

Получение пекоподобных продуктов из каменных углей*

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-72-75>

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор хим. наук, профессор, директор ИХНТ ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

НЕВЕДРОВ А.В.

Канд. техн. наук, доцент, доцент ИХНТ ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

ПАПИН А.В.

Канд. техн. наук, доцент, доцент ИХНТ ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

ЧЕРКАСОВА Е.В.

Канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой «Химическая технология неорганических веществ и наноматериалов» ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru

ТИХОМИРОВА А.В.

Канд. хим. наук, доцент, доцент ИХНТ ФГБОУ ВО «КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

В статье рассматривается возможность получения пекоподобных продуктов из каменных углей методом термического растворения органической массы углей в органических растворителях. Актуальность данной темы связана с дефицитом на российском и мировом рынках каменноугольного пека, используемого в качестве сырья для производства углеродных материалов и в производстве электродов. Были проведены исследования по термическому растворению углей марок Г, ГЖ, Ж в антраценовом масле. В ходе эксперимента изменялись следующие параметры: марка угля, соотношение уголь : растворитель, температура процесса. Для полученного пекоподобного продукта были определены следующие параметры его качества: температура размягчения, выход продукта, фракционный состав.

Ключевые слова: уголь, антраценовое масло, пекоподобный продукт, пек, термическое растворение, температура размягчения.

Для цитирования: Получение пекоподобных продуктов из каменных углей / Т.Г. Черкасова, А.В. Неведров, А.В. Папин и др. // Уголь. 2022. № S12. С. 72-75. DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-72-75>.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для производства крупнотоннажных электродных масс и многих видов современных углеродных материалов в качестве сырья применяется каменноугольный пек [1, 2], который является продуктом переработки каменноугольной смолы, получаемой на коксохимических производствах. В последнее время в России и в мире в целом наблюдается снижение производства каменноугольной смолы и пека [3, 4]. С другой стороны, наблюдается рост спроса на пек. Возникающий дефицит пека приводит к росту цен на него, что заставляет искать новые пути увеличения ресурсов пека.

Наиболее перспективными технологиями для получения пекоподобных продуктов из угля без стадии высокотемпе-

* Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки Российской Федерации (Соглашение № 075-15-2022-1193).

ратурного коксования являются процессы термического растворения [5, 6, 7, 8, 9]. Эти процессы базируются на превращении высокомолекулярных веществ органической массы углей под действием факторов, вызывающих их разрушение (температура, давление, действие растворителей) с образованием веществ с более низкой молекулярной массой. Преимуществами данной технологии являются простота технологического оформления, отсутствие необходимости использовать дорогостоящие катализаторы [10].

Процесс термического растворения угля осуществляется при температурах 350-450°C и включает в себя последовательные стадии набухания угольных частиц, пептизации мицеллярной структуры, термической деструкции слабых валентных мостиковых связей и солюбилизации образующихся продуктов растворителем-пастообразователем. При термическом гомолитическом расщеплении ковалентных связей образуются высокоэнергетические радикалы, последующие реакции которых во многом определяют направление и глубину деструктивных превращений органической массы углей. Регулирование термических реакций возможно осуществлять путем подбора подходящего растворителя, который, стабилизируя радикальные частицы, способствует превращению органической массы углей в жидкие и растворимые вещества.

При подборе оптимальных температур, растворителей и углей возможно в процессе терморазложения углей получать пекоподобные продукты требуемого состава с выходом до 60-80% [11, 12].

На растворимость гумусовых углей также большое влияние оказывает природа растворителя. Для процесса термического растворения углей в качестве растворителей возможно использовать следующие вещества: мазуты, средние и тяжелые масла гидрогенизации, антраценовое масло, дистилляты сланцевых смол, нефтяное дизельное топливо и различные индивидуальные соединения (углеводороды, фенолы, амины и т. д.).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по термическому растворению углей с целью получения пекоподобного продукта и оценки его качества.

В качестве сырья для технологии термического растворения органической массы в органических растворителях были выбраны образцы угольных концентратов следующих марок углей: уголь марки Г, уголь марки Ж, уголь марки ГЖ. Качественные характеристики данных углей представлены в *табл. 1*.

В качестве растворителя углей в исследованиях использовалось антраценовое масло. Процесс термического растворения углей в антраценовом масле осуществлялся по следующей методике.

Исходный уголь измельчался до крупности его зерен < 1 мм. Измельченный уголь подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре 105 °С до содержания влаги менее 1,5%. Затем готовилась смесь высушенного угля с растворителем (антраценовым маслом) в соотношении уголь растворитель 40/60 или 30/70.

Полученная смесь тщательно перемешивалась до однородного пастообразного состояния, взвешивалась, затем загружалась в реактор и нагревалась до температуры 370-390 °С. С момента достижения в реакторе заданной температуры содержимое реактора выдерживалось при этой же температуре еще в течение 1 ч под давлением выделяющихся летучих веществ (до 2,5-3 МПа) без подвода в реакционную систему дополнительных газов.

По окончании процесса терморазложения паровая фаза отводилась через гидрозатвор, образовавшийся пекоподобный продукт охлаждался и взвешивался на весах. После охлаждения стакан с его содержимым взвешивается на весах.

Для определения оптимальных условий процесса термического растворения углей в органических растворителях проводился ряд экспериментов по определению влияния на выход и качество пекоподобного продукта параметров процесса: температуры процесса термического растворения и соотношение компонентов угле-масляной пасты.

Полученный пекоподобный продукт подвергался исследованиям, направленным на определение следующих показателей его качества: температуры размягчения $T_{разм}$, зольности A^d , выхода летучих веществ V^a , содержания α -фракции (веществ, не растворимых в толуоле), содержания α_1 -фракции (веществ, не растворимых в хинолине).

Результаты исследований представлены в *табл. 2*.

Из представленных результатов экспериментальных исследований по термическому растворению органиче-

Таблица 1

Показатели качества используемых угольных концентратов

Quality indicators of the utilized coal concentrates

Наименование образца угольного концентрата	$W_r, \%$	$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	$I_{в}, \text{мм}$	$У, \text{мм}$	$Х, \text{мм}$	$R_{с}, \%$	$V_r, \%$
марка Г	10,4	7,9	38,2	123	18	42	0,685	95,0
марка Ж	7,5	8,9	29,8	154	34	3	0,918	87,0
марка ГЖ	9,1	8,5	33,9	132	19	42	0,799	92,0

Характеристика пековых продуктов
Characteristics of the pitch coal products

Марка угля	Параметры процесса терморастворения		Характеристика пекоподобного продукта					
	Соотношение (масло: уголь)	Температура процесса, °С	$B, \%$	$T_{разм}, ^\circ\text{C}$	$A^d, \%$	$V^a, \%$	α -фракция, %	α_1 -фракция, %
Г	70/30	370	70,3	70	2,5	74,2	38,9	5,8
		390	71,6	65	1,5	76,4	32,7	3,9
	60/40	370	73,1	125	1,9	56,5	39,3	5,8
		390	74,1	127	2,5	57,2	41,3	6,5
Ж	70/30	370	72,0	58	1,7	70,7	29,2	8,4
		390	71,5	61	1,4	71,0	26,5	7,2
	60/40	370	74,8	117	2,7	60,7	41,5	9,1
		390	73,5	127	2,6	64,9	41,2	24,8
ГЖ	70/30	370	73,4	69	2,0	71,3	29,5	5,8
		390	71,5	63	1,4	73,8	27,6	4,0
	60/40	370	75,2	110	1,9	57,0	41,2	6,8
		390	75,9	126	3,8	57,1	58,3	26,2

ской массы углей в антраценовом масле выявлена следующая зависимость: с увеличением в углемасляной смеси содержания угольного концентрата увеличивается твердость и прочность пекоподобного продукта (его консистенция меняется от жидкого состояния до твердого-стекловидного), также наблюдается снижение выхода летучих веществ полученного пекоподобного продукта (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что оптимальными условиями получения продукта терморастворения с низкой температурой размягчения являются: соотношение растворитель : уголь – 70/30, температура в реакторе – 390 °С. Такой пек характеризуется наименьшей зольностью и наименьшим содержанием α и α_1 -фракции. Для получения высокотемпературного продукта оптимальными условиями являются: соотношение растворитель : уголь – 60/40, температура в реакторе – 370 °С.

Таким образом, показана возможность получения сырья для производства углеродных материалов и электродной продукции напрямую из угля, минуя высокотемпературный процесс коксования.

Список литературы

1. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий / В.И. Костиков, В.М. Самойлов, Н.Ю. Бейлина и др. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 5. С. 64-75.
2. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствование потребительских свойств каменноугольных электродных пеков // Российский химический журнал. 2006. Т. 1. № 1. С. 16-25.
3. Рудыка В.И., Малина В.П. Сталь, кокс, уголь в 2010 году и далее – состояние, посткризисные прогнозы и перспективы // Кокс и химия. 2010. № 12. С. 2-11.
4. Хайрутдинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // Российский химический журнал. 2006. Т. 50. № 1. С. 25-28.
5. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents / H. Shui, Y. Zhou, H. Li et al. // Fuel. 2013. Vol. 108. P. 385-390.
6. Hydro-liquefaction of thermal dissolution soluble fraction of Shenfu subbituminous coal and reusability of catalyst on the hydro-liquefaction / H. Shui, L. Yang, T. Shui et al. // Fuel. 2014. Vol. 115. № 1. P. 227-231.
7. Rahman M., Samanta A., Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction // Fuel Proc. Tech. 2013. Vol. 115. P. 88-98.
8. Investigation on chemical and structural properties of coal- and petroleum derived pitches and implications on physico-chemical properties / G. Russo, A. Giajolo, F. Stanzione et al. // Fuel. 2019. Vol. 245. P. 479-486.
9. Tailor-made C-CL bond towards rapid homogeneous stabilization of low-softening-point coal tar pitch / Guoli Zhang, Taotao Guan, Juncheng Wu et al. // Fuel. 2020. No 284. P. 1-9.
10. Valuable products from coal tar / I.S. Vetoshkina, V.S. Solodov, S.P. Subbotin et al. // Coke and Chemistry. 2019. Vol. 62. No 2. P. 66-68.
11. Solution of coking coal in the anthracene fraction of coal tar at PAO Koks / I.S. Vetoshkina, V.S. Solodov, S.P. Subbotin et al. // Coke and Chemistry. 2019. Vol. 62. No 6. P. 245-248.
12. Об оценке качества каменноугольного пека как связующего в производстве анодов / Ю.А. Уткин, Э.А. Янко, Э.Я. Соловейчик и др. // Кокс и химия. 2012. № 9. С. 22-24.

Original Paper

UDC 662.749.33 © T.G. Cherkasova, A.V. Nevedrov, A.V. Papin, E.V. Cherkasova, A.V. Tikhomirova, 2022
 ISSN 0041-5790 (Print) • ISSN 2412-8333 (Online) • Ugol' – Russian Coal Journal, 2022, № S12, pp. 72-75
 DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-72-75>

Title**PRODUCTION OF PITCH-LIKE PRODUCTS FROM BLACK COALS****Authors**

Cherkasova T.G.¹, Nevedrov A.V.¹, Papin A.V.¹, Cherkasova E.V.¹, Tikhomirova A.V.¹

¹ Gorbachev's Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Authors Information

Cherkasova T.G., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Nevedrov A.V., PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

Papin A.V., PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Cherkasova E.V., PhD (Chemical), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Inorganic Substances and Nanomaterials, e-mail: chev.htnv@kuzstu.ru

Tikhomirova A.V., PhD (Chemical), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, e-mail: tav.htnv@kuzstu.ru

Abstract

The article considers the possibility of obtaining peak-like products from hard coals by thermal dissolution of the organic mass of coals in organic solvents. The relevance of this topic is related to the shortage in the Russian and world markets of coal pitch used as raw materials for the production of carbon materials and in the production of electrodes. Studies have been conducted on the thermal dissolution of coals of grades G, GJ, W in anthracene oil. During the experiment, the following parameters were changed: the brand of coal, the ratio of coal: solvent, the temperature of the process. For the resulting baking-like product, the following quality parameters were determined: softening temperature, product yield, fractional composition.

Keywords

Coal, Anthracene oil, Pitch-like product, Pitch, Thermal dissolution, Softening temperature.

References

1. Kostikov V.I., Samoilov V.M., Beilina N.Yu. & Ostronov B.G. New high-strength carbon materials for traditional technologies. *Russian Chemical Journal*, 2004, Vol. 48, (5), pp. 64-75. (In Russ.).
2. Sidorov O.F. & Seleznev A.N. Prospects of production and improvement of consumer properties of coal electrode pitches. *Russian Chemical Journal*, 2006, Vol. 1, (1), pp. 16-25. (In Russ.).
3. Rudyka V.I. & Malina V.P. Steel, coke, coal in 2010 and beyond – state, post-crisis forecasts and prospects. *Coke and Chemistry*, 2010, (12), pp. 2-11. (In Russ.).

4. Khairutdinov I.R., Akhmetov M.M. & Telyashev E.G. The state and prospects of development of coke and pitch production from petroleum raw materials. *Russian Chemical Journal*, 2006, Vol. 50, (1), pp. 25-28. (In Russ.).

5. Shui H., Zhou Y., Li H. et al. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, 2013, (108), pp. 385-390.

6. Shui H., Yang L., Shui T. et al. Hydro-liquefaction of thermal dissolution soluble fraction of Shenfu subbituminous coal and reusability of catalyst on the hydro-liquefaction. *Fuel*, 2014, Vol. 115, (1), pp. 227-231.

7. Rahman M., Samanta A. & Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction. *Fuel Proc. Tech*, 2013, (115), pp. 88-98.

8. Russo G., Giajolo A., Stanzione F. et al. Investigation on chemical and structural properties of coal and petroleum derived pitches and implications on physico-chemical properties. *Fuel*, 2019, (245), pp. 479-486.

9. Guoli Zhang, Taotao Guan, Juncheng Wu et al. Tailor-made C-CL bond towards rapid homogeneous stabilization of low-softening-point coal tar pitch. *Fuel*, 2020, (284), pp. 1-9.

10. Vetoshkina I.S., Solodov V.S., Subbotin S.P., Vasileva E.V., Cherkasova T.G. & Nevedrov A.V. Valuable products from coal tar. *Coke and Chemistry*, 2019, Vol. 62, (2), pp. 66-68.

11. Vetoshkina I.S., Solodov V.S., Subbotin S.P., Cherkasova T.G., Vasileva E.V. & Nevedrov A.V. Solution of coking coal in the anthracene fraction of coal tar at PAO Koks. *Coke and Chemistry*, 2019, Vol. 62, (6), pp. 245-248.

12. Utkin Yu.A., Yanko E.A., Soloveitchik E.Ya. & Strakhov V.M. On the assessment of the quality of coal pitch as a binder in the production of anodes. *Coke and Chemistry*, 2012, (9), pp. 22-24. (In Russ.).

Acknowledgements

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

For citation

Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V., Cherkasova E.V. & Tikhomirova A.V. Production of pitch-like products from black coals. *Ugol'*, 2022, (S12), pp. 72-75. (In Russ.). DOI: [10.18796/0041-5790-2022-S12-72-75](https://doi.org/10.18796/0041-5790-2022-S12-72-75).

Paper info

Received November 1, 2022

Reviewed November 15, 2022

Accepted November 30, 2022