

ПБГУПТД. СПб., 2016. 48 с.

3. Liu M., Horrocks A. R. Влияние технического углерода на УФ-стойкость пленок ЛПЭНП в условиях искусственного выветривания // Деградация и стабильность полимера. Великобритания, 2001. – С. 485–499.

4. Боброва В. В. [и др.]. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. Минск, 2022. № 1 (253). С. 89–95.

УДК 665.64+661.666.2

А. И. Юсевич, доц., канд. хим. наук;
Д. В. Кузёмкин, зав. кафедрой НГПиНХ, канд. техн. наук,
К. И. Трусков, ассист. (БГТУ, г. Минск)

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕКОВ НА ОСНОВЕ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И АСФАЛЬТА ПРОПАНОВОЙ ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ ГУДРОНА

Нефтяные пеки применяются при получении различных углеродных материалов, включая анодную массу для выплавки алюминия, углеродные волокна для углепластиков, а также синтетический графит, из которого изготавливают электроды для сталеплавильного и электроугольного производств, термически и химически стойкую футеровку для технологических аппаратов, аноды аккумуляторных батарей и пр. [1–3]. Направление использования нефтяного пека зависит от его свойств, которые определяются характеристиками сырья и условиями его термообработки. Поэтому представляло интерес изучить различия в составе и свойствах пеков, полученных из нефтяных остатков первичного и вторичного происхождения.

В качестве сырья использовали асфальт пропановой деасфальтизации гудрона и тяжелую пиролизную смолу (ТПС) этиленпропиленового производства ОАО «Нафтан». ТПС предварительно перегоняли под вакуумом, отбирая дистиллятную фракцию $\leq 340^\circ\text{C}$, и для получения пеков использовали кубовый остаток перегонки. Характеристика сырья приведена в таблице 1.

Сырье (вакуумный остаток ТСП, асфальт либо их смесь в массовом соотношении 1:1) в количестве 250 г загружали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл и собирали лабораторную установку для простой перегонки. Сырье нагревали со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 390°C и выдерживали при этой температуре 4,5 ч при атмосферном давлении. Температуру в кубе контролировали ртутным термометром. В процессе термообработки выделялись летучие про-

дукты деструкции, пары которых конденсировали в воздушном холодильнике, и дистиллят собирали в охлаждаемом приемнике. Температуру отгона контролировали ртутным термометром, вставленным в насадку Вюрца.

Таблица 1 – Свойства остатка перегонки ТПС и асфальта

Показатель	Остаток ТПС	Асфальт	Метод
1. Температура размягчения по методу «Кольцо и шар», °С	85,7	–	ГОСТ 11506-73
2. Плотность при 20°С, кг/м ³	1150	991	ГОСТ 3900-85
3. Йодное число, г I ₂ /100 г	58,4	18,2	ГОСТ 2070-82
4. Средняя молекулярная масса	460,2	645,5	Криоскопический метод
5. Содержание летучих веществ, мас. %	86,3	86,9	ГОСТ 22898-78
6. Содержание серы, мас. %	0,16	3,06	ГОСТ 32139-2013
7. Групповой состав, мас. %:			Метод Маркуссона
– мальтены (γ-фракция)	63,8	90,3	
– асфальтены (β-фракция)	36,2	9,7	

По истечении заданного времени термообработки температуру в реакционной колбе снижали до 300 °С и вакуумировали ее содержимое при 150 мм рт. ст. в течение 60 мин для удаления остатков летучих продуктов деструкции из пека. Затем реакционную колбу охлаждали и взвешивали для определения выхода пека. Пек выгружали из колбы и определяли для него плотность, содержание летучих веществ и содержание серы, а также групповой состав: растворимые в гептане (γ-фракция), нерастворимые в гептане, но растворимые в толуоле (β-фракция), нерастворимые в толуоле (α-фракция), нерастворимые в хинолине (α₁-фракция), нерастворимые в толуоле, но растворимые в хинолине (α₂-фракция) вещества (таблица 2).

Таблица 2 – Выход и характеристики пеков

Показатель	Сырье		
	Остаток ТПС	Остаток ТПС + асфальт	Асфальт
1. Выход, мас. %	43,7	46,2	50,2
2. Плотность, кг/м ³	1353,9	1313,4	1188,1
3. Содержание летучих веществ, мас. %	20,3	35,9	52,6
4. Содержание серы, мас. %	0,07	1,27	2,53
5. Групповой состав, мас. %:			
– γ-фракция	14,7	16,1	28,7
– β-фракция	10,9	24,5	32,0
– α-фракция	74,4	59,4	39,3
– α ₁ -фракция	55,6	37,6	16,4
– α ₂ -фракция	18,8	21,8	22,8

Выход пека из асфальта на 6,5 мас. % выше, чем из вакуумного остатка ТПС при прочих равных условиях синтеза, однако в этом пеке содержится на 35,1 мас. % меньше α-фракции и на 39,2 мас. % –

α_1 -фракции. α_1 -Фракцию часто отождествляют с мезофазой пека [4]. Мезофазные пеки применяют для производства высокомолекулярных углеродных волокон, игольчатого кокса, синтетических алмазов. По-видимому, пек, полученный из ТПС, более пригоден для этих целей, чем пек, полученный из асфальта.

В основном пек используется в качестве связующего при спекании коксовых частиц в процессе получения массивных изделий из углеродных материалов: анодов для восстановления алюминия из руды, электродов для сталеплавильных печей, конструкционного графита. Способность пеков спекаться связывают с наличием в них т. н. мезогенных веществ, т. е. веществ-предшественников мезофазы.

Считается, что мезогенные вещества концентрируются в α_2 - и β -фракциях пека [5]. Содержание мезогенных фракций в пеке, полученном из вакуумного остатка ТПС, составляет 29,7 мас. %, в то время как в пеке из асфальта – 54,8 мас. %. Таким образом, пек из асфальта был бы более предпочтителен в качестве спекающей добавки, если бы не высокий выход летучих при прокаливании (в 2,6 раза выше, чем в пеке из остатка ТПС), из-за чего может снижаться однородность и возрастать дефектность структуры углеродных материалов.

С другой стороны, пек, полученный из остатка ТПС, при достаточно высокой концентрации мезогенных веществ характеризуется развитой мезофазой, о чем наряду с большим содержанием α_1 -фракции свидетельствует высокая плотность образца. При относительно низком выходе летучих такой пек может найти применение и как спекающая/пропитывающая добавка, и как основной компонент при производстве углеродных материалов.

Следует также обратить внимание на низкое содержание серы в пеке, полученном из остатка ТПС, как следствие низкого содержания серы в сырье (таблица 1). Для сравнения, содержание серы в асфальте в 19 раз больше, чем в остатке ТПС, тогда как полученный из него пек имеет уже в 36 раз больше серы, чем пек из остатка ТПС. Высокое содержание серы в пеке из асфальта может быть препятствием для получения особо чистых углеродных материалов.

Смешение в равных массовых долях двух видов сырья: вакуумного остатка ТПС и асфальта – приводит к некоторому усреднению показателей получаемых пеков. Так, выход пека, содержание в нем летучих и серы близки к аддитивным величинам. В то же время содержание γ - и α_1 -фракций в пеке, полученном из смеси остатка ТПС и асфальта, а также его плотность более близки к характеристикам пека из остатка ТПС. При этом содержание мезогенных β - и α_2 -фракций заметно выше аддитивной величины, т.е. ближе к пеку из асфальта.

Очевидно, пек, полученный из смесового сырья, – это не просто комбинация пеков, полученных из индивидуальных сырьевых компонентов, но некий продукт их синтеза, обладающий уникальным сочетанием свойств.

Учитывая, что характеристики пеков, полученных из первичного и вторичного нефтяных остатков, существенно различаются, варьирование состава сырья путем изменения соотношения асфальта и остатка ТПС можно рассматривать как действенный метод регулирования состава и физико-химических свойств пеков под конкретное применение.

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Aldosari S. M., Khan M., Rahatekar S. Manufacturing carbon fibres from pitch and polyethylene blend precursors: a review // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – Vol. 9, Issue 4. – P. 7786–7806. – <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.037>.
2. Seung-Jae Ha, Hyo-Cheol Lee, Min-Seong Jo, Young-Pyo Jeon. Synthesis and evaluation of petroleum-based impregnating pitch for production of high-performance artificial graphite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2023. – Vol. 128. – P. 404–411. – <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.08.004>.
3. Wu Sh., Song Y., Lu Ch., Yang T., Yuan Sh., Tian X., Liu Zh. High-rate soft carbon anode in potassium ion batteries: The role of chemical structures of pitches // Carbon. – 2023. – Vol. 203. – P. 211–220. – <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.058>.
4. Мухамедзянова А. А., Мухамедзянов А. Т., Гимаев Р. Н., Хайбуллин А. А. Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1203–1207.
5. Запылкина В. В., Жирнов Б. С., Хайрудинов И. Р. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 5. – С. 507–513.