

Факторы, влияющие на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков*

Factors affecting formation of the mesophase structure of coal tar pitches

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-7-34-37>

НЕВЕДРОВ А.В.

Канд. техн. наук, доцент,
доцент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный
технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор химических наук, профессор,
научный руководитель Института
химических и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный
технический университет им. Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

ПАПИН А.В.

Канд. техн. наук, доцент,
доцент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный
технический университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: pav.htnt@kuzstu.ru

Мезофазные пеки являются ценным сырьем для производства углеродных волокон, которые имеют уникальные свойства и широкую область применения. Использование каменноугольного сырья для получения мезофазных пеков по сравнению с нефтяным сырьем обеспечивает более высокий выход продукта. При получении мезофазных пеков из каменноугольной смолы наиболее значимыми факторами, оказывающими влияние на формирование мезофазы в каменноугольных пеках, являются: качество исходного сырья, температура и время синтеза мезофазного пека, состав газовой среды в реакторе. Были проведены исследования по получению мезофазных пеков из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» при температурах стадии синтеза мезофазного пека в среде аргона, равных 390 и 420°C. Для полученных образцов пеков были определены качественные характеристики. Результаты исследований показали, что полученный при 420°C мезофазный пек пригоден для производства углеродных волокон.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каменноугольный пек, синтез, углеродное волокно, мезофазный пек.

Для цитирования: Неведров А.В., Черкасова Т.Г., Папин А.В. Факторы, влияющие на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков // Уголь. 2024;(7):34-37. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-34-37.

Abstract

Mesophase pitches are a valuable raw material for the production of carbon fibers, which have unique properties and a wide range of applications. The use of coal raw materials for the production of mesophase pitches in comparison with petroleum raw materials provides a higher yield of the product. When producing mesophase pitches from coal tar, the most significant factors influencing the formation of mesophase in coal pitches are: the quality of the feedstock, the temperature and time of synthesis of mesophase pitch, the composition of the gas medium in the reactor. Studies have been conducted on the production of mesophase

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1193).



**НОЦ
КУЗБАСС**

Научно-образовательный
центр «Кузбасс»

itches from coal tar of PJSC «Coke» at temperatures of the synthesis stage of mesophase pitch in argon medium equal to 390 and 420 °C. Qualitative characteristics were determined for the obtained peck samples. The research results showed that the mesophase pitch obtained at 420 °C is suitable for the production of carbon fibers.

Keywords

Coal tar, coal pitch, synthesis, carbon fiber, mesophase pitch.

For citation

Nevedrov A.V., Cherkasova T.G., Papin A.V. Factors affecting formation of the mesophase structure of coal tar pitches. *Ugol'*. 2024;(7):34-37. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-34-37.

Acknowledgements

The research was financially supported by a grant from the Russian Ministry of Education and Science (Agreement No. 075-15-2022-1193).

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные волокна обладают низкой плотностью, химической стойкостью в агрессивных средах, прочностью при высоких температурах, хорошими тепло- и электрофизическими свойствами, устойчивостью к радиационному излучению, высокой адсорбционной активностью и другими уникальными свойствами [1, 2]. Благодаря этим свойствам углеродные волокна имеют широкую область применения: производство композиционных, теплозащитных, хемостойких и других видов материалов [3, 4, 5].

В качестве исходного сырья для производства углеродных волокон могут использоваться вискозное волокно, полиакрилонитрильное волокно или мезофазные пеки [6, 7, 8]. Углеродное волокно на основе мезофазного пека значительно превосходит по физико-механическим и теплофизическим свойствам углеродные волокна на основе полиакрилонитрильных и вискозных волокон. Поэтому исследование и разработка технологии получения мезофазных пеков являются актуальным направлением для аэрокосмической промышленности, оборонной промышленности, наукоемкого производства и других отраслей [5, 7].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Существует множество методов производства мезофазных пеков, однако точная технология является закрытой информацией предприятий-разработчиков. Для получения мезофазного пека из изотропного пека его подвергают термической обработке. Режим обработки зависит от происхождения пека, его молекулярной массы и фракционного состава и заключается в предварительной отгонке низкомолекулярных соединений вакуумной дистилляцией и последующей термической обработке.

При отгонке низкомолекулярных соединений происходит концентрирование высокомолекулярных фракций за счет испарения легколетучих веществ с минимальным участием термолитических реакций уплотнения углеводородов. Вакуум-дистиллированные пеки получают путем непрерывной дистилляции либо каменноугольной смолы, либо среднетемпературного пека в условиях разряжения при температуре, не превышающей 350-380°C.

Получаемые пеки практически не содержат вторичной α_1 -фракции. В ходе последующей термической обработки молекулярная масса пека продолжает расти. От температуры и длительности термической обработки зависит содержание мезофазы [6].

При нагревании природных или синтетических изотропных пеков, включающих ароматические соединения, в статических условиях при температуре от 350 до 500°C в пеке формируются нерастворимые мезофазные сферы (мезосферы) небольшого диаметра, размер которых постепенно увеличивается по мере нагревания. Мезосферы состоят из молекулярных слоев, ориентированных в одном направлении. Мезосферы можно наблюдать с помощью микроскопа в отраженном поляризованном свете [8].

При дальнейшем нагреве размер мезосфер продолжает расти, мезосферы вступают друг с другом в контакт и постепенно сливаются. По мере слияния в пеке образуются домены ориентированных молекул, размеры которых значительно превосходят размеры первоначальных мезосфер. При дальнейшем объединении доменов образуется объемная мезофаза, в которой переход от домена к домену может происходить плавно и непрерывно через постепенно изгибающиеся молекулярные слои, а может через резкие изгибы слоев.

Таким образом, процесс формирования мезофазы в пеках идет в четыре стадии [9, 10]:

- генерация оптически анизотропных сфер в изотропной матрице;
- рост анизотропных сфер в изотропной матрице;
- слияние анизотропных сфер в изотропной матрице;
- деформация и распад анизотропных сросшихся сфер с образованием объемной жидкокристаллической мезофазы [11].

Применение каменноугольного сырья для производства мезофазного пека является более выгодным, чем использование нефтяного сырья, поскольку оно обеспечивает более высокий выход мезофазного пека и обеспечивает более низкую себестоимость продукции [7]. После термической обработки каменноугольного пека при температуре выше 400°C в получаемом продукте наблюдается высокое содержание мезофазы [12].

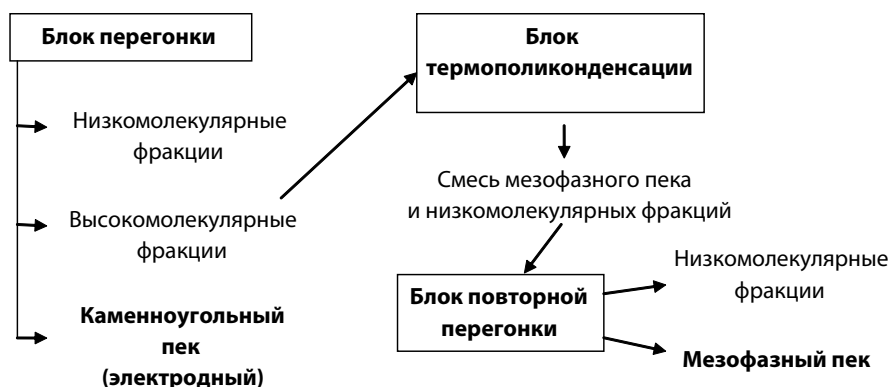
Согласно результатам исследований, представленным в научной литературе [13], термическая обработка исходного сырья для получения мезофазных пеков должна осуществляться при температурах не ниже 400°C, время термической обработки должно быть не менее 14 ч. При уменьшении времени термической обработки содержание мезофазы в пеке сокращается. Увеличение вязкости исходного сырья и содержания в нем нерастворимых в хинолине веществ затрудняет образование мезофазы. Термическая обработка должна проводиться в инертной среде или вакууме, так как термическое окисление способствует протеканию реакции дегидрополиконденсации, которая подавляет рост мезофазы [14, 15, 16].

Таким образом, главными факторами, влияющими на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков, являются: качество исходного сырья, температура термической обработки, время термической обработки, инертность газовой среды в реакторе.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОФАЗНОГО ПЕКА ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» с учетом опыта применения лабораторных установок по вакуумной и атмосферной перегонкам каменноугольной смолы [17, 18], исследования качества получаемых продуктов была разработана технология получения мезофазного пека из каменноугольной смолы. Данная технология состоит из основных блоков, представленных на *рисунке*.

Согласно данной технологии, сначала исходная каменноугольная смола подвергается перегонке под вакуумом для получения различных ее фракций при температуре 440°C. Тяжелая фракция в виде каменноугольного пека соответствует качеству электродного пека и для дальнейшей переработки не используется. Для синтеза мезофазного пека применяется дистиллят, состоящий из различных высокомолекулярных фракций. Все эти фракции загружаются в реактор и подвергаются воздействию высоких температур – вплоть до 500°C и давлений (до 100 атмосфер). Синтез мезофазного пека проводится в атмосфере аргона. По окончании процесса синтеза проводится повторная отгонка фракций, которые в процессе синтеза стали побочными продуктами (низкомолекулярные фракции) при температуре 430-440°C. Далее полученный мезофазный пек выгружается из реактора.



Технологическая блок-схема получения мезофазного пека
Process flowchart of mesophase pitch production

Качественные характеристики мезофазного пека Qualitative characteristics of the mesophase pitch

Наименование показателя	Фактические значения	Нормативные значения
Содержание мезофазы на объемном уровне, не менее, %	56	40
Межплоткостное расстояние <i>d</i> , не более, нм	0,3363	0,338
Содержание летучих веществ, не более, %	17,7	40
Зольность, не более, %	0,07	0,50
Внешний вид	Твердый продукт черного цвета	–
Предельный размер частиц мезофазы, не менее, мкм	106	100

Для отработки технологии получения мезофазного пека из каменноугольной смолы для производства углеродных волокон было проведено несколько процессов синтеза мезофазного пека по следующим режимам термической обработки (стадии синтеза):

- режим 1: термическая обработка при 390°C и давлении 63-70 атмосфер;
- режим 2: термическая обработка при 420°C и давлении 63-70 атмосфер.

Синтез осуществляли в атмосфере аргона для создания инертной среды с целью предотвращения окисления. Синтез проводился после процесса предварительной вакуумной разгонки. После синтеза проводился процесс отгонки низкомолекулярных фракций.

При проведении процесса синтеза по режиму 1 не были получены какие-либо высокотемпературные фракции пека в процессе термополиконденсации. В реакторе не происходил процесс синтеза мезофазного пека, и после проведения процесса из реактора извлекался исходный продукт. При проведении процесса синтеза по режиму 2 был получен мезофазный пек.

Для полученного лабораторного образца мезофазного пека были сделаны шлифы для исследования методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете с целью определения предельного размера мезосфер по методике ASTM D 4616-95R18. Также для образца мезофазного пека были исследованы и другие качественные характеристики, имеющие наибольшее значение для применения мезофазного пека в производстве углеродных волокон. Результаты исследований представлены в *таблице*.

Результаты исследований показывают, что качество полученного образца мезофазного пека по всем показателям соответствует требованиям, предъявляемым к пековому сырью для производства углеродных волокон (см. *таблицу*). Температурный режим стадии синтеза мезофазного пека, соответствующий температуре 420°C, обеспечивает необходимые условия для формирования мезофазы в каменноугольном пеке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа результатов обзора современной научной литературы, касающейся проблемы получения мезофазных пеков, можно сделать вывод о том, что наиболее значимыми факторами, оказывающими наибольшее влияние на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков, являются: качество исходного сырья, температурный режим стадии синтеза мезофазного пека, продолжительность стадии синтеза, состав газовой среды в реакторе.

Результаты проведенных исследований по получению мезофазных пеков из каменноугольной смолы показали, что температурный режим стадии синтеза мезофазного пека при 390°C не позволяет получить мезофазный пек. Проведение процесса синтеза при 420°C позволило получить мезофазный пек, пригодный для производства углеродных волокон.

Список литературы • References

- Капустин В.М., Чернышева Е.А. Проблемы и тенденции развития современного нефтеперерабатывающего и нефтехимического комплекса России / Материалы VI Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010», Уфа: ГУП «ИНХП РБ», 2010. С. 18-19.
- Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков / А.А. Мухамедзянова, М.И. Абдуллин, А.Т. Мухамедзянов и др. // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 4. С. 1722-1725. Mukhamedzyanova A.A., Abdullin M.I., Mukhamedzyanov A.T., Gimayev R.N. Kinetics of mesophase formation during thermopolycondensation of highly aromatized oil residues. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2012;17(4):1722-1725. (In Russ.).
- Marsh H., Diez M. Mesophase of graphitizable carbons. In: Shibaev V.P., Lam L., editors. *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*. New York: Springer-Verlag New York Inc, 1994, pp. 231-257. DOI: 10.1007/978-1-4613-8333-8-7.
- Mochida I., Korai Y., Ku C. et al. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon*. 2000;(2):305-328. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00176-1.
- Hurt R.H., Chen Z.Y. Liquid crystals and carbon materials. *Physics Today*. 2000;53(3):39-44. DOI: 10.1063/1.883020.
- Конкин А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978. 424 с.
- Кисельков Д.М., Москалев И.В., Стрельников В.Н. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья // Вестник Пермского научного центра УрО РАН. 2013. № 2. С. 13-22. Kiselkov D.M., Moskaev I.V., Strelnikov V.N. Carbonaceous materials based on coal raw materials. *Vestnik Permskogo nauchnogo taentra Uralskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk*. 2013;(2):13-22. (In Russ.).
- Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ: Физматкнига, 2001. 287 с.
- Thies M.C. Fractionation and characterization of carbonaceous pitch oligomers: understanding the building blocks for carbon materials. In: Naskar A.K., Hoffman W.P., editors. *Polymer Precursor-Derived Carbon*. ACS Symposium Series. Washington D.C.: American Chemical Society. 2014, pp. 85-136. DOI: 10.1021/bk-2014-1173.
- Андрейков Е.И. Сырье для углеродных материалов на базе продуктов коксохимии и термического растворения углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 317-323. Andreikov E.I. Raw materials for carbon materials based on products of coke chemistry and thermal dissolution of coals. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*. 2016;(24):317-323. (In Russ.).
- Yuan G., Jin Z., Zuo X. Effect of carbonaceous precursors on the structure of mesophase pitches and their derived cokes. *Energy & Fuels*. 2018;32(8):8329-8339.
- Wombles R., Baron J. Laboratory anode comparison of Chinese modified pitch and vacuum distilled pitch. *Light metals*. 2006;(3):535-540.
- Сидоров О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека // Кокс и химия. 2002. № 9. С. 35-43. Sidorov O.F. Modern ideas about the process of thermal oxidation of coal pitches. The mechanism of interaction of oxygen with pitch hydrocarbons. *Koks i Khimiya*. 2002;(9):35-43. (In Russ.).
- Смирнов Б.Н., Тянь Л.С., Фиалков А.С. Современные представления о механизме формирования структуры графитирующегося кокса // Успехи химии. 1976. № 10. С. 1731-1752. Smirnov B.N., Tian L.S., Fialkov A.S. Modern ideas about the mechanism of formation of the structure of gravitating coke. *Uspekhi khimii*. 1976;(10):1731-1752. (In Russ.).
- Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А., Волох В.М. Разработка технологических приемов производства электродного пека без участия кислорода воздуха для увеличения его товарной ценности // Кокс и химия. 2009. № 4. С. 36-43. Rubchevsky V.N., Chernyshov Yu.A., Volokh V.M. Development of technological methods for the production of electrode pitch without the participation of oxygen in air to increase its marketable value. *Koks i Khimiya*. 2009;(4):35-43. (In Russ.).
- Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов. Харьков: ИПЦ Контраст, 2004. 480 с.
- Черкасова Т.Г., Неvedров А.В., Папин А.В. Каменноугольный пек атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы // Уголь. 2024. № 4. С. 27-30. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-27-30. Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Coal tar pitch from atmospheric-vacuum distillation of coal tar. *Ugol'*. 2024;(4):27-30. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-27-30.
- Неvedров А.В., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Характеристика пека, полученного при атмосферной перегонке каменноугольной смолы // Уголь. 2023. № S12. С. 98-102. Nevedrov A.V., Papin A.V., Cherkasova T.G. Characteristics of pitch produced by atmospheric distillation of coal tar. *Ugol'*. 2023;(S12):98-102. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-98-102.13.

Authors Information

Nevedrov A.V. – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Scientific Supervisor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Papin A.V. – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию: 6.06.2024

Поступила после рецензирования: 16.06.2024

Принята к публикации: 25.06.2024

Paper info

Received June 6, 2024

Reviewed June 16, 2024

Accepted June 25, 2024