во время нагрева при температуре выше 300 °С происходит рост α_1 -фракции в пеках согласно работам [31, 32], а при температурах 400-500 °С происходят мезофазные превращения, и в данном температурном интервале может наблюдаться усиленный рост α_1 -фракции [33]. Тем самым показано, что α -фракция участвует в процессе карбонизации пека.

Термоокисление увеличивало СР и прочностные характеристики получаемого углеродного материала. Повышение времени карбонизации уменьшало значение СР и повышало прочностные характеристики углеродного материала. Экспериментально показана возможность применения высокоплавкого пека в качестве связующего для получения углеродного материала. Для увеличения СР требовалось увеличения содержания пека ВПП и двукратная выдержка. Карбонизат пека ВПП обладает высоким выходом $K = 80,2\%$ (режим карбонизации согласно таблице 4) и индексом сбрасывания 96,1%.

Выводы

1. Температура размягчения T_p увеличивалась от 91 до 136 °С при увеличении расхода воздуха до 1400 л/кг вследствие повышения длительности термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.
2. Выход летучих веществ X уменьшался от 53 до 32% при увеличении расхода воздуха до 1400 л/кг вследствие повышения длительности термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством.
3. Определены условия низкотемпературного термоокисления электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством при которых получен электродный пек марки В1.
4. Термоокисление электродного пека марки В в реакторе с большим газовым пространством увеличивает выход пекового карбонизата и карбонизата пеко-коксовой смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук» проект № 124041100047-4.

Список источников

1. Utkin Y.A., Yanko E.A., Soloveichik E.Y., Strakhov V.M. Assessing coal pitch as a binder in anode production. *Coke Chem.*, 2012, 55(9), 342-346. DOI: 10.3103/S1068364X12090098.
2. Шеррлюбе В.Г., Селезнев А.Н., Апалькова Г.Д. Вязкопластические свойства масс на основе пеков с различной температурой размягчения. *Химия твердого топлива*, 2003, 5, 17-21.
3. Янко Э.Я. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. *Цветмет*, 1981, 12, 73-76.
4. Ицков М.Л., Свобода Р.В., Фролов В.И. Влияние температуры размягчения связующих материалов на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1983, 12, 33-35.



5. Ицков М.Л., Дыблина Н.П., Денисенко В.И., Вегнер А.А., Сергин Е.И. О влиянии альфа-фракции каменноугольного пека на эксплуатационные характеристики анодной массы. *Цветмет*, 1986, 8, 51-54.
6. Назаренко Н.А. Исследование качества анодной массы, приготовленной на высокотемпературных пеках. *Вестник харьковского национального технического университета ХПИ*, 2011, 43, 25-31.
7. Неведров А.В., Папин А.В., Боброва И.В., Макаревич И.А. Исследование характеристик образцов используемых в качестве связующего для электродной промышленности. *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2025, 1, 94-101. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-94-101.
8. Базегский А. Е., Школлер М.Б. Исследование процесса термического растворения угля с целью получения связующего для огнеупорных масс. Сообщение 1. Получение связующего. *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*, 2016, 59(8), 517-522. DOI: 10.17073/0368-0797-2016-8-517-522.
9. Мухамедзянова А.А., Хайбуллин А.А., Панов И.И., Исханов И.А. Пат. Р.Ф. № 2647735. Способ получения нефтяного высокотемпературного связующего пека, 2018.
10. Фризоргер В.К., Манн В.Х., Анушенков А.Н., Храменко Н.А. Пат. Р.Ф. № 2288938. Способ получения пека связующего для электродных материалов, 2006.
11. Лапина Н.А., Стариченко Н.С., Лейн Е.С., Островский В.С., Аверина М.В., Липкина Н.В. АС. 1772130 СССР. Способ получения электродного пека, 30.10.1992.
12. Ковалев Р.Ю. Сравнительный анализ фракционного состава пеков, полученных из каменноугольной смолы в зависимости от технологии получения. *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия*, 2024, 58(4), 147-158. DOI: 10.26456/vtchem2024.4.15.
13. Barnakov C.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Usov O.M., Samarov A.P., Kozlov A.P. Benefits of ultrasound in pitch production from coal tar and its mixtures with styrene distillation residue. *Coke Chem.*, 2016, 59(5), 192-195. DOI: 10.3103/S1068364X16050021.
14. Barnakov C.N., Vershinin S.N., Khokhlova G.P., Samarov A.P., Kozlov A.P. Production of coal pitch by the oxidation of coal extracts in anthracene. *Coke Chem.*, 2016, 59(8), 313-315. DOI: 10.3103/S1068364X16080020.
15. Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M., Naymushina T.M. Pitch Production from Mixtures of Coal Tar and Rubber Crumbs. *Coke Chem.*, 2018, 61(8), 305-307. DOI: 10.3103/S1068364X18080033.
16. Barnakov C.N., Khokhlova G.P., Usov O.M. New Materials for Binder-Pitch Production. *Coke Chem.*, 2019, 62(10), 464-467. DOI: 10.3103/S1068364X1910003X.
17. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование свойств продуктов низкотемпературного термоокисления электродного каменноугольного пека. *Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки*, 2024, 15(1), 221-227. DOI: 10.37614/2949-1215.2024.15.1.035.
18. Ковалев Р.Ю. Влияние термоокисления электродного пека на изменения его состава и свойств. *От химии к технологии шаг за шагом*, 2025, 6(1), 55-64. DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-55-64.
19. Petrovykh A.P., Moskalev I.V., Kisel'kov D.M., Valcifer V.A., Strelnikov V.N. Analysis and comparison of properties of air-blown and of thermally treated pitches. *Coke Chem.*, 2015, 58(1), 23-31. DOI: 10.3103/S1068364X1501007X.
20. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование продуктов термоокислительной обработки каменноугольного электродного пека в реакторе с большим газовым пространством. *Кокс и химия*, 2025, 1, 19-24. DOI: 10.52351/00232815_2025_1_19.
21. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Исследование влияния термообработки электродных пеков на выход продуктов карбонизации. *Химия в интересах устойчивого развития*, 2024, 32, 839-844. DOI: 10.15372/KhUR2024.
22. Ковалев Р.Ю. Карбонизация высокотемпературных пеков. Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы I международной VII Всероссийской конференции, Кемерово, 27-29 ноября 2024 года. Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 2025. С. 221.1-221.3.
23. Ковалев Р.Ю., Никитин А.П. Термическая обработка электродных каменноугольных пеков и смесей на их основе. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*, 2025, 1(51), 63-71. DOI: 10.57070/2304-4497-2025-1(51)-63-71.



24. 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.
25. Choi K.H., Lee S.Y., Hong I., Son S., An J.C., Kim S. Molecular-level investigation of coal-tar pitch treated by air blowing: Revealing the restructure of aromatic compounds via radical reactions. *Carbon*, 2023, 203, 377-385. DOI: 10.1016/j.carbon.2022.11.022.
26. Ковалев Р.Ю., Гаврилюк О.М. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека. Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента. Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. С. 356-357.
27. Ковалев Р.Ю., Наймушина Т.М. Термообработка электродного пека. Материалы во внешних полях: труды XIII Международного онлайн-симпозиума, Новокузнецк, 20 марта 2024 года. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2024. С. 93-94.
28. Martin Y., Garcia R., Keating P., Snape C.E., Moinelo S.R. A Study of the Polymerization and Condensation Reactions during the Heat Treatment of Pitches under Gas-Blowing Conditions, *Energy Fuels*, 2000, 14, 380-392. DOI:10.1021/ef9901443.
29. Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека. *Кокс и химия*, 2002, 9, 35-43.
30. 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.
31. Гайсаров М.Г., Мальцев 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.
32. Twigg A.N. Relationship between chemical structure and secondary quinoline insoluble formation in electrode binder pitches. *Fuel*, 1987, 66(11), 1540-1543.
33. Cao Y., Zang C., Zhang J., Gao F., Liu Y. High thermal-conductivity mesophase pitch-based graphite fiber with circular cross-section through a spinneret with a Y-shaped spinning hole. *Carbon Trends*, 2023, 10, 100244. DOI: 10.1016/j.cartre.2022.100244.

Поступила в редакцию 11.08.2025

Одобрена после рецензирования 07.11.2025

Принята к опубликованию 20.11.2025