

Оценка качества мезофазных пеков*

Assessment of mesophase pitch quality

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-8-76-79>

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

Главным перспективным направлением применения мезофазных пеков является производство углеродных волокон. Наиболее важными качественными характеристиками мезофазных пеков при их использовании в производстве углеродных волокон являются: содержание мезофазы на объемном уровне, предельный размер частиц мезофазы, межслоевое расстояние d_{002} (после графитации при $+2800^{\circ}\text{C}$), выход летучих веществ, массовая доля золы. В Институте химических и нефтегазовых технологий КузГТУ на лабораторной установке по переработке каменноугольной смолы был получен образец мезофазного пека. Данный образец пека был исследован методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете по методике ASTM D 4616-95R18 для определения предельного размера мезосфер и объемного содержания мезофазы. Также были определены другие наиболее важные показатели качества мезофазного пека. Анализ полученных результатов исследований показал, что полученный образец каменноугольного мезофазного пека пригоден для использования в качестве сырья в производстве углеродных волокон.

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

Для цитирования: Неvedров А.В., Черкасова Т.Г., Папин А.В. Оценка качества мезофазных пеков // Уголь. 2024;(8):76-79. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-76-79.

Abstract

The main promising area of application of mesophase pitches is the production of carbon fibers. The most important qualitative characteristics of mesophase pitches when used in the production of carbon fibers are: the content of mesophase at the volume level, the maximum particle size of the mesophase, the interlayer distance d_{002} (after graphitization at $+2800^{\circ}\text{C}$), the yield of volatile substances, the mass fraction of ash. At the Institute of Chemical and Oil and

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



**НОЦ
КУЗБАСС –
ДОНБАСС**

Научно-образовательный
центр «Кузбасс – Донбасс»

Gas Technologies of KuzSTU a sample of mesophase pitch was obtained at a laboratory facility for processing coal tar. This peck sample was examined by optical microscopy in reflected polarization light using the ASTM D 4616-95R18 method to determine the maximum size of mesospheres and the volume content of mesophase. Other most important indicators of the quality of mesophase pitch were also identified. The analysis of the obtained research results showed that the obtained sample of carboniferous mesophase pitch is suitable for use as a raw material in 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. Assessment of mesophase pitch quality. *Ugol'*. 2024;(8):76-79. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-76-79.

Acknowledgements

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

ВВЕДЕНИЕ

Пек является важным компонентом производства современных углеродных материалов. Уникальный комплекс физико-химических свойств (высокая коксуюемость, низкая вязкость в расплавленном состоянии и т.п.) обуславливает применение пеков в различных областях промышленности [1, 2, 3]. Для высокотехнологичных областей промышленности ценность представляют мезофазные пеки. Основным направлением применения мезофазных пеков является производство углеродных волокон. Преимуществом мезофазного пека как сырья для получения углеродных волокон является его свойство к сохранению высокоориентированной графитированной структуры, даже после окисления, в то время как волокна на основе полиакрилонитрила имеют тенденцию к разупорядочению. По этой причине углеродные волокна на основе мезофазных пеков значительно превосходят по физико-механическим и теплофизическим свойствам углеродные волокна на основе полиакрилонитрила и вискозы: по упругости (модуль Юнга – от 600 до 1000 ГПа) и теплопроводности (коэффициент теплопроводности при 300 К – от 600 до 1100 Вт/м·К) [4, 5].

Мезофазные пеки являются гетерогенной системой, состоящей из анизотропной мезофазы и изотропной фазы [6, 7]. Мезофаза является «жидким кристаллом», так как имеет упорядоченное и повторяющееся в пространстве расположение атомов, которое подтверждается рентгеноструктурным анализом. Однако при приложении нагрузки мезофаза проявляет текучесть [8]. Мезофазный пек сохраняет свойства жидкого кристалла в определенном температурном интервале [1].

Сырьем для получения мезофазных пеков обычно являются натуральные и синтетические пеки, в частности нефтяные и каменноугольные пеки. Подходящее сырье должно содержать полиароматические молекулы с семью и более полисопряженными циклами [4].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Ключевыми характеристиками мезофазных пеков, оказывающими влияние на свойства производимых из них углеродных волокон, являются высокое содержание полициклических ароматических углеводородов и высокая степень молекулярной упорядоченности (анизотропия). По этой причине исследование структуры, химического и фракционного состава мезофазы важно для контроля ее качества, оптимизации производства и применения.

Групповой (или фракционный) состав определяется путем разделения пека на фракции с помощью органических растворителей (гептана, хинолина, толуола). Таким образом, методом селективной экстракции растворителями пеки разделяют на следующие фракции [9]:

- γ -фракция – нейтральные смолы или мальтены, растворимые в легком бензине и насыщенных углеводородах (гептане и др.);

- β -фракция – асфальтены, нерастворимые в предельных углеводородах, но растворимые в горячем бензоле, толуоле;

- α -фракция – карбены, нерастворимые в бензоле, но растворимые в хинолине;

- α_1 -фракция – карбоиды, практически нерастворимые в известных растворителях.

От соотношения фракций дисперсной системы пеков зависят их волокнообразующие свойства [9]. Как правило, пеки характеризуют содержанием нерастворимых в толуоле (α) и в хинолине (α_1) фракций. α_1 -фракция содержит частицы уноса угля, зольные и высокомолекулярные соединения, поэтому ее присутствие снижает графитируемость [10].

Другими важными характеристиками мезофазных пеков являются температура размягчения, молярное соотношение Н/С, вязкость и другие характеристики. Все эти показатели оказывают влияние на формуемость, волокнообразующие свойства и текстуру получаемого углеродного волокна. Исходя из температуры размягчения и реологических свойств пека определяют режим формования волокна.

Для исследования мезофазных пеков используются следующие методы: инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия, элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), масс-спектроскопия (МС), оптическая микроскопия в поляризованном свете, капиллярная реометрия, рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и др. [7].

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по получению мезофазного пека из каменноугольной смолы ПАО «Кокс» [11, 12] и оценке его пригодности для использования в качестве сырья для производства углеродных волокон.

На основе результатов анализа литературных источников и патентных исследований были сформулированы основные требования, предъявляемые к мезофазным пекам, используемым в качестве сырья для производ-

Требования к качеству мезофазных пеков для производства углеродных волокон

Requirements for the quality of mesophase pitches for carbon fibre production

Методика определения	Наименование требований (проверки)	Номинальное значение и предел измерения
ГОСТ Р ИСО 20203-2017	Межслоевое расстояние d_{002} (после графитации при +2800°C), нм, не более	0,338
ASTM D 4616-95R18	Предельный размер частиц мезофазы, мкм, не менее	100
ГОСТ 9951-73	Выход летучих веществ, % масс., не более	40
ГОСТ 7846-73	Массовая доля золы, %, не более	0,5
ASTM D 4616-95R18	Содержание мезофазы на объемном уровне, %, не менее	40

ства углеродных волокон [4, 13]. Эти требования представлены в *таблице*.

Была разработана лабораторная установка получения мезофазного пека из каменноугольной смолы. Технология получения мезофазного пека на данной установке состоит из трех стадий.

На первой стадии исходная каменноугольная смола подвергается перегонке под вакуумом для получения различных ее фракций при температуре 440°C. В результате разгонки из смолы в виде дистиллята выделяются жидкие фракции, а в кубовом остатке образуется тяжелая фракция в виде каменноугольного пека. Полученный пек соответствует качеству электродного пека и для дальнейшей переработки не используется.

На второй стадии 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. В результате синтеза образуется мезофазный пек, содержащий низкомолекулярные фракции.

Третья стадия технологии получения мезофазного пека включает в себя обработку при температуре 430-440°C продуктов, полученных на второй стадии. В результате термической обработки происходят удаление низко-

молекулярных фракций в виде побочных продуктов и получение целевого продукта – мезофазного каменноугольного пека.

При исследовании качества полученного лабораторного образца мезофазного пека методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете были сделаны шлифы пека и определены предельные размеры мезосфер и объемное содержание мезофазы по методике ASTM D 4616-95R18.

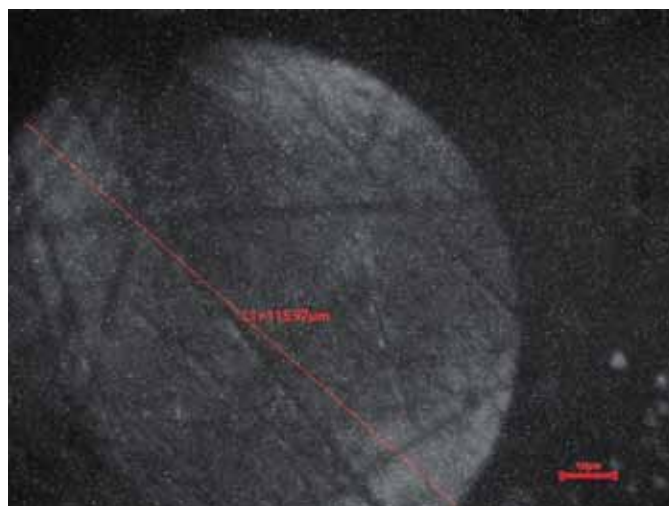
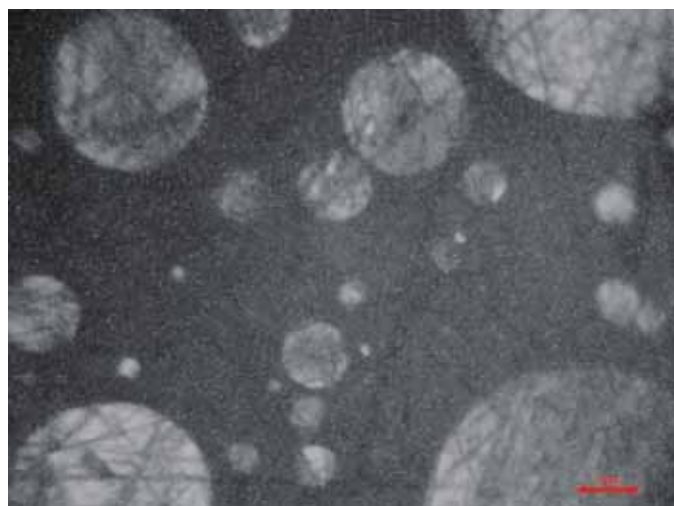
Фотографии микроструктуры шлифов образца мезофазного пека, полученные методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете представлены на *рисунке*.

В результате исследований было установлено, что содержание мезофазы на объемном уровне в образце пека составило 56%, а предельный размер частиц мезофазы – 106 мкм.

Для полученного образца каменноугольного мезофазного пека также были определены следующие качественные характеристики:

- выход летучих веществ – 17,7%;
- зольность – 0,07%;
- межслоевое расстояние d_{002} (после графитации при +2800°C) – 0,3363 нм.

Из сравнительного анализа полученных результатов исследований качества каменноугольного мезофазного



Фотографии микроструктуры шлифов образца мезофазного пека, полученные методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете

Photographic images of the microstructure of mesophase pitch thin sections obtained by optical microscopy in reflected polarised light

пека с нормативными требованиями (см. таблицу) установлено, что полученный образец каменноугольного пека является мезофазным и пригоден для производства углеродных волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе результатов анализа литературных источников и патентных исследований были сформированы основные требования, предъявляемые к мезофазным пекам, используемым в качестве сырья для производства углеродных волокон.

Разработана лабораторная установка по получению мезофазных пеков из каменноугольной смолы. На данной установке был получен образец мезофазного пека. Результаты исследования полученного образца мезофазного пека методом оптической микроскопии в отраженном поляризованном свете по методике ASTM D 4616-95R18 и другими методами показали, что качество пека соответствует нормативным требованиям, предъявляемым к пековому сырью для производства углеродных волокон.

Список литературы • References

1. Marsh H, Diez M. Mesophase of graphitizable carbons. In: Shibaev VP, 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.
2. 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.
3. Hurt R.H., Chen Z.Y. Liquid crystals and carbon materials. *Physics Today*. 2000;53(3):39-44. DOI: 10.1063/1.883020.
4. 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.
5. 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. et al. Kinetics of mesophase formation during thermopolycondensation of highly aromatized oil residues. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2012;17(4):1722-1725.
6. 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., Moskalev I.V., Strelnikov V.N. Carbonaceous materials based on coal raw materials. *Vestnik Permskogo nauchnogo tsentra UrO RAN*. 2013;(2):13-22.
7. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Издательство МФТИ: Физматкнига, 2001. 287 с.
8. Конкин А.А. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978. 424 с.
9. Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Структурно-групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 7. С. 62-65. Valinurova E.R., Kudashева F.H. Structural and group composition of fiber-forming oil pitches. *Khimiya i Khimicheskaya tekhnologiya*. 2015;58(7):62-65.
10. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001. 671 с.
11. Черкасова Т.Г., Неvedров А.В., Папин А.В. Каменноугольный пек атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы // Уголь. 2024;(4):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.
12. Черкасова Т.Г., Неvedров А.В., Папин А.В. Факторы, влияющие на температуру размягчения каменноугольных пеков // Уголь. 2024;(5):38-41. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-38-41. Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Factors influencing softening temperature of coal ashes. *Ugol*. 2024;(5):38-41. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-38-41.
13. Maruyama M. New materials high module carbon fibres on a base of a pitch. *Nikkei Mechanical*. 1985;(7):53-66.

Authors Information

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

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Scientific Supervisor of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), 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, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию: 8.07.2024

Поступила после рецензирования: 15.07.2024

Принята к публикации: 26.07.2024

Paper info

Received July 8, 2024

Reviewed July 15, 2024

Accepted July 26, 2024