

УДК 62-634.2:662.764.7

*А.Г. Старовойт, Є.І. Малий, М.С. Чемеринський, М.А. Старовойт***МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОГО ЕЛЕКТРОДНОГО ПЕКУ****Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна**

Розглянуто використання електродного пеку як зв'язуючого матеріалу та способи оброблення його з метою поліпшення експлуатаційних властивостей як електродного матеріалу. Існуючі способи модифікації електродних пеків не достатньою мірою забезпечують формування властивостей електродних мас та, відповідно, експлуатаційних характеристик самообпалювальних електродів. Тому було запропоновано технологічний прийом, спрямований на поліпшення цих властивостей шляхом його модифікації поверхнево-активною речовиною. Модифікація поверхнево-активною речовиною дозволила встановити структурно-хімічну модифікацію електродних мас, оцінюючи по структурним зміненням основні характеристики та фізико-хімічні властивості, що визначають їх поведінку в процесі карбонізації робочого кінця самообпалювального електрода. Як поверхнево-активну речовину застосовували фенолформальдегідну смолу. Результати дослідження показали, що використання фенолформальдегідної смоли як модифікатора електродного пеку, дозволило знизити питомий електроопір вуглецевих мас на 11% і підвищити межі міцності на розрив на 9% за рахунок зміни дифузійних властивостей в системі «наповнювач–зв'язуюче». Встановлено, що модифікатор сприяє інтенсифікації процесів асоціації надмолекулярних речовин (графітосом) і виявлено взаємозв'язок між реологічними показниками та раціональним складом полідисперсної системи органічної маси пеку. Запропоновано додавання модифікатора у кількості до 2% за рахунок середньотемпературного пеку марки Б1 у складі вуглецевих мас. Це дозволило зменшити використання середньотемпературного пеку, покращити експлуатаційні властивості вуглеграфітових виробів та знизити навантаження на навколишнє середовище.

**Ключові слова:** електродний пек, модифікація пеку, фенолформальдегідна смола, вуглецеві маси, крайовий кут.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2023-151-6-187-195

**Вступ**

Світове виробництво вуглеграфітової продукції складає близько 2,5 млн. т/рік з яких близько 65% – електроди для виробництва сталі, феросплавів, корунду та інше. Важливим показником електродугового виробництва є питома витрата електрода, який залежить від випарування та ерозії у зоні дуги, окиснення та руйнування його робочої поверхні у зоні свічки.

Формування комплексу властивостей самообпалювального електрода залежить від низки

факторів і, перш за все, від властивостей початкових сировинних компонентів, які мають природне походження та постійно змінюються. Фізико-хімічні процеси в системі “наповнювач–зв'язуюче” обумовлюють експлуатаційні характеристики кінцевого виробу.

Вуглецева маса, яка використовується для одержання електродів, являє собою суміш твердого вуглецевого наповнювача – термоантраци-ту, та зв'язуючого – електродного пеку.

Електродні пеки не мають альтернативи як

© А.Г. Старовойт, Є.І. Малий, М.С. Чемеринський, М.А. Старовойт, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*Modification of the properties of coal electrode pitch*

зв'язуючі матеріали для виробництва електродів, анодів та вуглеграфітових виробів різноманітного спрямування [1,2].

Проте, існуючі способи виробництва електродних пеків-зв'язуючих не мають достатнього запасу можливостей для сталого дотримання необхідного рівня якісних показників продукції в сучасних умовах нестабільності якості сировини (кам'яновугільної смоли) та неритмічності її постачання.

Зважаючи не це, для одержання електродного пеку необхідної якості актуальними слід вважати дослідження, спрямовані на використання процесів його модифікації, як за рахунок впливу сировинних, технологічних факторів, так і з використанням додавання різноманітних органічних домішок.

Кам'яновугільні пеки-зв'язуючі, які відповідають вимогам вітчизняного стандарту (ДСТУ 8389:2015 Пек кам'яновугільний електродний. Технічні умови), досить часто нестабільні за хімічним, груповим складом та основними фізико-хімічними властивостями (в'язкістю, коксівністю, змочувальною і спікливою здатністю). Відповідно до цих вимог, випускають різні марки електродних пеків. Кожна марка розрізняється за температурами розм'якшення і груповим складом. Визначення цих показників засновані на селективному розчиненні певних груп молекул: масової частки речовин, нерозчинних в толуолі ( $\alpha$ -фракція), масової частки речовин, нерозчинних в хіноліні ( $\alpha_1$ -фракція), тощо. Груповий склад є важливою характеристикою для кам'яновугільних пеків, які застосовуються як матеріал, що є сполучним компонентом електродних мас [3].

У зв'язку з цим вельми актуальним є використання технологічних прийомів, що спрямовані, з урахуванням нестабільності якості сировини, на забезпечення одержання електродних пеків з поліпшеними експлуатаційними властивостями.

До цих прийомів оброблення пеку з метою поліпшення його властивостей як електродного матеріалу було проведено ряд робіт. У роботі [4] авторами було проведено поділ смол на частки фракцій шляхом екстракції різними розчинниками з перемішуванням фракцій в необхідних співвідношеннях та подальшою каталітичною конденсацією розчинних фракцій. Встановлено позитивний вплив різних фракцій на технологічні властивості електродного пеку. Для оброблення пеку у роботі [5] використовували фенольну фракцію кам'янову-гільної смоли. В роботі [6] на груповий склад зв'язуючого пеку та його реологічні характеристики впливали карболовою кислотою. Ці способи сприяли посилюванню змочувальної,

адсорбційної, адгезійної та спікливої здатності електродного пеку (зв'язуючого). Однак, разом з тим, в виробничих умовах, подібні технологічні прийоми не можливі, так як не дозволяють організувати технологію розділення фракцій кам'яновугільної смоли та модифікації електродного пеку відповідно до умов споживача.

Підвищення вмісту найбільш конденсованих груп в сполуках пеку шляхом дистиляції паром або інертними газами і подальшого розведення оливами було розглянуто у роботі [7]. Автори запропонували знизити вміст  $\alpha$ -фракцій (речовин нерозчинених у толуолі та хіноліні). Використані технологічні підходи дійсно сприяють зниженню  $\alpha$ -фракцій до 5–7%, але не знайшли практичної реалізації у зв'язку з високою вартістю необхідного обладнання в умовах масового виробництва електродного пеку.

Розроблена технологія дегідрополіконденсація речовин, що містяться у пеку, з повітрям або іншими окиснювачами, що наведена у роботі [8], характеризується можливими шкідливими викидами у довкілля, за рахунок використання повітря та окислювальних газів.

Узагальнюючий теоретичний та експериментальний матеріал наводиться у роботі [9]. Автори встановили ефект пластифікації відносно низькомолекулярних речовин, виділеної фракції смоли, впливаючи на зони розділення фаз у системі «наповнювач–зв'язуюче». Проте для умов вітчизняних підприємств ці технологічні рішення не знайшли практичної реалізації внаслідок погіршення властивостей смоли, з якої був одержаний модифікатор.

Особливий інтерес являють роботи [10,11], які присвячені модифікації електродних пеків поверхнево-активними речовинами, активаторами й пластифікаторами. При модифікації основної сировини спостерігалась деяка інтенсифікація карбонізації електродних пеків. Подібне явище відбувалось за рахунок утворення надмолекулярних речовин, яка сприяла утворенню багатошарової структури кластерних упаковок рідинних кристалів графіту. Проте, немає можливості одержати необхідну кількість модифікуючих речовин для отримання виробничої партії електродного пеку.

Тому є підстави вважати, що пошук нового модифікатору для процесу модифікації електродного пеку–зв'язуючого, обумовлюють необхідність проведення досліджень взаємодії, у складі електродних мас, модифікаторів у рідинно-плинному стані для змінення полідисперсної структури у системі «наповнювач–зв'язуюче».

#### **Експериментальна частина**

Проведені дослідження ставили за мету виз-

начення раціонального складу модифікованого електродного пеку, що проходить з отриманням основних технологічних параметрів виробництва електродних мас для самообпалювальних електродів. Це дасть можливість знизити використання електродного пеку за рахунок модифікаційної дії поверхнево-активної речовини.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– визначити вплив поверхнево-активної речовини на реологічні властивості електродного пеку як зв'язуючої речовини у складі системи «наповнювач–зв'язуюче»;

– розробити раціональний склад та технологію підготовки електродної маси, що забезпечить високу механічну міцність та термічну стійкість графітованого електроду.

Для проведення досліджень як вихідну сировину використовували середньотемпературний пек Б<sub>1</sub>, характеристика якого наведено у табл. 1. Середнє значення показників пеку було визначено шляхом проведення 10 паралельних досліджень з використанням статистичної обробки отриманих даних.

Таблиця 1

**Характеристики середньотемпературного пеку марки Б<sub>1</sub>**

Показники	Середнє значення
Температура розм'якшення, °С	70,0
Вихід летких речовин, %	60,0
Вміст золи, %	0,2
Масова частка речовин нерозчинних в толуолі, %	29,0
Масова частка речовин нерозчинних в хіноліні, %	6,0

Дослідження проводили з використанням фенолформальдегідної смоли (ФФС). Ця смола синтетичного походження, що має властивості терморектопластів або реактопластів [12]. Такі смоли є олігомерними або рідкими речовинами,

одержаними за допомогою поліконденсації формальдегіду з фенолом в кислому або лужному середовищі.

Фенолформальдегідну смолу одержували з рідинного концентрованого фенолу, що виробляють коксохімічні підприємства. В лабораторних умовах провели розрахунки, що на 1 моль фенолу необхідно 3 моля формальдегіду. Розчин формальдегіду використовували 40% в кількості 3 мл до фенолу, в суміші також була присутня соляна кислота у кількості 4 краплі. Одержану суміш кип'ятили та потім охолоджували до температури доквілля.

Аналіз одержаних модифікацій пеку (табл. 2) показав, що зола, сірка та волога пеку практично не змінюється і знаходиться на необхідному рівні. З використанням ФФС змінюється кількість фракцій нерозчинних речовин в толуолі та хіноліні, що відповідно буде відображатися на реологічних властивостях дослідних зразків, насамперед, на показниках крайового кута змочування та товщини міжфазного шару.

Дослідження модифікованих пеків проводились на електродних масах для самовипалювальних електродів дугових електропечей. Рецепт маси відповідала виробничій, та складала, %: 75 – термоантрацит, 25 – модифікованого пеку. Перемішування електродних мас відбувалось у лабораторному змішувачі ємністю 25 кг. Отримані зразки досліджувались на наступні показники: технологічні, реологічні, питомий електроопір, густину, поруватість та міцність.

**Результати та обговорення**

Модифікація термопластичних ізотропних полімерних систем залежить від комплексу умов, однією з яких є технологічне оформлення процесу модифікації пеку [13]. Адже, оптимальні умови одержання модифікованого пеку можуть бути реалізовані з використанням всього потенціалу температури, необхідного для активного утворення нових полімерних сполучень органічної маси пеку. Вимір парогазової фази щодо гранично допустимих концентрацій в лабораторних умовах

Таблиця 2

**Показники якості модифікованого пеку**

Кількість ФФС	Температура розм'якшення, °С	Вихід летких речовин, %	Вміст золи, %	Масова частка речовин нерозчинних в толуолі, %	Масова частка речовин нерозчинних в хіноліні, %
1,0	70,0	60,0	0,2	29,0	6,0
1,5	65,0	60,0	0,2	25,0	5,1
2,0	65,0	60,0	0,2	23,0	4,9
2,5	60,0	63,0	0,2	20,0	4,9
3,0	59,0	64,5	0,2	20,0	4,9

відбувався з урахуванням введення добавки, її перемішування та охолодження модифікованої суміші. У табл. 3 наведені дані з максимальним вмістом фенолформальдегідної смоли 3% та максимальною температурою термічної підготовки пеку 150–180°C.

Отримані результати (табл. 3) свідчать, що додавання у склад пеку-зв'язуючого ФФС не тягне за собою істотних наслідків і зміни гранично допустимих концентрацій шкідливих для організму людини речовин, так як знаходяться в допустимих межах.

Для випробування технологічного режиму модифікації пеку з підготовленої сировини були отримані дослідні зразки, які подали досліджували на експлуатаційні властивості.

Вивчення термічної підготовки дослідних матеріалів базувалось на характері зразка коксу, отриманих з системи “пек–добавка” за методом Конрадсона (ISO 6615:1993 – Petroleum products – Determination of carbon residue – Conradson method). На рис. 1 наведені кокси з модифікованих пеків.

Результати аналізу показують, що термічна підготовка дослідних матеріалів змінює умови утворення пекового коксу. Додавання ФФС при температурі 60–90°C сприяє частковій взаємодії пекової системи з подальшою її деформацією. Ця деформація носить не хаотичний характер, а виявляється в граничних межах пекових макромолекул. Подібне явище вказує на те, що відбувається сумісна взаємодія пеку та модифікатору. В такому стані зв'язуюча речовина має здатність до істотних зворотних деформацій, які спрямовані у бік термодинамічної рівноваги. Тому, коксовий залишок має вигляд вуглецевої речовини, що складається з двох спайних разом часток (а). Вихід коксового числа з подібної системи складає 53,1%.

Механізм деформації можна спостерігати й при модифікації пеку в температурних межах від

90–120°C. В цьому випадку макромолекулярна система піддається значній деформації у бік добавки, оскільки остання у зв'язку з певною свободою макромолекул при піролізі створює найрізноманітніші сфери за розміром. У зв'язку з цим коалесценція відбувається нерівномірно, що відображається в зниженні виходу коксового числа (51,4%) та розшарування залишку по периферії (б). Істотний вплив на коксовий залишок пеку обумовлює його термічна підготовка при температурах, 120–150°C (в) і 150–180°C (з). Процес карбонізації сполук супроводжується доволі інтенсивним тепловим рухом добавки в області температур плинності пеку, при цьому вихід коксового числа для варіанту в склав 55,8% і для з – 56,2%. Проте при визначенні коксового числа з пеку, модифікованого у температурних межах 180–200°C, спостерігається його зниження до 52,7%.

До числа властивостей, визначаючих експлуатаційні характеристики пекових коксів відносять густину, питомий електроопір, поруватість та реакційну здатність [1,2]. З цією метою був виконаний комплексний аналіз залишків карбонізації дослідних зразків пеку марки Б<sub>1</sub> з ФФС у кількості 1; 1,5; 2,0; 2,5 та 3%, яку додавали в температурних межах 150–180°C (табл. 4).

Аналіз отриманих даних показав, що введення до пеку 1,5–2% ФФС супроводжує досягнення максимальної електропровідності коксового залишку. Певно, збільшення вмісту графітосомних вуглеводнів в рідино-плинній масі пеку збільшує їх реакційну взаємодію, що обумовлює при цьому вміст  $\alpha$ -фракції, яка сприяє зростанню центрів кристалізації, а значить, збільшується кількість мозаїчно-вуглецевих скупчень. При цьому загальна пористість і густина прототипів залишаються незмінними.

У разі модифікації пеку 3% ФФС відбувається збільшення вмісту парогазової фази, що приводить до збільшення пористості і зниження густини зразка (табл. 3).

Таблиця 3

Вміст шкідливих речовин в парогазовій фазі при модифікації пеку-зв'язуючого марки Б<sub>1</sub>

Найменування проби	Точка заміру	Возгонки смоли, мг/м <sup>3</sup>	Фенол, мг/м <sup>3</sup>	Фенол формальдегід, мг/м <sup>3</sup>
Пек	введення	0,16	0,12	0,2
	змішування	0,16	0,12	0,2
	охолодження	0,18	0,14	0,2
Модифікований 3% ФФС	введення	0,16	0,12	0,2
	змішування	0,16	0,12	0,2
	охолодження	0,17	0,16	0,2
Гранично допустимі концентрації		0,2	0,3	0,5



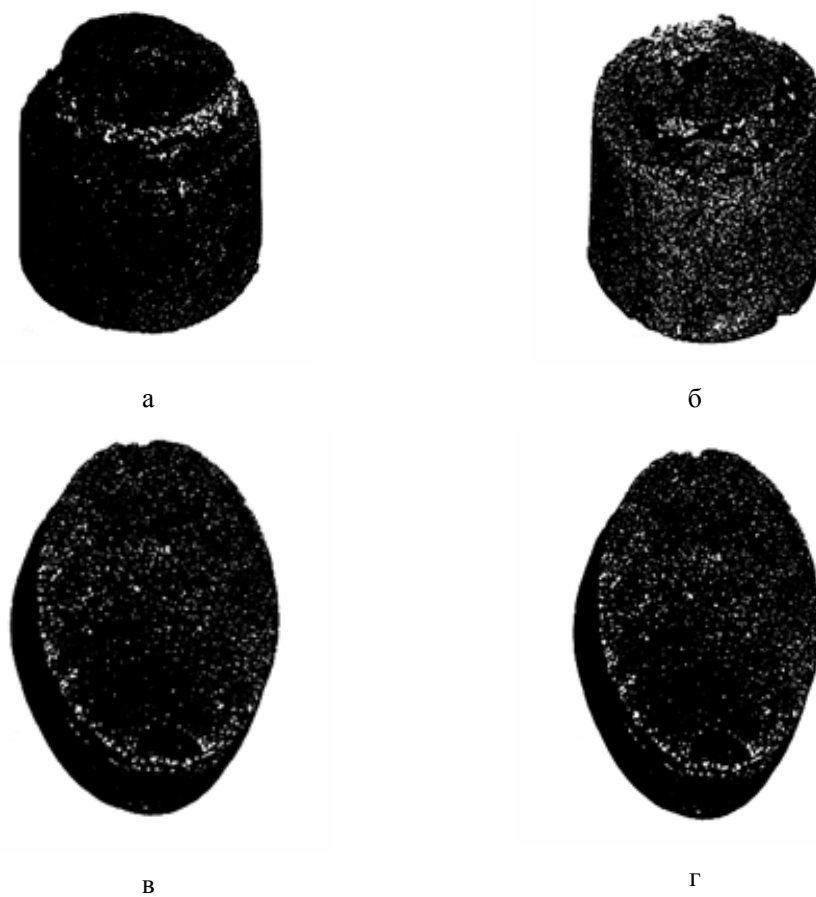


Рис. 1. Коксові залишки з електродних пеків модифікованих в межах температур, °С:  
а – 60–90; б – 90–120; в – 120–150; г – 150–180

Необхідно зазначити, що утворення графітосомних структур в процесі спільного термічного піролізу пеку з ФФС характеризується структурно-хімічною модифікацією та утворюванням вуглецевого тіла коксу у взаємозв'язку з поліпшенням полідисперсної системи органічної маси пеку.

Особливо слід відмітити, що ФФС проявило себе як речовина, здатна змінювати період походження графітосомних фрагментів, хід термохімічних перетворень, зрощення графітосом і їх поведінку в пластичному стані.

Подальші дослідження проводилися безпосередньо в системі «наповнювач–зв'язуюче».

Використовуючи розроблену методику [14], розраховували товщину плівки пеку на зерні наповнювача, задаючи сферичну одновимірну модель зерна наповнювача та вважаючи, що на ділянці максимуму міцності композиції розплавлений пек повністю покриває поверхню зерен.

У табл. 5 наведено результати оцінювання товщини міжфазного шару (МФС) для пеків Б<sub>1</sub> з термоантрацитом.

Таблиця 4

Фізико-хімічні властивості коксових залишків з пеків

Коксовий залишок з пеку	Модифікований ФФС, %	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Загальна поруватість, %	Реакційна здатність, см <sup>3</sup> /(г.с.)	Питомий електроопір, мкОм·м
Електродного Б <sub>1</sub>	–	758	59,6	1,39	1348
Електродного Б <sub>1</sub>	1,0	756	59,6	1,19	1307
Електродного Б <sub>1</sub>	1,5	755	59,6	1,15	1300
Електродного Б <sub>1</sub>	2,0	755	59,6	1,15	1300
Електродного Б <sub>1</sub>	2,5	758	60,2	1,17	1306
Електродного Б <sub>1</sub>	3,0	760	60,6	1,20	1307

Таблиця 5

Оцінювання товщини МФШ для пеку з термоантрацитом в об'ємі оптимального співвідношення «наповнювач—зв'язуюче»

Зв'язуюче	Модифікатор, %	Співвідношення “термоантрацит—пек”	Товщина МФШ, мкм
Б <sub>1</sub>	–	6:1	10,1
Б <sub>1</sub>	1,5	6:1	8,4
Б <sub>1</sub>	2,0	6:1	7,8

Результати оцінювання (табл. 5) свідчать, що товщина міжфазного шару у реальних умовах формування поверхні контакту наповнювача із рідким зв'язуючим визначається процесами дифузії адгезиву у наповнювач. Тобто, додаючи модифікатор змінюємо дифузійні властивості в системі «наповнювач—зв'язуюче», сприяючи утворенню оптимальних умов проникнення пеку у поверхневий шар наповнювача. Тому реальна товщина МФШ модифікованого пеку є нижча ніж еталонного.

На рис. 2 видно зміни форми крапель, а, відповідно, і крайового кута змочування з підвищенням температури. На рис. 3 наведено залежності зміни крайового кута змочування пеками Б<sub>1</sub> та модифікованого 2% ФФС до поверхні термоантрациту від температури нагрівання.

Виходячи з цих результатів (табл. 5, рис. 2 і 3), можна констатувати, що із зростанням температури відбувається покращення змочування пеками поверхні термоантрациту (зменшення крайового кута змочування) і вбирання пеків у підкладку з наповнювача. Швидкість зменшення крайового кута для кожного пеку майже постійна і становила для пеку модифікованого 2% ФФС – 10,1 град/°C, а пеку марки Б<sub>1</sub> – 3,3 град/°C, тобто майже в три рази швидше. Відповідно час просочення зерен наповнювача пеком модифікованим у стільки ж разів швидше, ніж пеком марки Б<sub>1</sub>.

Встановлення позитивного впливу ФФС на крайовий кут змочування та МФШ пеку дало можливість для подальших досліджень в системі «наповнювач—зв'язуюче», які відбувалися в заводській лабораторії підприємства ПраТ «Український графіт». Як дослідні системи були прийняті рецептури промислових вуглецевих мас, склад і властивості котрих приведені в табл. 6 і 7.

Як можна бачити з отриманих даних щодо визначення технологічних властивостей дослідних зразків, застосування фенолформальдегідної смоли як поверхнево-активної речовини не призводить до погіршення властивостей електродних мас. Так додавання ФФС до складу вуглецевих мас довело, що запропонована речовина сприяє зниженню питомого електроопору до 11% та підвищенню межі міцності на розрив до 9% в по-

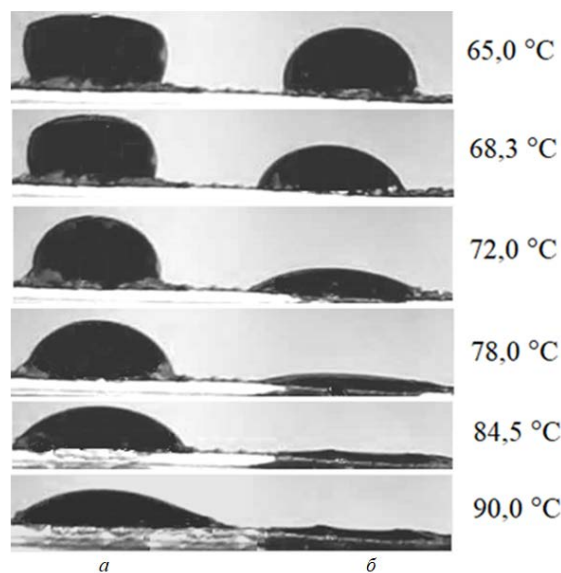


Рис. 2. Загальний вигляд динаміки зміни крапель пеків із зростанням температури: а – пек марки Б<sub>1</sub>; б – модифікований 2% ФФС

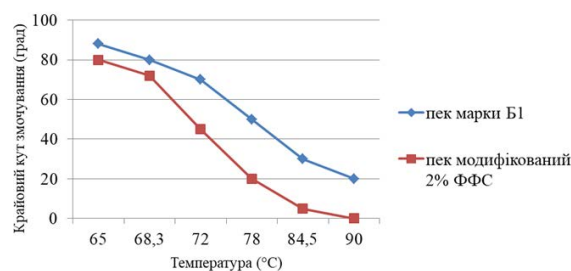


Рис. 3. Залежність крайового кута змочування від температури нагрівання

рівнянні з рецептурою без ФФС. Відзначимо, що відбувається збільшення вмісту летких речовин у вуглецевих масах до 10% та пластичності до 20%, але показники знаходяться у межах технічних умов. Оптимальна кількість поверхнево-активної речовини ФФС у складі вуглецевих мас, що забезпечує найкраще поєднання показників властивостей, становить 1,5–2%.

Отримані дані (табл. 6 і 7) переконують в тому, що ФФС у складі електродних мас виявляє

себе як цементуюча речовина, яка сприяє одночасному зниженню питомого електроопору та поліпшенню механічних властивостей.

Таблиця 6  
Склад вуглецевих мас

Компонент	Рецепт, мас.%			
	1	2	3	4
Термоантрацит	75	75	75	75
Електродний пек Б1	25	25	25	25
Фенолформальдегідна смола	0	1,5	2,0	2,5

При визначенні ефективності модифікуючої добавки на процес одержання електродних мас для самообпалювальних електродів (табл. 7), встановлено, що вона сприяє отриманню системи «наповнювач—зв'язуюче» з більш щільною структурою та з поліпшеними експлуатаційними властивостями дослідних зразків. Проте при сильному розгалуженні зв'язуючого модифікатором відбувається перенасичення, яке утворює при карбонізації електродної маси значне осадження, що сприяє утворенню поруватості та тріщин у коксовій зв'язці. Проте неможливо не відмітити, що поліпшення експлуатаційних властивостей прожарених зразків електродних мас, відбувається за рахунок переміщення органічних речовин пеку. Подібне явище, приходить із здвигом або ковзанням в напрямку найменшого опору і тим більш ефективно, чим менший крайовий кут змочування (рис. 2 і 3). Саме це сприяє кращому змочуванню вуглецевого наповнювача. Такий технологічний підхід, з практичної точки зору, дозволить зменшити використання середньотемпературного пеку, покращити експлуатаційні властивості вуглеграфітових матеріалів та знизити навантаження на навколишнє середовище.

Особливістю запропонованого методу є те, що електродна маса з модифікованим пеком—зв'язуючим має більш високі технологічні показники в порівнянні з серійною, це буде позитивно відображатись на експлуатаційних характеристиках робочого кінця самообпалювального електроду. Впливаючи на реологічні властивості електродного пеку твердий вуглецевий наповнювач збільшує адгезійну властивість, за рахунок цього відбувається поліпшення властивостей вуглецевої маси. Модифікуючий ефект сприяє зниженню питомого електроопору до 8% та підвищенню межі міцності на розрив до 7% ніж у роботах [4,7,12].

Обмеженням використання запропонованого методу можуть бути пов'язані з використанням додаткового обладнання, технічними умовами та розробкою технологічного завдання щодо впровадження процесу в промислові умови. Недоліками технології є те, що розроблена пілотна установка модифікації електродного пеку використовувалась в лабораторних умовах підприємства, а не в промислових.

Розвиток такої технології є перспективним. Це пов'язано з тим, що на коксохімічних підприємствах можливо організувати виробництво відповідного модифікатора у достатній кількості. При виготовленні вуглецевих мас для самообпалювальних електродів з використанням цього модифікатора не потрібно впроваджувати енергоємні процеси та реалізовувати значні капіталовкладення. Отже, подібне технологічне рішення може забезпечити вуглеграфітове виробництво електродним пеком необхідної якості.

Розвиток такої технології є перспективним. Це пов'язано з тим, що на коксохімічних підприємствах можливо організувати виробництво відповідного модифікатора у достатній кількості. При виготовленні вуглецевих мас для самообпалювальних електродів з використанням цього модифікатора не потрібно впроваджувати енергоємні процеси та реалізовувати значні капіталовкладення. Отже, подібне технологічне рішення може забезпечити вуглеграфітове виробництво електродним пеком необхідної якості.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production* / Amara B., Faouzi F.-E., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Cote J., Gilbert A., // *Fuel*. – 2021. – Vol.304. – Art. No. 121352.

Таблиця 7

### Властивості вуглецевих мас

Показник	Рецепт			
	1	2	3	4
Не прожарена маса				
Вміст летких речовин, %	10,0	12,0	14,0	20,0
Зольність, %	3,4	3,4	3,4	3,4
Пластичність, %	10,0	20,0	26,9	30,0
Прожарена маса				
Дійсна густина, г/см <sup>3</sup>	1,79	1,79	1,79	1,79
Уявна густина, г/см <sup>3</sup>	1,40	1,40	1,40	1,40
Питомий електричний опір, мкОм·м	78,0	70,0	70,0	70,0
Межа міцності на розрив, МПа	3,3	3,6	3,4	3,2

2. Krutko I., Danylo I., Kaulin V. Carbon foams based on coal tar pitch // *Pet. Coal.* – 2019. – Vol.61. – No. 5. – P.1102-1111.

3. How to appreciate the coal tar pitch impregnation on coke material? / Bernabe Q., Belbachir S., Bouche C., Gaudiere F., Perrin P.-L., Vonna L., Gadiou R. // *Light Metals 2019. The Minerals, Metals & Materials Series.* – 2019. – P.1195-1203.

4. Cheshko F., Shustikov V. Kataliticheskoe vozdeystvie na gruppovoi i khimicheskii sostav kamennougol'nogo peka // *Problemy Kataliza v Uglekhemii.* – 1992. – P.289-291.

5. Tar-based modification of carbon mass for self-igniting anodes / Malyi E., Chemerinskii M., Holub I., Starovoyt M. // *Coke Chem.* – 2018. – Vol.61. – No. 10. – P.392-395.

6. Modification of electrode pitch by carbolic acid / Malyi E., Chemerinskii M., Holub I., Starovoyt M. // *Coke Chem.* – 2017. – Vol.60. – No. 1. – P.37-41.

7. Kovalev E., Cheshko F., Ponomarenko N. The use of coke-chemical materials to the regulation of the electrode coal tar pitch quality // *Pet. Coal.* – 2021. – Vol.63. – No. 2. – P.317-323.

8. Efficient preparation of porous carbons from coal tar pitch for high performance supercapacitors / He X.J., Li X.J., Wang X.T., Zhao N., Yu M.X., Wu M.B. // *New Carbon Mater.* – 2014. – Vol.29. – P.493-502.

9. Magampa P., Manyala N., Focke W. Properties of graphite composites based on natural and synthetic graphite powders and a phenolic novolac binder // *J. Nucl. Mater.* – 2013. – Vol.436. – P.76-83.

10. Improving the performance of electrode pitch / Malyi E., Chemerinskii M., Holub I., Timoshenko A. // *Coke Chem.* – 2020. – Vol.63. – No. 12. – P.582-585.

11. Malyi E. Modification of electrode pitch // *Coke Chem.* – 2018. – Vol.61. – No. 7. – P.262-265.

12. Microstructure of electrode pitch at OAO Zaporozhkoks / Ovchinnikova S., Cheshko F., Pityulin I., Karchakova V. // *Coke Chem.* – 2010. – Vol.53. – No. 1. – P.31-34.

13. Modification of the electrode pitch operational properties / Starovoyt A., Malyi E., Chemerinskii M., Timoshenko A. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol.15. – No. 3. – P.450-456.

14. Karchakova V.V., Pokhilko A.V., Shmalko V.M. Determining the filler activity in the sintering of pitch composites // *Coke Chem.* – 2014. – Vol.57. – No. 1. – P.24-29.

Надійшла до редакції 13.06.2023

## MODIFICATION OF THE PROPERTIES OF COAL ELECTRODE PITCH

Anatolij Starovoyt, Evgen Malyi, Michael Chemerinskiy, Mariya Starovoyt

Institute of Industrial and Business Technologies, Ukrainian State University of Science and Technologies, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: anatoijstarovoyt@gmail.com

We considered the use of electrode pitch as a binding material and the ways of processing it in order to improve its operational properties as an electrode material. The existing methods of modifying electrode pitches do not sufficiently ensure the formation of the properties of electrode masses and, accordingly, the operational characteristics of self-igniting electrodes. Therefore, in this research, a technological method was developed aimed at improving these properties by modifying it with a surface-active substance. The modification with a surface-active substance made it possible to establish the structural and chemical modification of the electrode masses by evaluating, based on the structural changes, the main characteristics and physicochemical properties that determine their behavior in the process of carbonization of the working end of the self-igniting electrode. Phenol-formaldehyde resin was used as a surfactant. The results of the study showed that the use of phenol-formaldehyde resin as a modifier of electrode pitch allowed reducing the specific electrical resistance of carbon masses by 11% and increasing the tensile strength limits by 9% due to the change in diffusion properties in the «filler–binder» system. It was established that the modifier contributes to the intensification of the processes of association of supramolecular substances (graphitosomes); the relationship between the rheological parameters and the rational composition of the polydisperse system of organic pitch mass was revealed. It was proposed to add a modifier of up to 2% at the expense of medium-temperature pitch B1 in the composition of carbon masses. This made it possible to reduce the use of medium-temperature pitch, improve the operational properties of carbon graphite products and reduce the burden on the environment.

**Keywords:** electrode pitch; pitch modification; phenol-formaldehyde resin; carbon masses; contact angle.

## REFERENCES

1. Amara B, Faouzi FE, Kocaefe D, Kocaefe Y, Bhattacharyay D, Cote J, et al. Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production. *Fuel.* 2021; 304: 121352. doi: 10.1016/j.fuel.2021.121352.

2. Krutko I, Danylo I, Kaulin V. Carbon foams based on coal tar pitch. *Pet Coal.* 2019; 61(5): 1102-1111.

3. Bernabe Q, Belbachir S, Bouche C, Gaudiere F, Perrin PL, Vonna L, et al. How to appreciate the coal tar pitch impregnation on coke material? In: Chesonis C, editor. *Light Metals 2019. The Minerals, Metals & Materials Series.* Cham: Springer; 2019. p. 1195-1203. doi: 10.1007/978-3-030-05864-7\_147.

4. Cheshko F, Shustikov V. Kataliticheskoye vozdeystviye na gruppovoi i khimicheskii sostav kamennougol'nogo peka [Catalytic effect on the group and chemical composition of coal tar pitch]. *Problemy Kataliza v Uglekhemii.* 1992: 289-291. (in Russian).



---

5. Malyi EI, Chemerinskii MS, Holub IV, Starovoyt MA. Tar-based modification of carbon mass for self-igniting anodes. *Coke Chem.* 2018; 61: 392-395. doi: 10.3103/S1068364X18100058.

6. Malyi EI, Chemerinskii MS, Holub IV, Starovoyt MA. Modification of electrode pitch by carbolic acid. *Coke Chem.* 2017; 60: 37-41. doi: 10.3103/S1068364X17010069.

7. Kovalev ET, Cheshko FF, Ponomarenko NV. The use of coke-chemical materials to the regulation of the electrode coal tar pitch quality. *Pet Coal.* 2021; 63(2): 317-323.

8. He XJ, Li XJ, Wang XT, Zhao N, Yu MX, Wu MB. Efficient preparation of porous carbons from coal tar pitch for high performance supercapacitors. *New Carbon Mater.* 2014; 29: 493-502. doi: 10.1016/S1872-5805(14)60150-5.

9. Magampa PP, Manyala N, Focke WW. Properties of graphite composites based on natural and synthetic graphite powders and a phenolic novolac binder. *J Nucl Mater.* 2013; 436: 76-83. doi: 10.1016/j.jnucmat.2013.01.315.

10. Malyi EI, Chemerinskii MS, Holub IV, Timoshenko AA. Improving the performance of electrode pitch. *Coke Chem.* 2020; 63: 582-585. doi: 10.3103/S1068364X20120066.

11. Malyi EI. Modification of electrode pitch. *Coke Chem.* 2018; 61: 262-265. doi: 10.3103/S1068364X18070050.

12. Ovchinnikova SA, Cheshko FF, Pityulin IN, Karchakova VV. Microstructure of electrode pitch at OAO Zaporozhkoks. *Coke Chem.* 2010; 53: 31-34. doi: 10.3103/S1068364X10010072.

13. Starovoyt A, Malyi E, Chemerinskii M, Timoshenko A. Modification of the electrode pitch operational properties. *Chem Chem Technol.* 2021; 15(3): 450-456. doi: 10.23939/chcht15.03.450.

14. Karchakova VV, Pokhilko AV, Shmalko VM. Determining the filler activity in the sintering of pitch composites. *Coke Chem.* 2014; 57: 24-29. doi: 10.3103/S1068364X14010025.