

**ДАВЛЕНИЕ КАК ФАКТОР  
ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА  
ПОЛУЧЕНИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОГО  
ЭЛЕКТРОДНОГО ПЕКА**

© 2009 Скрипченко Н.П., Клешня Г.Г.  
(ОАО «АКХЗ»),  
Рубчевский В.Н., к.т.н., Чернышов Ю.А.  
(ОАО «Запорожжкокс»),  
Чешко Ф.Ф., к.т.н., Питюлин И.Н., д.т.н.  
(УХИН)

---

*В статье показано влияние повышенного давления на процесс термической обработки каменноугольного пека и высококипящих фракций каменноугольной смолы.*

The article shows the influence of high pressure in the process of coal thermal processing and high-pitch coal tar fractions.

Ключевые слова: электродный пек, связующее, пропитка, антраценовая фракция, термическая обработка, пары, давление.

Возросшие требования к эксплуатационным свойствам графитированных электродов обуславливают необходимость создания новых технологических процессов получения сырьевых материалов: электродного пека с повышенной температурой размягчения, отличающегося высокой спекающей способностью, и пропиточного пека

В настоящее время основным технологическим приемом получения электродного пека с температурой размягчения выше 80 °С является окислительная дегидрополиконденсация – термическая обработка среднетемпературного пека (СТП) в кубах-реакторах непрерывного действия при температуре 340-370 °С с продувкой реакционной среды технологическим воздухом в качестве фактора, интенсифицирующего процесс термообработки [1, 2]. Однако, как показывает производственная практика, зачастую возникают осложнения со сбалансированностью всего комплекса свойств пека. Особенно остро эта проблема встает при переработке СТП, полученных на основе смол низкой степени пиролиза, изначально содержащих недостаточные количества высокомолекулярных фракций группового состава [3]. Обеспечивая возможность получения электродных связующих марок Б и Б1 по ГОСТ 10200, данный метод имеет ограниченную возможность производства электродных пеков, характеризующихся более высокими значениями массовых долей высокомолекулярных фракций.

Установлено, что посредством применения специальных технологических приемов можно не только добиться интенсификации процессов взаимных превращений группового состава пека при температурном воздействии, но и осуществлять целенаправленное влияние на групповой состав конечного продукта [4]. В качестве приемов подобного воздействия могут использоваться повышение давления в реакционном объеме, введение в реакционную систему различных химически активных добавок и т.п.

Вопросу изучения влияния давления на процессы термохимических превращений соединений каменноугольного пека и некоторых индивидуальных соединений каменноугольной смолы посвящено значительное число исследований [4-8]. Однако в этих работах лишь устанавливаются количественные зависимости изменения свойств каменноугольного пека и карбонизированных остатков. В процессе термического воздействия на органические соединения каменноугольного пека (смолы) протекают две последовательно-параллельные реакции – распад (деструкция) макромолекул органических соединений и конденсация (синтез) продуктов первичного разложения молекул. Поскольку вторичные реакции бимолекулярны, то в отличие от реакций деструкции скорость их протекания зависит от величины давления [9].

С другой стороны, давление само по себе может оказывать определенное влияние и на распад макромолекул, т.е. на первичные реакции [10]. Учитывая, что реакции термополимеризации органических соединений протекают по радикальному механизму, вполне допустимо для оценки влияния внешнего давления на этот процесс оперировать некоторыми понятиями из химии полимеризации мономеров. Так, на основании исследований влияния

давления на отдельные стадии радикальной полимеризации [11, 12] были сделаны следующие выводы:

- внешнее давление незначительно замедляет мономолекулярное образование иницирующих радикалов;

- давление существенно ускоряет развитие радикальных цепей;

- давление оказывает незначительное влияние (возможно, тормозящее) на обрыв цепи.

Авторы считают, что первые два эффекта можно объяснить с точки зрения теории переходного состояния, если учесть изменения объема молекул при процессе деструкции и образовании связей. Последний эффект позволяет предположить, что рекомбинация свободных радикалов представляет собой стадию, контролируемую диффузией.

Для большинства реакций полимеризации при атмосферном давлении, существует так называемая предельная температура, выше которой скорость деструкции превышает скорость полимеризации. Установлено [13], что с повышением давления предельная температура возрастает.

Кроме того, создание внешнего давления увеличивает время пребывания образующихся летучих продуктов внутри реакционного объема, способствуя тем самым возрастанию вероятности участия этих продуктов в последующих реакция синтеза.

Как показали исследования газовой фазы при высокотемпературном нагреве пека, в ее состав входит определенное количество водорода, что свидетельствует о разрыве связей С-Н. При этом образуется активный водород, который или покидает реакционный объем, или остается в нем, способствуя развитию реакций восстановительной деполимеризации [14]. Последнее препятствует глубокому протеканию процессов накопления высококонденсированных соединений. Применение внешнего давления приводит к увеличению времени пребывания образующегося активного водорода внутри реакционной массы, что способствует стабилизации образующихся свободных радикалов посредством насыщения

свободных связей водородом. Образующиеся таким образом соединения при дальнейшем повышении температуры могут вновь подвергаться деструкции и при достаточном количестве активного водорода в реакционном объеме, процесс термического разложения будет идти в сторону накопления низкомолекулярных соединений.

Рассматривая процесс термообработки под давлением каменноугольного пека (и/или смолы) и влияние на химические реакции выделяющегося атомарного водорода представляется допустимым провести аналогию с процессом пластификации каменного угля под внешним газовым давлением [15]. На основании экспериментальных работ авторы делают вывод, что в результате стабилизации образующихся свободных радикалов атомарным водородом при термообработке углей растворимость продуктов реакции в органических растворителях зависит от величины внешнего давления. При этом, чем выше давление, тем более вероятна стабилизация образующихся свободных радикалов и тем глубже могут пройти процессы деполимеризации, что сопровождается увеличением растворимости

Таким образом, механизм направленного регулирования свойств и группового состава каменноугольного пека под влиянием внешнего газового давления можно представить следующим образом:

- при относительно медленном нагреве избирательная деструкция по наиболее слабым связям (непредельные соединения, метильные группы и др.), при ускоренном нагреве разрыв связей становится случайным, т.к. вследствие перегрева материала одновременно происходит разрыв как слабых, так и более прочных связей;

- возникновение свободных радикалов, одни из которых, насыщаясь образующимся атомарным водородом, образуют

низкомолекулярные растворимые в органических растворителях соединения, другие, обедненные водородом, участвуют в реакциях конденсации;

– превращение соединений алифатического ряда главным образом в газообразные продукты, а ароматических – в продукты с более высоким выходом конденсированных соединений (типа нерастворимых в толуоле), количество которых возрастает при наличии заместителей, гетероатомов и др., а также при повышении давления или тепловом ударе;

– стадийность протекания термической деструкции полисопряженных систем, стабилизирующихся при каждой данной температуре, вследствие чего повышается термическая стойкость конечного продукта, что находит отражение в ходе реакции радикальной термической полимеризации,

приводящей к увеличению выхода коксового остатка.

В рамках настоящей работы нами были выполнены исследования по влиянию на термообработку СТП величин давления и температуры. Исследования выполнялись на лабораторном реакторе-автоклаве, результаты представлены в табл. 2 и 3. В качестве исходного сырья использовался среднетемпературный пек СПЦ ОАО «АКХЗ», полученный на основе смолы низкой степени пиролиза: температура размягчения – 68,0 °С; массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, ( $\alpha$ -фракция) – 21,0; массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, ( $\alpha_1$ -фракция) – 6,0 %; выход летучих веществ – 61,8 %.

Таблица 2

Показатели	Давление, кг/см <sup>2</sup>			
	1,0	2,0	10,0	13,0
Температура размягчения, °С	73,0	80,0	89,0	95,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, ( $\alpha$ -фракция), %	27,3	31,2	37,6	34,0
Прирост $\alpha$ -фракции ( $\Delta$ ), %	+6,3	+3,9	+6,4	-3,6
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, ( $\alpha_1$ -фракция), %	7,1	7,4	9,3	13,9
Массовая доля $\alpha_2$ -фракции, %	20,2	23,8	28,3	20,1
Выход летучих веществ, %	57,8	54,5	53,5	54,6

Примечание: температура термообработки 370 °С.

Таблица 3

Показатели	Температура, °С			
	300	335	370	380
Температура размягчения, °С	72,0	78,0	89,0	98,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, ( $\alpha$ -фракция), %	26,5	32,0	37,6	32,0
Прирост $\alpha$ -фракции ( $\Delta$ ), %	+5,5	+5,5	+5,6	-5,6
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, ( $\alpha_1$ -фракция), %	8,1	8,4	9,3	15,6
Массовая доля $\alpha_2$ -фракции, %	18,4	23,6	28,3	16,4
Выход летучих веществ, %	56,1	55,3	53,5	55,9

Примечание: давление при термообработке 10,0 кг/см<sup>2</sup>

Как свидетельствуют данные табл. 2, при термообработке исходного СТП под давлением выше 10,0 кг/см<sup>2</sup> в жидкой фазе интенсифицируются процессы наращивания

полимерных цепей и начинают протекать процессы термодеструкции. Вследствие этого уменьшается прирост массовой доли  $\alpha$ -фракции и происходит накопление высокомолекулярной составляющей пека –  $\alpha_1$ -фракции за счет наиболее ценной компоненты группового состава –  $\alpha_2$ -фракции. При давлении ниже  $2,0 \text{ кг/см}^2$  скорость процессов поликонденсации существенно снижается. Сходное влияние на процесс термической обработки пека под давлением оказывает температурные условия (табл. 3).

На рис. 1 и 2 приведены графики, иллюстрирующие изменение массовых долей  $\alpha$ -,  $\alpha_1$ - и  $\alpha_2$ -фракций в зависимости от давления и температурных условиях процесса. Характер изменения этих показателей подтверждает высказанное выше предположение.

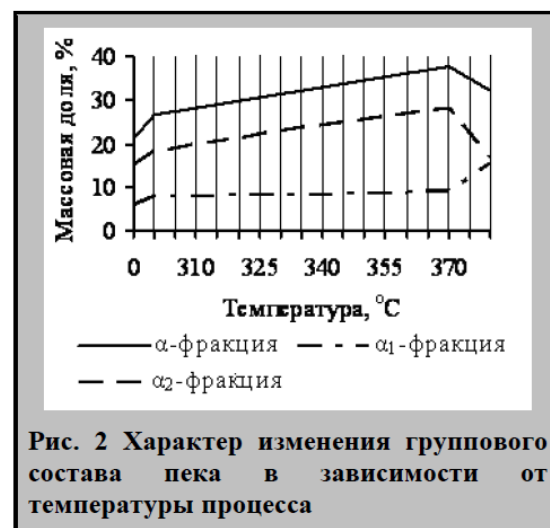


**Рис. 1** Характер изменения группового состава пека в зависимости от величины давления

Таким образом, применение повышенного давления способно оказывать интенсифицирующее влияние на процессы уплотнения, протекающие в расплаве СТП при термообработке. В то же время, препятствование эвакуации паров легкокипящих компонентов может привести к ухудшению таких качественных показателей электродного пека, как выход летучих веществ и легкокипящих фракций, вязкость и

др. [3, 16]. Для предотвращения этого негативного эффекта представляется необходимой разработка специального технологического приема.

Как известно, для получения высококачественных крупногабаритных графитированных электродов с повышенными токовыми нагрузками требуется игольчатый (пековый или нефтяной) кокс и специальный пек-связующее [17, 18]. Кроме того, для этих изделий необходим так же импрегнант, дающий при графитации кокс анизотропной структуры. Однако наличие в сырье для получения каменноугольного пропиточного пека даже 1,0-1,5 % первичной  $\alpha_1$ -фракции приведет к получению неграфитирующегося кокса с дефектами упаковки углеродных слоев.



**Рис. 2** Характер изменения группового состава пека в зависимости от температуры процесса

Поэтому определенный научный и практический интерес представляли исследования по получению пропиточного пека из высококипящих фракций каменноугольной смолы – антраценовых, не содержащих  $\alpha_1$ -фракции.

Выбор этого сырья был обусловлен следующими соображениями:

- антраценовая фракция обладает наибольшей средней молекулярной массой из всех фракций каменноугольной смолы (исключая пек, содержащий первичную  $\alpha_1$ -фракцию);

– по сравнению с каменноугольной смолой и пеком антраценовая фракция отличается более однородным химическим составом. Это позволяет предположить, что процессы зарождения, роста и коалесценции мезофазы в пеке, полученном на ее основе, будут протекать в более узких температурных интервалах. Последнее должно обеспечить высокую степень структурной анизотропии конечного материала.

Основываясь на этих предпосылках, нами в лабораторных условиях выполнены исследования процесса получения пропиточного пека на основе антраценовой фракции методом термической обработки под избыточным давлением.

В качестве исходного сырья использовалась антраценовая фракция следующей характеристики: плотность,  $\text{кг/см}^3$  – 1170; массовая доля  $\alpha$ -фракции, % – 0,8; массовая доля  $\alpha_1$ -фракции, % – отс.

Фракцию подвергали нагреву при 450-500 °С в течение 2-2,5 ч под давлением 35-65  $\text{кг/см}^2$ . На рис. 3 приведено изменение характеристик разгонки исходной и термообработанной фракций.

Полученный промежуточный продукт (термоконденсированная фракция) разгонялся в лабораторной кубовой установке периодического действия. В табл. 3,4 и 5 приведены результаты экспериментов, иллюстрирующие влияние температуры термообработки на качество получаемого пека. Давления и продолжительность выдержки.

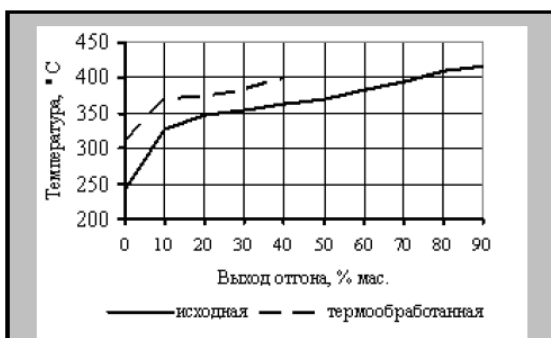


Рис. 3 Кривые разгонки антраценовой фракции

Таблица 3

№№ опыта	Температура термообработки, °С	Качество пропиточного пека				Выход пека, %
		Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Массовые доли, %		
				$\alpha$ -фракции	$\alpha_1$ -фракции	
1	400	46,0	78,0	15,0	1,2	50
2	450	61,0	64,8	20,0	1,8	60
3	500	62,0	63,8	21,6	2,4	60,3
4	550	67,1	62,0	21,9	2,9	61,1

Примечание: Давление собственных паров 50  $\text{кг/см}^2$ ; продолжительность термообработки – 2 ч.

Таблица 4

№№ опыта	Давление собственных паров, $\text{кг/см}^2$	Качество пропиточного пека				Выход пека, %
		Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Массовые доли, %		
				$\alpha$ -фракции	$\alpha_1$ -фракции	
1	35	48,0	76,0	12,0	0,9	39
2	40	54,0	70,0	16,0		48
3	50	62,0	63,8	21,6	2,4	60,3
4	55	63,0	63,5	23,0	2,6	61,0
5	60	64,0	62,5	23,8	2,9	61,5

6	65	64,5	62,7	24,0	3,2	61,7
---	----	------	------	------	-----	------

Примечание: Температура термообработки 500 °С; продолжительность термообработки – 2 ч.

Таблица 5

№№ опыта	Продолжительность термообработки, час	Качество пропиточного пека				Выход пека, %
		Температура размягчения, °С	Выход летучих веществ, %	Массовые доли, %		
				α-фракции	α <sub>1</sub> -фракции	
1	1,5	60,0	64,5	20,3	1,9	55,3
2	2,0	62,2	63,8	21,6	2,4	60,3
3	2,5	62,5	63,6	21,9	2,6	60,7
4	3,0	63,0	63,9	23,0	3,5	61,0

Примечание. Температура термообработки 500 °С; давление собственных паров 50 кг/см<sup>2</sup>.

Таким образом, существует принципиальная возможность получения пропиточного пека методом термической обработки под давлением антраценовой фракции и последующей разгонки подготовленного сырья при соблюдении оптимальных условий процесса.

Определенным недостатком метода следует считать невысокий выход целевого продукта: 25-30 %, однако для наиболее ответственных потребителей и отдельных видов изделий производство и применение такого вида пропиточных материалов, по нашему мнению, будет экономически оправданно.

#### Библиографический список

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
2. Питюлин И.Н., Должанская Ю.Б. Состояние и направления совершенствования технологии производства электродного пека и пекового кокса // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации. – 1991. – Вып.5. – С. 19-30.
3. Клешня Г.Г., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 63-68.

4. Мочалов В.В. Особенности структуры электродных пеков // Сырьевые материалы электродного производства. Сб. научн. тр. НИИГрафит, ГОСНИИЭП. – М.: НИИГрафит, 1986. – С.5-19.

5. Матусьяк Н.И., Степаненко М.А., Крикунова Л.И. Изменение свойств каменноугольного пека путем термического воздействия под давлением // Кокс и химия. – 1969. – № 1. – С. 22-27.

6. Fitzer E., Terwish B. // Carbon. – 1973. – V. 11. – № 5. – P. 570-574.

7. Whang P.W., Dachille J., Walker P.L. // High-Temp. – High-Pressures. – 1974. – № 6. – P. 127-147.

8. Marsh H., Foster J.M., Hermon M.H. // Carbon. – 1973. – № 4. – P. 424-425.

9. Веселовский В.С. Химическая природа горючих ископаемых. – М.: Изд. АН СССР. – 1955. – С. 295-296.

10. Добрянский А.Ф. Научные основы крекинга нефти. ОНТИ, 1935. – 99 с.

11. Walling C. // Polymer Sci. – 1960. – № 48. – P. 335.

12. Weale K.E. // Quart. Rev. Chem. Soc. – 1962. – № 41. – P. 267.

13. Hamman S.D. Annual Review of Phys. Chem. 1964. – 15. – P. 349-370.

14. Оречкин Д.Б. Труды Восточно-Сибирского филиала АН СССР. Сер. химическая, вып. 3. – 1955. – С. 105.

15. Скляр М.Г., Шустиков В.И. Влияние давления при термическом разложении углей

// Химия и технология топлив и масел. – 1962. – № 8. – С. 39-42.

**16. Клешня Г.Г., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.И.** О некоторых технологических приемах формирования качественных показателей каменноугольного электродного пека. – 2007. – № 3-4. – С. 47-54.

**17. Питюлин И.И., Шустиков В.И.** Новые сырьевые материалы для производства электродов // Кокс и химия. – 1990. – № 7. –

С. 15-18.

**18. Питюлин И. И., Слепова В.М.** Исследование взаимодействия пекового игольчатого кокса со связующими материалами // Кокс и химия. – 1995. – № 8. – С. 22-26.

Рукопись поступила в редакцию 21.10.2008