

УДК 662.749.2

<https://doi.org/10.34185/tpm.1.2022.05>

Малий Е.І., Чемеринський М.С., Старовойт М.А.

## Дослідження властивостей електродних пеків

Malyi E.I., Chemerinskiy M.S., Starovoyt M.A.

## Research of properties of electrode pitch

**Мета.** Дослідження фізико-хімічних процесів, що проходять між розплавленим пеком і твердими наповнювачами – компонентом графітованих електродів, та запропоновані методи визначення реологічної поведінки пеку.

**Методика.** Дослідження реологічної поведінки пеку проводили з використанням методів зміни крайового кута змочування, а поверхневі властивості пеку – з використанням методики прямого визначення індексу змочування.

**Результати.** Визначено, що крайовий кут змочування не може бути абсолютним показником його якості, оскільки він залежить від адгезійної активності пеку з вуглецевими наповнювачами.

**Наукова новизна.** Вперше показано, що характеристики міцності графітованих електродів обумовлюють такі фактори, як індекс змочування, крайовий кут змочування, і залежать від початкового періоду адгезійної взаємодії електродного пеку з вуглецевими наповнювачами.

**Практична значущість.** За результатами роботи встановлено, що певний показник відповідає загальному принципу явищ, що відбуваються при змочуванні, що дає можливість повноцінніше охарактеризувати поведінку електродних пеків під час виробництва графітованих виробів.

**Ключові слова:** крайовий кут змочування, індекс змочування, графітовані електроди, електродний пек, адгезія, когезія, реологічні характеристики.

**Goal.** Research of physico-chemical processes that take place between molten pitch and solid fillers – components of graphitized electrodes, and proposed methods for determining the rheological behavior of pitch.

**Method.** The study of the rheological behavior of pitch was carried out using the methods of changing the marginal wetting angle, and the surface properties of pitch - using the method of direct determination of the wetting index.

**The results.** It was determined that the marginal wetting angle cannot be an absolute indicator of its quality, as it depends on the adhesive activity of pitch with carbon fillers.

**Scientific novelty.** It was shown for the first time that the strength characteristics of graphitized electrodes are determined by factors such as the wetting index, the marginal wetting angle, and depend on the initial period of adhesive interaction of the electrode pitch with carbon fillers.

**Practical significance.** According to the results of the work, it was established that a certain indicator corresponds to the general principle of phenomena occurring during wetting, which makes it possible to more fully characterize the behavior of electrode pitches during the production of graphitized products.

**Key words:** electrode pitch, graphite electrodes, adhesion, cohesion, wetting angle, wetting index, rheological characteristics.

Вступ. Найважливішим показником електросталеплавильного виробництва є питома витрата електродів. У технічно розвинених країнах питома витрата графітованих електродів становить середньому 5,5-5,7 кг/т сталі. Питома витрата електродів вітчизняних підприємствах коливається від 6 до 10 кг/т сталі. Експлуатаційні характеристики графітованих електродів визначаються властивостями вихідних сировинних компонентів та процесами їх взаємодії при термохімічній підготовці. Тому необхідно дослідити фізико-хімічні процеси, що відбуваються між розплавленим пеком та твердими наповнювачами – компонентом графітованих електродів, та запропонувати методи визначення реологічної поведінки пеку. Дати аналіз ефективності взаємодії рідкої фази пеку у процесі отримання графітованих електродів.

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Виробництво графітованих електродів визначається процесом взаємодії вуглецевих наповнювачів (графітований кокс, графіт, термоантрацит, голковий нафтовий кокс та ін.) з розплавленим пеком – сполучним компонентом електродних мас. Ефективність взаємодії рідкої фази пеку в процесі отримання графітованих електродів знач-

ною мірою залежить від крайового кута змочування, який утворюється на межі рідкої та твердої фаз. Крайовий кут змочування – це реологічна характеристика. Він характеризує площу розтікання, початкову швидкість змочування та час розтікання, що взагалі визначається роботою адгезії [1].

Адгезія рідини до твердої поверхні описується відомим рівнянням Дюпре [2]:

$$W_a = \gamma_{TG} + \gamma_{PG} - \gamma_{TP} \quad (1)$$

де,  $W_a$  – робота адгезії.

Рівняння Дюпре у поєднанні з рівнянням Юнга [3] дозволяє визначити роботу адгезії (рівняння Дюпре-Юнга):

$$V_a = \gamma_{PG}(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

Роботу адгезії можна як міру інтенсивності взаємодії двох різних контактуючих фаз, тобто ступінь взаємного насичення некомпенсованих поверхневих сил. При цьому  $\gamma_{TP}$  член рівняння (1) визначає інтенсивність залишкових некомпенсованих зв'язків (що більше  $\gamma_{TP}$ , тим менше, за тих самих умов, показник  $W_a$ ).

Згідно з формулою (2) легко розрахувати рівно-

Малий Е.І.,	
Чемеринський М.С	
., Старовойт М.А	

важну роботу адгезії рідини, оскільки величини, що входять до неї (поверхневий натяг і крайовий кут), піддаються виміру.

Рівноважну роботу адгезії можна порівняти з рівноважною роботою когезії. Когезія визначає зв'язок між внутрішніми молекулами тіла та в межах однієї фази, що характеризує міцність конденсованих тіл та можливість протидіяти зовнішньому зусиллю. Тобто, робота адгезії сприяє розтіканню крапель і змочування, а когезії – протидіє цьому [4]. Чим різниця між ними, тим інтенсивніше розтікання та значніше змочування.

У найпростішому випадку робота когезії  $W_c$  дорівнює:

$$W_c = 2\gamma_{\text{рГ}} \quad (3)$$

де, множник 2 вказує на появу двох нових однакових за розміром і властивостями поверхонь розподілу "рідина-пар". Тим самим роботу когезії можна розглядати як міру міжмолекулярної взаємодії в обсязі гомогенної конденсованої фази.

При перетворенні рівняння Юнга з використанням вищенаведених рівнянь приходимо до виразу:

$$\cos\theta = \frac{2W_a}{W_c} - 1 \quad (4)$$

де,  $W_a$  – робота адгезії рідини, що змочує тверде тіло;

$W_c$  – робота когезії рідини.

Зі співвідношення (1) виходять термодинамічні умови змочування:

$$\frac{1}{2}W_c < W_a < W_c \text{ – змочування;}$$

**Таблиця 1**

**Характеристика електродних пеків**

Показники	Просочувальний	Зв'язуючий марки «Б»
Температура розм'якшення, °С	60	67
Вихід летких речовин, %	61	58
Зольність, %	0,3	0,3
Масова частка речовин, %, нерозчинних:		
у толуолі	20	30
у хіноліні	3	7

У даному випадку слід зазначити, що кількість досліджуваного матеріалу становить  $1 \pm 0,1$  г. Надалі досліджувану пробу завантажують у матрицю преса і пресують щільний брикет. Попередньо матриця та вкладиші преса мають бути сухими. Отриманий брикет зважують з точністю до 0,02 г і розташовують на еталонну підкладку, виготовлену з кварцового скла. Як підкладки можуть бути використані шліфи з графіту, антрациту, нафтового коксу та ін.

Кварцове скло разом із брикетом завантажують у склянку із притертою кришкою (рис. 1). Робочу зону кварцової склянки через відросток із краном наповнюють аргонем. Кран закривають і встанов-

$W_a < \frac{1}{2}W_c$  – не змочування;

$W_a > W_c$  – розтікання.

$W_p = W_a - W_c$  є роботою розтікання. Фізичне значення виразу (4) полягає в тому, що величина крайового кута змочування визначається співвідношенням сил міжмолекулярної взаємодії внутрішньої рідкої фази між молекулами рідини і твердого тіла на поверхні розділу фаз.

Отже, використовуючи загальноприйняті теоретичні принципи, можна побічно передбачити поведінку електродного пеку у виробничому процесі під час виготовлення електродних виробів.

Матеріали та методи дослідження. На підставі прийнятої концепції ми використовували метод сидячої краплі. Як досліджені зразки досліджували електродні пеки: сполучний і просочувальний (табл.1). Зв'язуючий пек є основним компонентом електродної маси та визначає експлуатаційні властивості електрода. Оскільки з вуглецевих матеріалів, що використовуються, він являє собою «мультимер», який надалі при випаленні та графітації забезпечує кластерну упаковку однорідного графітового моноліту.

Просочувальний пек або «імпрегнат» має високу спорідненість із графітованими заготовками електродів. Його використання дає можливість підвищити щільність електрода та знизити пористість. Процес відбувається у спеціальному апараті – «автоклаві», а пек подається у розплавленому стані.

люють у сушильну шафу з дверцятами, які мають оглядове віконце. У сушильній шафі встановлюється штатив із цифровою відеокамерою так, щоб монокуляр камери прямував у оглядове віконце дверцят шафи. На моніторі камери відображається брикет зразка, що досліджується, і через кожні 10 °С проводиться його фіксація. Температурний режим нагрівання шафи визначається автоматично від 20 до 250 °С зі швидкістю 3 °С/хв. При цьому зміну контактного кута змочування записували в часі на відеокамеру. Після експерименту отримані дані вносять у програму Excel і графічно репрезентують у вигляді динаміки зміни крайового кута змочування залежно від температури (рис.2).

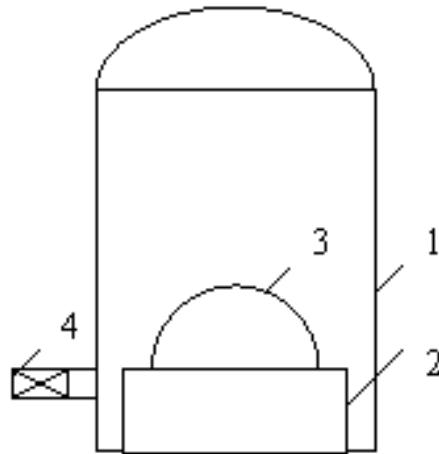


Рисунок 1. Крапля на твердій поверхні: 1 – кварцова склянка з притертою кришкою; 2 – кварцова підкладка; 3 – піріє з пеку; 4 - відросток із краном для введення аргону.

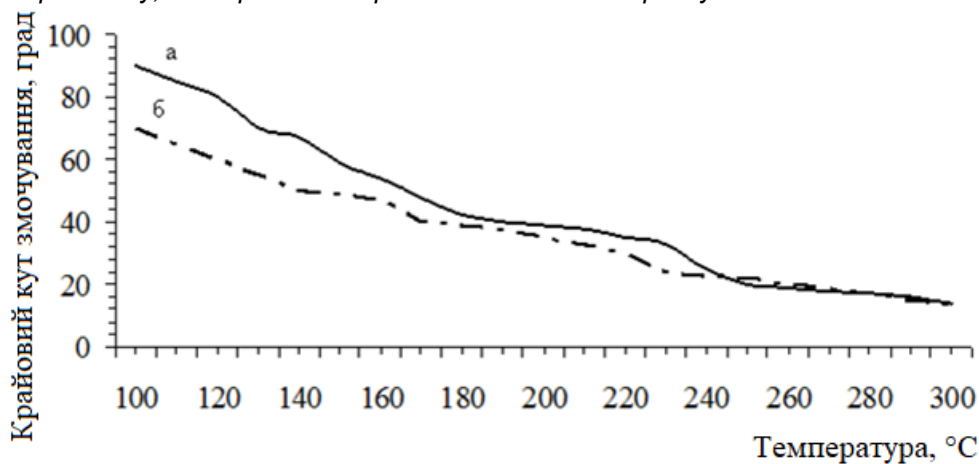


Рисунок 2. Крайовий кут змочування пеку: а) зв'язуючого; б) просочувального

Результати дослідження. Для розширення можливостей дослідження поверхневих властивостей пеку було використано методику прямого визначення індексу змочування [5]. Цей показник доповнює крайовий кут змочування, що у комплексі дозволяє об'єктивно оцінити поведінку пеку у технологічному процесі виробництва графітованих електродів. При реалізації методу як еталонний наповнювач використовували кульки з кварцового скла крупністю 1-2 мм. Використовують трубку (рис. 3) з жароміцного металу діаметром 12мм, довжиною 140мм та нижньою пробкою з різьбленням. На дно трубки завантажують кульки у кількості 6 г, поверхню вирівнюють. Поверх кульок завантажують досліджуваний матеріал у кількості 1 г. Трубку встановлюють в шафу і нагрівають до кінцевої температури 200 °C зі швидкістю 15 °C / хв. Коли температура досягає 200 °C, процес нагрівання припиняється, а трубка з матеріалом, що досліджується, охолоджується до температури навколишнього середовища. З охолодженої трубки згвинчується нижня пробка. Змочений матеріал залишається у трубці, а не змочений висипається. Розрахунок проводять відповідно до відношення "кульки-пек", що визначається індексом (рис.4),

який характеризує кількість змоченого матеріалу за формулою:

$$W = \frac{M_0 - M}{M_0} \times 100 \quad (5)$$

де:  $W$  – Індекс змочування пеку, %;  
 $M_0$  – маса кульок, г;  
 $M$  – не змочена піком маса кульок, р.

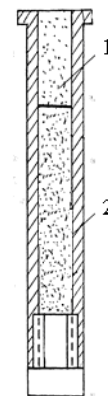


Рисунок 3. Трубка визначення індексу змочування: 1 – електродний пек; 2 – наповнювач

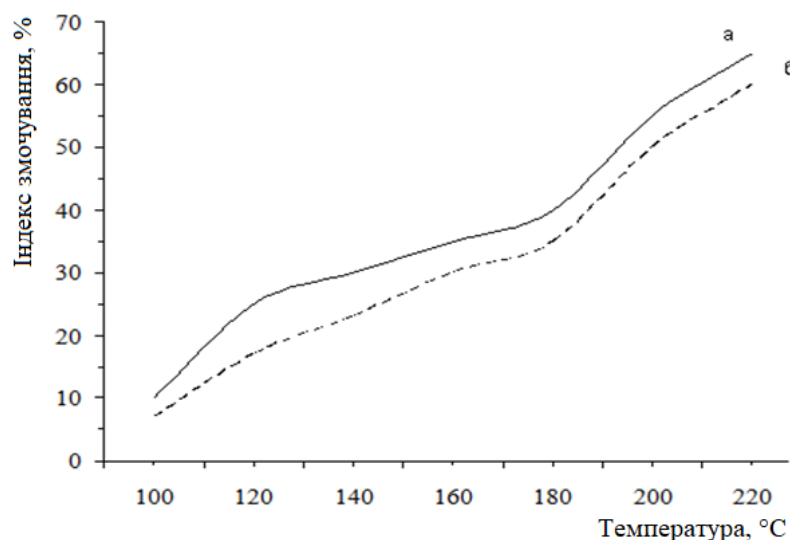


Рисунок 4. Індекс змочування пеку: а) зв'язуючого; б) просочувального

Дослідження здатності електродних пеків змочувати вуглецеві наповнювачі також проводилося з урахуванням складу серійної електродної шихти ПрАТ "Український графіт", що використовується для виробництва графітованих електродів: 20 мас. % – графітований кокс, 80 мас.% – голковий нафтовий кокс.

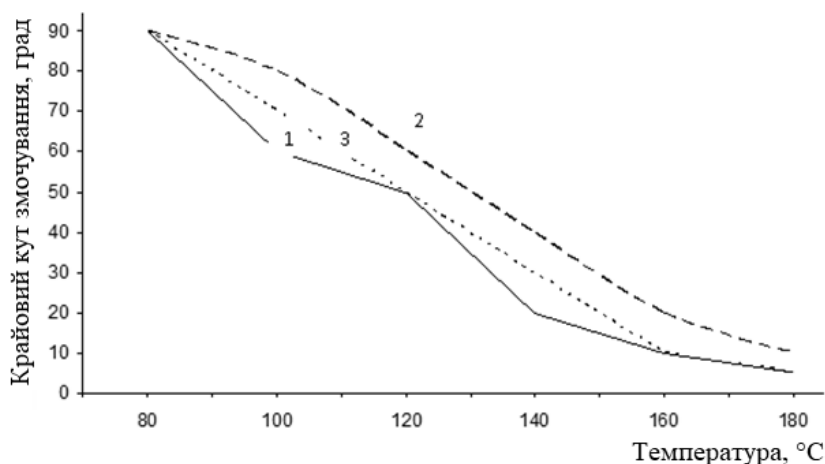


Рисунок 5. Крайовий кут змочування зв'язуючого електродного пеку марки «Б»: 1 – графітований кокс; 2 – нафтовий кокс; 3 – шихта (20 мас.% – графітований кокс, 80 мас. % – голковий нафтовий кокс)

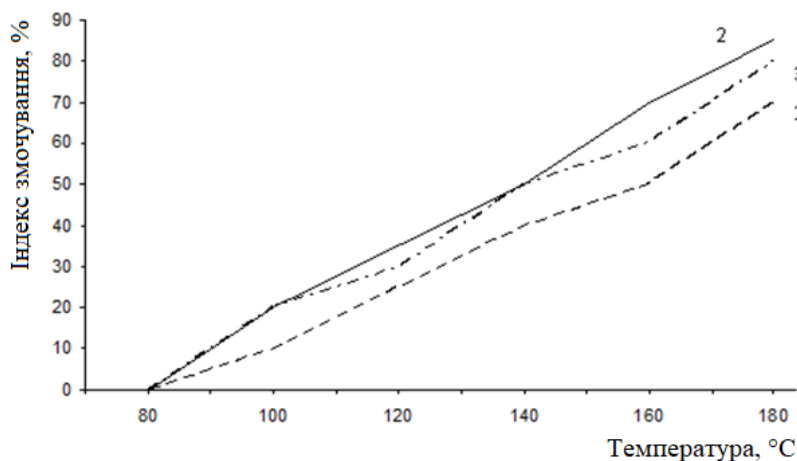


Рисунок 6. Індекс змочування зв'язуючого електродного пеку марки «Б»: 1 – графітований кокс; 2 – нафтовий кокс; 3 - шихта (20 мас.% - графітований кокс, 80 мас% - голковий нафтовий кокс)

Обговорення результатів. Визначення таких показників, як крайовий кут змочування та індекс змочування, дає оцінку ефективності змочувальної здатності пеку вуглецевого наповнювача в умовах виробничого процесу, оскільки при цьому відбувається процес склеювання всіх складових серійної електродної шихти.

Запропоновані методики по визначенню цих показників, досить швидкі та не вимагають додаткового обладнання, тобто можуть використовуватись на підприємствах для оцінки процесів склеювання компонентів електродної шихти.

Висновки. Таким чином, встановлено, що визначений показник відповідає загальному принци-

пу явищ, що відбуваються при змочуванні, та дає змогу повноцінніше охарактеризувати поведінку електродних пеків при виробництві графітованих виробів.

Показано, що характеристики міцності графітованих електродів обумовлюють такі фактори, як індекс змочування, крайовий кут змочування, і залежать від початкового періоду адгезійної взаємодії електродного пеку з вуглецевими наповнювачами.

Визначено, що крайовий кут змочування не може бути абсолютним показником його якості, оскільки він залежить від адгезійної активності пеку з вуглецевими наповнювачами.

#### Бібліографічний опис

1. Uthaiorn Suriyaphadilok. Characterization of coal- and petroleum-derived binder pitches and the interaction of pitch/coke mixtures in pre-baked carbon anodes. A Thesis in Materials Science and Engineering / Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State University, The Graduate School // 2008. – P. 334
2. Sarkar Arunima. Coke–pitch interactions during anode preparation. / Arunima Sarkar, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Dilip Sarkar, Dipankar Bhattacharyay, Brigitte Morais, Jérôme Chabot. // Fuel 117. – 2014. – P. 598–607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.015>
3. Malyi E. Tar-Based Modification of Carbon Mass for Self-Igniting Anodes/ E. Malyi , M. Chemerinskii, I. Holub, M. Starovoyt // Coke and Chemistry, 2018. 10. P. 392-395. DOI: 10.3103/S1068364X18100058
4. Malyi, E.I. Modification of electrode pitch by carbolic acid / Malyi, E.I., Chemerinskii, M.S., Holub, I.V., Starovoyt, M.A. // Coke and Chemistry, 2018, 60(1), p. 37-41. DOI 10.3103/S1068364X18100058
5. Starovoyt A. At estimation of capacity of coal pitch to moisten hard carbon/ Starovoyt A. Malyi E. and others // Coke and Chemistry, 2004. – №6 . P. 390-392.

#### References

1. Uthaiorn Suriyaphadilok. Characterization of coal- and petroleum-derived binder pitches and the interaction of pitch/coke mixtures in pre-baked carbon anodes. A Thesis in Materials Science and Engineering / Doctor of Philosophy. The Pennsylvania State University, The Graduate School // 2008. – P. 334
2. Sarkar Arunima. Coke–pitch interactions during anode preparation. / Arunima Sarkar, Duygu Kocaefe, Yasar Kocaefe, Dilip Sarkar, Dipankar Bhattacharyay, Brigitte Morais, Jérôme Chabot. // Fuel 117. – 2014. – P. 598–607. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.015>
3. Malyi E. Tar-Based Modification of Carbon Mass for Self-Igniting Anodes/ E. Malyi , M. Chemerinskii, I. Holub, M. Starovoyt // Coke and Chemistry, 2018. 10. P. 392-395. DOI: 10.3103/S1068364X18100058
4. Malyi, E.I. Modification of electrode pitch by carbolic acid / Malyi, E.I., Chemerinskii, M.S., Holub, I.V., Starovoyt, M.A. // Coke and Chemistry, 2018, 60(1), p. 37-41. DOI 10.3103/S1068364X18100058.
5. Starovoyt A. At estimation of capacity of coal pitch to moisten hard carbon/ Starovoyt A. Malyi E. and others // Coke and Chemistry, 2004. – №6 . P. 390-392.