

ISSN 1999-4125 (Print)

ISSN 2949-0642 (Online)

Научная статья

УДК 662.749.39

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-87-93

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ КАМЕННОУГОЛЬНЫМ ПЕКООМ

Федорова Наталья Ивановна*, Гаврилюк Оксана Максимовна,
Мальшева Валентина Юрьевна

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

* для корреспонденции: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Аннотация.

В настоящее время углеродные материалы (углеродные волокна, углеродные конструкционные материалы, электроды и т. п.) производятся из смеси углеродного наполнителя со связующим. В значительной мере качество готовой смеси определяют явления, происходящие на поверхности углеродистых материалов при их взаимодействии с каменноугольным пекООм. Наряду с влиянием других факторов необходимый контакт связующего и твердых углеродистых материалов возможен при условии смачивания твердой фазы достаточно размягченным пекООм. Следовательно, изучение смачивающей способности связующими веществами коксов-наполнителей представляется необходимым и актуальным.

В работе приведены результаты экспериментального определения угла смачивания каменноугольным пекООм поверхности углеродистых материалов, используемых в качестве коксов-наполнителей.

Определяли смачиваемость поверхности среднетемпературным пекООм для следующих углеродистых материалов: нефтяной кокс, искусственный графит и высокотемпературный кокс, полученный при 900°C из бурого угля.

Количественно степень смачиваемости характеризовали краевым углом статического смачивания методом «лежащей» капли в температурном интервале 60-160°C, замеры производили через каждые 10°C.

Изучена температурная зависимость смачиваемости испытуемых углеродистых материалов каменноугольным пекООм. Определено, что пек не смачивает образцы при температуре, близкой к температуре его размягчения. Смачивание поверхности начинается при достижении величины краевого угла $\theta = 90^\circ$ в интервале температур 92 – 100°C.

Совокупность полученных данных позволила установить, что наилучшую смачиваемость имеет нефтяной кокс и искусственный графит. Высокотемпературный кокс характеризуется самой низкой смачиваемостью, так как в исследованном диапазоне температур краевой угол смачивания был всегда больше 90°.

Полученные результаты важны, так как позволяют составить более полное представление о технологической ценности исследованных образцов в качестве сырья для получения композиционных углеродных материалов.



Информация о статье

Поступила:

30 сентября 2024 г.

Одобрена после

рецензирования:

22 января 2025 г.

Принята к публикации:

30 января 2025 г.

Опубликована:

12 марта 2025 г.

Ключевые слова:

углеродные материалы,
каменноугольный пек, угол
смачивания, температура
размягчения, нефтяной кокс,
каменноугольный кокс,
графит.

Для цитирования: Федорова Н.И., Гаврилюк О.М., Мальшева В.Ю. Определение смачиваемости углеродистых материалов каменноугольным пекООм // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 1 (167). С. 87-93. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-87-93, EDN: BUIWAW

В настоящее время углеродные материалы (углеродные волокна, углеродные конструкционные материалы, электроды) находят широкое применение в различных областях промышленности, что связано с их уникальными физико-химическими, физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Производятся подобного рода материалы из смеси углеродного наполнителя со связующим [1,2]. В качестве наполнителей производители используют смоляные коксы (исходное сырье – сланцевые смолы), пековые коксы (исходное сырье – каменноугольный пек) и нефтяные коксы (исходное сырье – тяжелые фракции нефти). В качестве связующего в большинстве случаев используется среднетемпературный каменноугольный пек, который является продуктом высокотемпературной перегонки каменноугольной смолы [3-7].

Для технологии углеродных материалов присуща совокупность разнообразных физико-химических процессов, лежащих в основе формирования их структуры. Связующие вещества при производстве углеродных материалов выполняют две основные функции: во-первых, придают пекококсовой композиции при нагревании пластические свойства, обеспечивающие хорошую формуемость, во-вторых, в процессе обжига изделия в результате коксования связующего происходит цементация зерен кокса-наполнителя, что придает необходимую механическую прочность и структурную однородность [5].

На начальных стадиях процесса получения большое влияние на свойства конечного продукта оказывает интенсивность и характер взаимодействия кокса-наполнителя со связующим [3,8]. Процесс смешения углеродных масс можно разделить на две стадии. На первой происходит механическое перемешивание (гомогенизация) компонентов шихты до однородного состава, а на второй протекают сложные физико-химические процессы взаимодействия связующего с коксом-наполнителем. Другими словами, при разработке рецептур получения различных углеродных материалов существенное значение имеют пластифицирующие свойства и смачивающая способность связующего. Данные показатели его качества являются одними из важнейших, так как они определяют не только режим стадий смешения с наполнителем, но и выбор оптимального состава композиций и качества

получаемых материалов. Следовательно, изучение смачивающей способности связующими веществами коксов-наполнителей представляет определенный интерес.

Смачивающую способность пеков оценивают по красовому углу смачивания, который можно определять, используя метод «лежащей» капли на подложки из спрессованных зерен углеродистых материалов [3,9-14].

В данной работе приведены результаты экспериментального определения угла смачивания каменноугольным пеком поверхности углеродистых материалов, используемых в качестве коксов-наполнителей.

В экспериментах использовали промышленный образец каменноугольного пека категории А производства АО «ЕВРАЗ ЗСМК» (г. Новокузнецк), характеристика которого приведена в Таблице 1.

Каменноугольный пек является среднетемпературным и обладает температурой размягчения по методу «кольцо-стержень» (t_p) 71,5°C, содержит веществ нерастворимых в толуоле (α) 32,2%, нерастворимых в гексане (β) 37,1%, мальтенов (γ) 30,7%. Зольность образца (A^d) достаточно низка, не превышает 0,1%, выход летучих веществ (V^{daf}) – 54,3%. Элементный состав пека характеризуется достаточно высоким содержанием углерода, атомное отношение C/N равно 1,79.

Каплю пека диаметром 3 мм приготавливали в шарообразной формочке, изготовленной из алюминия, куда заливали расплавленный пек. После охлаждения шарик легко отделялся от поверхности формочки. Для измерений отбирали капли идентичной формы и преимущественно одного веса, чтобы исключить при прочих равных условиях искажение краевого угла θ от веса исследуемой капли.

Определяли смачиваемость поверхности среднетемпературным пеком для следующих углеродистых материалов: нефтяной кокс, искусственный графит и высокотемпературный кокс, полученный при 900°C из бурого угля. Все образцы измельчали до размера частиц менее 0,0063 мм, после чего приготавливали цилиндрические таблетки диаметром 12 мм и высотой 3 мм методом прессования при давлении 10 МПа.

На нагретую до заданной температуры таблетку помещали шарик пека и выдерживали при этой температуре в печи до его плавления. Эксперименты проводили в интервале

Таблица 1. Характеристика промышленного образца каменноугольного пека

Table 1. Characteristics of the industrial sample of coal pitch

$t_p, ^\circ\text{C}$	Групповой состав, %			$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	Элементный состав, %					
	α	β	γ			C	H	O	N	S	C/H
71,5	32,2	37,1	30,7	0,1	54,3	92,0	3,9	1,6	0,3	2,3	1,79

температур от 60 до 160°C через каждые 10°C. Форму капли фиксировали видеокамерой. Значение краевого угла определяли по наклону касательной, проведенной в точке контакта трех фаз, при помощи программы *ImageJ*. За результат испытания принимали среднеарифметическое значение краевого угла смачивания при измерении для пяти капель пека. Расхождение результатов не превышало ± 7 градусов.

Температурные зависимости величины краевого угла смачивания пеком для исследованных углеродистых материалов приведены на Рис. 1.

Общий характер графиков для нефтяного кокса и графита одинаков. После размягчения пека (71,5°C) краевой угол составляет величину порядка 120°. Смачивание поверхности испытуемых материалов начинается при

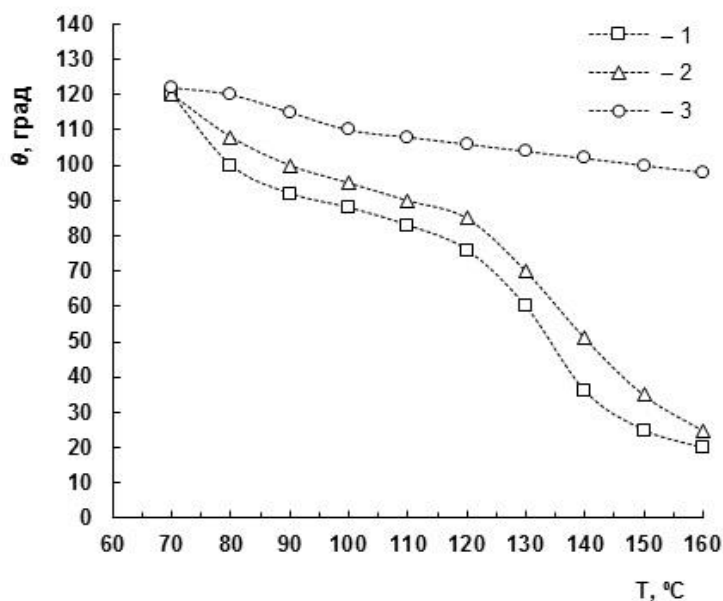


Рис. 1. Температурные зависимости величины краевого угла смачивания среднетемпературным пеком углеродистых материалов:

1 – нефтяной кокс; 2 – искусственный графит; 3 – высокотемпературный кокс

Fig. 1. Temperature dependences of the value of the edge angle of wetting with medium-temperature pitch of carbonaceous materials:

1 – petroleum coke; 2 – artificial graphite; 3 – high-temperature coke

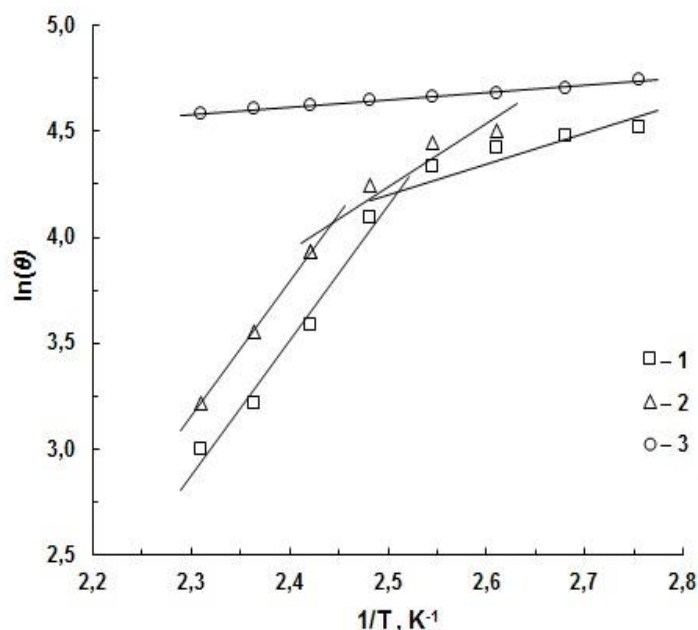


Рис. 2. Зависимость $\ln \theta - 1/T$ для углеродистых материалов:

1 – нефтяной кокс; 2 – искусственный графит; 3 – высокотемпературный кокс

Fig. 2. $\ln \theta - 1/T$ dependence for carbonaceous materials:

1 – petroleum coke; 2 – artificial graphite; 3 – high-temperature coke

Таблица 2. Характеристика смачивания углеродистых материалов пеком
Table 2. Characteristics of wetting carbonaceous materials with pitch

Показатели	Образец			
	Нефтяной кокс		Графит	
Интервал измерения краевого угла смачивания, град	90-60	60-20	90-60	60-20
Температура, °С	90-130	130-160	110-134	134-160
Эффективная энергия активации, кДж/моль	5,81	36,66	6,42	36,45

достижении величины краевого угла смачивания $\theta = 90^\circ$ и температурах 90°C (Рис. 1, кривая 1) и 110°C (Рис. 1, кривая 2). При этом следует отметить, что в исследуемом диапазоне температур краевой угол смачивания для высокотемпературного кокса был всегда больше 90° , что, в свою очередь, указывает на низкую его смачиваемость.

С повышением температуры смачиваемость образцов нефтяного кокса и графита интенсивно увеличивается, но при $150 - 160^\circ\text{C}$ темп увеличения снижается и далее изменения краевого угла незначительны. В этот период величина краевого угла смачивания достигает величины менее 25° . Для данных образцов можно выделить два периода смачивания: период интенсивного изменения краевого угла и период его стабилизации по мере повышения температуры.

Для обработки политерм, полученных в условиях проведения эксперимента, использовали уравнение Аррениуса:

$$k = A \times e^{\frac{-E}{RT}},$$

где k – константа скорости реакции I порядка; A – предэкспоненциальный множитель; E – эффективная энергия активации, кДж/моль; T – температура процесса, К.

Обработка результатов и нанесение их на график в координатах уравнения Аррениуса $\ln \theta - 1/T$ показывают два прямолинейных участка с точкой пересечения для нефтяного кокса при 127°C , а для графита при 140°C (Рис. 2).

Известно, что процесс смачивания – это химический гетерогенный процесс, который является необходимым предварительным условием для осуществления адгезии. Явления адгезионного взаимодействия можно отнести к относительно низкотемпературным процессам. Образующиеся при этом связи характеризуются небольшой энергией взаимодействия: $\sim 4,2$ кДж/моль (1 ккал/моль) для ван-дер-ваальсовых сил, 21-42 кДж/моль (5-10 ккал/моль) для водородных связей [15,16].

Для прямолинейных участков зависимости $\ln \theta - 1/T$ произведен расчет эффективной энергии активации при смачивании пеком испытуемых материалов в пределах краевого угла 90-60 и 60-20 град (Таблица 2). Можно констатировать, что на первом участке адгезионная связь обусловлена

вандерваальсовскими, а на втором – хемосорбционными силами.

Таким образом, определена смачиваемость поверхности углеродистых материалов среднетемпературным пеком методом «лежащей» капли в температурном интервале $60-160^\circ\text{C}$. Установлено, что наилучшую смачиваемость имеет нефтяной кокс и искусственный графит. Высокотемпературный кокс характеризуется самой низкой смачиваемостью, так как в исследованном диапазоне температур краевой угол смачивания был всегда больше 90° .

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, https://rscf.ru/prjcard_int?22-13-00042/ с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН. Авторы выражают благодарность И. Ю. Зыкову за помощь при математической обработке экспериментальных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кисельков Д. М., Москалев И. В., Стрельников В. Н. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья // Вестник Пермского научного центра. 2013. №2 С. 13–22.
2. Дошлов О. И., Чижик К. И., Дошлов И. О. [и др.] Современная ресурсосберегающая технология получения анодной массы в металлургическом производстве // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2018. Т. 22. № 7. С. 181–192. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-7-181-192 /
3. Бейлина Н. Ю., Мизитов Е. Л., Бубненко И. А. Влияние природы и степени анизотропии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами // Химия твердого топлива. 2006. №1. С. 49–56.
4. Привалов В. Е., Степаненко М. А. Каменноугольный пек. М. : Металлургия, 1981. 208 с.
5. Колодин Э. А., Свердлин В. А., Свобода Р. В. Производство обожженных анодов алюминиевых электролизеров. М. : Металлургия, 1980. 84 с.
6. Липкина Н. В., Островский В. С. Коксы – наполнители углеродных материалов // Кокс и химия. 2020. №8. С. 37–42.
7. Сафронова Е. В., Спиридонов А. В. Исследование физико-механических свойств

нефтяного кокса // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. 2022. №3. С. 103–107.

8. Зеленкин В. Г. Влияние процесса смешивания исходных компонентов на характеристики коксопечевой системы // Химия твердого топлива. 2006. №1. С. 57–64.

9. Лысова Г. А., Боровик С. И. Кинетика смачивания плавленного периглаза каменноугольными пеками // Новые огнеупоры. 2016. №6. С. 39–44.

10. Насибулин А. В., Антипов Е. А., Бейлина Н. Ю. [и др.] Влияние введения наноматериалов на реологические свойства пека // Новые огнеупоры. 2017. №5. С. 43–47.

11. Bernabé Q., Belbachir S., Bouché C. [et al.] How to Appreciate the Coal Tar Pitch Impregnation on Coke Material? // Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series. 2024. Pp. 1195–1203. DOI:

10.1007/978-3-030-05864-7_147.

12. Daniel D., Vuckovac M., Backholm M. [et al.] Probing surface wetting across multiple force, length and time scales // Communications Physics. 2023. V. 6. № 152. DOI: 10.1038/s42005-023-01268-z.

13. Al-Ruqeishi M.S., Mohiuddin T., Al-Amri K. [et al.] Graphene Surface Energy by Contact Angle Measurements // Arabian Journal for Science and Engineering. 2023. V. 48. pp. 757–762. DOI: 10.1007/s13369-022-06990-4.

14. Де Жен П. Ж. Смачивание: статика и динамика // Успехи физических наук. 1987. Т. 151. № 4. С. 610–678. DOI: 10.3367/UFNr.0151.198704c.0619.

15. Зимон А. Д. Коллоидная химия: Общий курс. М.: Красанд, 2015. 342 с.

16. Гельфман М. И., Ковалевич О. В., Юстратов В. П. Коллоидная химия. СПб.: «Лань», 2004. 336 с.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Федорова Наталья Ивановна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Гаврилюк Оксана Максимовна, научный сотрудник, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: o.m.gavriljuk@mail.ru

Мальшева Валентина Юрьевна, ведущий инженер, Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: v23091@yandex.ru

Заявленный вклад авторов:

Федорова Наталья Ивановна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Гаврилюк Оксана Максимовна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Мальшева Валентина Юрьевна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

DETERMINATION OF THE WETTABILITY OF CARBONACEOUS MATERIALS BY COAL PITCH

Natalia I. Fedorova, Oksana M. Gavrilyuk,
Valentina Y. Malysheva

Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS

* for correspondence: FedorovaNI@iccms.sbras.ru



Article info

Received:

30 September 2024

Accepted for publication:

22 January 2025

Accepted:

30 January 2025

Published:

12 March 2025

Keywords: carbon materials, coal pitch, wetting angle, softening temperature, petroleum coke, coal coke, graphite

Abstract.

Currently, carbon materials (carbon fibers, carbon structural materials, electrodes, etc.) are made from a mixture of carbon filler and binder. To a large extent, the quality of the finished mixture is determined by the phenomena occurring on the surface of carbonaceous materials during their interaction with coal tar. Along with the influence of other factors, the necessary contact of the binder and solid carbonaceous materials is possible provided that the solid phase is wetted with sufficiently softened pitch. Therefore, the study of the wetting ability of binders of coke fillers is necessary and relevant.

The paper presents the results of experimental determination of the angle of wetting of the surface of carbonaceous materials used as coke fillers with coal pitch.

The wettability of the surface was determined by medium-temperature baking for the following carbonaceous materials: petroleum coke, artificial graphite and high-temperature coke obtained at 900°C from brown coal.

Quantitatively, the degree of wettability was characterized by the marginal angle of static wetting by the "lying" drop method in the temperature range 60-160 °C, measurements were made every 10 °C.

The temperature dependence of the wettability of the tested carbonaceous materials by coal pitch has been studied. It was determined that the pitch does not wet the samples at a temperature close to its softening temperature. Wetting of the surface begins when the value of the edge angle $\theta = 90^\circ$ is reached in the temperature range 92-100 °C.

The totality of the data obtained made it possible to establish that petroleum coke and artificial graphite have the best wettability. High-temperature coke is characterized by the lowest wettability, since in the studied temperature range the wetting edge angle was always greater than 90 °.

The results obtained are important because they allow us to get a more complete picture of the technological value of the studied samples as raw materials for the production of composite carbon materials.

For citation: Fedorova N.I., Gavrilyuk O.M., Malysheva V.Y. Determination of the wettability of carbonaceous materials by coal pitch. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 7(167):87-93. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-87-93, EDN: BUIWAU

REFERENCES

1. Kisel'kov D.M., Moskalev I.V., Strel'nikov V.N. Uglerodnye materialy na osnovе kamennougol'nogo syr'ja. *Vestnik Permskogo nauchnogo centra*. 2013; 2:13–22.
2. Doshlov O.I., Chizhik K.I., Doshlov I.O. [i dr.] Sovremennaja resursosberegajushhaja tehnologija poluchenija anodnoj massy v metallurgicheskom proizvodstve. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2018; 22(7):181–192. DOI: 10.21285/1814-3520-2018-7-181-192.
3. Bejlina N.Ju., Mizitov E.L., Bubnenkov I.A. Vlijanie prirody i stepeni anizotropii koksov na ih vzaimodejstvie s kamennougol'nym pekom i ego komponentami. *Himija tverdogo topliva*. 2006; 1:49–56.
4. Privalov V.E., Stepanenko M.A. Kamennougol'nyj pek. M.: Metallurgija; 1981.
5. Kolodin Je.A., Sverdlin V.A., Svoboda R.V. Proizvodstvo obozhzhennyh anodov aljuminievyh jelektrolizerov. M.: Metallurgija; 1980.

6. Lipkina N.V., Ostrovskij V.S. Koksy – napolniteli uglernodnyh materialov. *Koks i himija*. 2020; 8:37–42.

7. Safronova E.V., Spiridonov A.V. Issledovanie fiziko-mehaničeskikh svojstv neftjanogo kokska. *Vestnik Polockogo gosudarstvennogo universiteta. Serija B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki*. 2022; 3:103–107.

8. Zelenkin V.G. Vlijanie processa smeshivaniya ishodnyh komponentov na harakteristiki koksopetrovoj sistemy. *Himija tverdogo topliva*. 2006; 1:57–64.

9. Lysova G.A., Borovik S.I. Kinetika smachivaniya pлавlennogo periglaza kamennougol'nymi pekami. *Novye ognepory*. 2016; 6:39–44.

10. Nasibulin A.V., Antipov E.A., Bejlina N.Ju. [et al.] Vlijanie vvedeniya nanomaterialov na reologičeskije svojstva peka. *Novye ognepory*. 2017; 5:43–47.

11. Bernabé Q., Belbachir S., Bouché C. [et al.] How to Appreciate the Coal Tar Pitch Impregnation on

Coke Material? // *Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series*. 2024. pp. 1195-1203. DOI: 10.1007/978-3-030-05864-7_147.

12. Daniel D., Vuckovac M., Backholm M. [et al.] Probing surface wetting across multiple force, length and time scales. *Communications Physics*. 2023; 6(152). DOI: 10.1038/s42005-023-01268-z.

13. Al-Ruqeishi M.S., Mohiuddin T., Al-Amri K. [et al.] Graphene Surface Energy by Contact Angle Measurements. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2023; 48:757–762. DOI: 10.1007/s13369-022-06990-4.

14. De Zhen P.Zh. Smachivanie: statika i dinamika. *Uspehi fizičeskikh nauk*. 1987; 151(4):610–678. DOI: 10.3367/UFNr.0151.198704c.0619.

15. Zimon A.D. Kolloidnaja himija: Obshhij kurs. M.: Krasand; 2015.

16. Gel'fman M.I., Kovalevich O.V., Justratov V.P. Kolloidnaja himija. SPb: «Lan»; 2004.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Natalia I. Fedorova, C. Sc. in Chemistry, leading researcher, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Oksana M. Gavriljuk, Researcher, Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: o.m.gavriljuk@mail.ru

Valentina Y. Malysheva, Leading Engineer, Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Soviety, Russian Federation), e-mail: v23091@yandex.ru

Contribution of the authors:

Natalia I. Fedorova – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

Oksana M. Gavriljuk – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

Valentina Y. Malysheva – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

