

УДК 662.749.33 © Т.Г. Черкасова✉, А.В. Неведров, А.В. Папин, 2024

UDC 662.749.33 © T.G. Cherkasova✉, A.V. Nevedrov, A.V. Papin, 2024

Институт химических и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия
✉ e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies,
T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU),
Kemerovo, 650000, Russian Federation
✉ e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Оценка влияния температурного режима перегонки каменноугольной смолы на качество каменноугольного пека*

Assessment of coal tar distillation temperature on the quality of coal tar pitch

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-4-45-49>

В статье рассматривается процесс получения каменноугольного пека методом атмосферной перегонки каменноугольной смолы. В качестве исходного сырья применялась каменноугольная смола производства ПАО «Кокс». Исследования проводились при варьировании конечной температуры кубового остатка в колбе в интервале 400–430°C. Для полученных образцов каменноугольного пека были определены их основные качественные характеристики. На основании полученных результатов исследований были выявлены закономерности влияния температуры процесса перегонки каменноугольной смолы на качественные характеристики полученных пеков. По итогам выполненных работ дана оценка пригодности полученных образцов каменноугольного пека для использования в качестве сырья в электродной промышленности и в производстве углеродных волокон.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каменноугольный пек, атмосферная перегонка, электродное производство, углеродное волокно.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Оценка влияния температурного режима перегонки каменноугольной смолы на качество каменноугольного пека // Уголь. 2024;(4):45-49. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-45-49.

Abstract

The article discusses the process of obtaining coal tar by atmospheric distillation of coal tar. Coal tar produced by PJSC "Koks" was used as a feedstock. The studies were carried out by varying the final temperature of the cubic residue in the flask in the range of 400–430°C. For the obtained samples of coal tar, their main qualitative characteristics were determined. Based on the obtained research results, the regularities of the influence of the temperature of the coal tar distillation process on the qualitative characteristics of the obtained pitches were revealed. Based on the results of the work performed, an assessment of the suitability of the obtained coal pitch samples for use as raw materials in the electrode industry and in the production of carbon fibers is given.

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор химических наук, профессор,
директор Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет им. Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru



**НОЦ
КУЗБАСС**

Научно-образовательный
центр «Кузбасс»

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1193).

НЕВЕДРОВ А.В.

Канд. техн. наук, доцент,
доцент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

ПАПИН А.В.

Канд. техн. наук, доцент,
доцент Института химических
и нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Кузбасский
государственный технический
университет имени Т.Ф. Горбачева»,
650000, г. Кемерово, Россия,
e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Keywords

Coal tar, coal pitch, atmospheric distillation, electrode production, carbon fiber.

For citation

Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Assessment of coal tar distillation temperature on the quality of coal tar pitch. *Ugol'*. 2024;(4):45-49. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-45-49.

Acknowledgements

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

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек при комнатной температуре представляет собой однородное по внешнему виду твердое тело, состав которого представлен сложной смесью в основном конденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических ароматических соединений с числом колец четыре и более. Каменноугольный пек при карбонизации обеспечивает высокий выход коксового остатка, что объясняется полиароматической структурой пека, которая включает в себя более 10000 различных соединений [1]. Плотность каменноугольного пека варьируется в интервале 1,31-1,33 г/см³ и объясняется высоким атомным отношением углерода к водороду, которое составляет не менее 1,7. Высокое содержание полициклических ароматических углеводородов в пеке обеспечивает высокую реакционную способность при термических превращениях [2].

Каменноугольный пек является важнейшим сырьевым компонентом в производстве большинства видов углеродной продукции, применяемой во многих областях, включая производство различных углеродных материалов для изготовления огнеупорных материалов [3], цветной и черной металлургии [4], атомной и ракетной техники, высокоплотных изотропных графитов [5], углеродных волокон [6, 7], игольчатого кокса [8], мезоуглеродных микросфер [9], используется в качестве сырья для получения активированных углей [10] и многих других материалов. Основным потребителем каменноугольного пека является цветная металлургия.

К главным характеристикам пека относятся температура размягчения, выход летучих веществ, коксовое число, зольность, количество веществ, не растворимых в хинолине и толуоле. Эти характеристики определяются стандартными методами анализа и позволяют оценить пригодность пека для использования в той или иной области применения [11].

На способность каменноугольного пека образовывать мезофазу, необходимую для производства углеродных волокон, также оказывает влияние групповой состав пека. Групповой (или фракционный) состав определяется путем разделения пека на фракции с помощью органических растворителей (гептана, хинолина, толуола). Таким образом, методом селективной экстракции растворителями пеки разделяются на следующие фракции:

- γ -фракция – нейтральные смолы или мальтены, растворимые в легком бензине и насыщенных углеводородах (гептане и др.);
- β -фракция – асфальтены, не растворимые в предельных углеводородах, но растворимые в горячем бензоле, толуоле;
- α -фракция – карбены, не растворимые в бензоле, но растворимые в хинолине;
- α_1 -фракция – карбоиды, практически не растворимые в известных растворителях [12, 13].

Содержание β -фракции однозначно определяет температуру размягчения. β -фракция проявляет меньше способности к коксообразованию, чем γ -фракция. При коксовании γ -фракции получается наименьший выход коксового остатка.

α -фракция обеспечивает спекание и коксующие свойства пеков. Остаток коксования α -фракции представляет собой хрупкий материал. α_1 -фракция увеличивает выход углерода и механическую прочность остатка, полученного

в результате коксования пека. Увеличение концентрации α_1 -фракции снижает пластифицирующие свойства связующего, так как чем больше содержание α_1 -фракции, тем ниже содержание низкомолекулярных β - и γ -фракций, обуславливающих его реологические свойства [12, 13].

От соотношения фракций дисперсной системы пеков зависят их волокнообразующие свойства [12, 13, 14, 15]. α_1 -фракция содержит частицы уноса угля, зольные и высокомолекулярные соединения, поэтому ее присутствие снижает графитируемость [16].

Многие элементы, присутствующие в золе пека, выступают в качестве катализаторов окисления воздухом и/или CO_2 . Поэтому важным показателем является содержание золы в пеке. В составе зольных примесей щелочные и щелочноземельные металлы выступают катализаторами реакций углерода с кислородом воздуха и CO_2 [17].

Увеличение вязкости пеков затрудняет образование мезофазы. Также подавляет рост крупных частиц мезофазы присутствие заметного количества неплавких и не растворимых в хинолине фракций (α_1 -фракции).

Некоторые свойства каменноугольных пеков представлены в *табл. 1*.

Как следует из *табл. 1*, каменноугольный пек содержит высокое количество α_1 -фракции, что затрудняет формирование мезофазы. По этой причине при использовании каменноугольного пека в качестве сырья для получения мезофазного пека требуется предварительное удаление α_1 -фракции.

Элементный состав каменноугольного пека и его фракций характеризуется высоким содержанием углерода и низким содержанием водорода. Максимальное содержание углерода, свидетельствующее о наиболее высокой конденсированности, имеет α_1 -фракция, α - и β -фракции содержат по сравнению с исходным каменноугольным пеком повышенное количество кислорода, который, возможно, присоединяется в процессе их выделения (растворения, фильтрования, сушки). С повышением температу-

ры размягчения содержание углерода в каменноугольном пеке и его фракциях заметно увеличивается.

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования каменноугольного пека, полученного при атмосферной перегонке каменноугольной смолы.

В качестве исходного сырья использовалась каменноугольная смола коксохимического производства ПАО «Кокс». Каменноугольная смола имела следующие качественные характеристики:

- массовая доля воды – 2,0%;
- массовая доля веществ, не растворимых в толуоле – 11,0%;
- массовая доля веществ, не растворимых в хинолине – 6,7%;
- зольность – 0,1%.

Каменноугольная смола подвергалась разгонке на фракции при атмосферном давлении на лабораторной установке [18] до достижения заданной температуры каменноугольной смолы (кубового остатка). По мере нагревания из смолы удалялись легкокипящие фракции, а пек в виде высококипящего остатка накапливался в смолоразгонной колбе. Конечная температура дистилляции смолы (температура кубового остатка) варьировалась в интервале 400–430°C.

В ходе дистилляции каменноугольной смолы из нее выделялись следующие фракции (в скобках указаны интервалы температур кипения фракций): легкая ($\leq 170^\circ\text{C}$); фенольная (170–210°C); нафталиновая (210–230°C); поглотительная (230–270°C); антраценовая (270–360 C), пек ($\geq 360^\circ\text{C}$).

Полученные в ходе дистилляции каменноугольной смолы образцы каменноугольного пека подвергались исследованию с целью определения их качественных характеристик. Были определены следующие показатели качества пеков: температура размягчения; содержание веществ, не растворимых в толуоле и хинолине; зольность, выход летучих веществ (*табл. 2*).

Таблица 1

Типичный диапазон свойств каменноугольного пека

A typical range of coal tar pitch properties

Свойства	Метод определения	Единица измерения	Типичный диапазон
Содержание воды	ISO 5939	%	0,0-0,2
Дистилляция при 0–270 °C	ISON647	%	0,1-0,5
0–360 °C			3,0-6,0
Температура размягчения	ISO 5940	°C	110-115
Вязкость при 140 °C	ISO 8003	сПз	8000-14000
160 °C			1200-2000
180 °C			300-500
Плотность	ISO 6999	кг/дм ³	1,310-1,330
Коксовое число	ISO 6998	%	56-60
Нерастворимые в хинолине, α_1 -фракция	ISO 6791	%	6-16
Нерастворимые в толуоле, α -фракция	ISO 6376	%	26-34
Содержание золы	ISO 8006	%	0,1-0,3
Содержание серы	ISO 10238	%	0,4-0,6
Примеси Na	ISO 12980	ppm	50-250
K			10-50
Mg			5-30
Ca			20-100

**Качественная характеристика лабораторных образцов
каменноугольного пека атмосферной перегонки каменноугольной смолы**

Qualitative characteristics of the coal tar pitch laboratory samples from atmospheric distillation of coal tar

Наименование показателя	Конечная температура дистилляции, °С		Значение показателя по ГОСТ 10200-2017
	400	430	
Температура размягчения (T_p), °С	56,8	81,4	65-95
Содержание веществ, не растворимых в толуоле (α -фракция), %	24,1	33,6	Не менее 24
Содержание веществ, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	6,7	8,1	7-16
Зольность (A^d), %	0,17	0,20	Не более 0,3
Выход летучих веществ (I^{adv}), %	66,9	58,7	Не более 63

Пригодность каменноугольного пека для применения в электродном производстве определяется соответствием качества полученного пека требованиям ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Для применения в производстве углеродных волокон полученный каменноугольный пек должен обладать следующими характеристиками: температура размягчения пека должна быть более 150°C, зольность пека не должна превышать 0,1%, содержание α_1 -фракции должно быть менее 1%. Кроме того, полученный пек должен быть мезофазным.

Результаты исследований качества каменноугольных пеков (см. табл. 2), полученные при разных значениях конечной температуры атмосферной разгонки каменноугольной смолы, показывают большую степень влияния температуры процесса на качество получаемых пеков. При увеличении конечной температуры разгонки смолы в получаемых пеках повышаются температура размягчения, содержание α -фракции и α_1 -фракции, снижается выход летучих веществ.

Качество каменноугольного пека, полученного при 430°C, в большей степени соответствует требованиям ГОСТ 10200-2017 и может применяться в качестве сырья в электродном производстве.

Однако качество пеков, полученных при атмосферной перегонке каменноугольной смолы (при 400 и 430°C), не соответствует требованиям к сырью для производства углеродных волокон, поскольку они имеют низкую температуру размягчения, высокую зольность, высокое содержание α_1 -фракции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атмосферная перегонка каменноугольной смолы позволяет получать каменноугольные пеки пригодные для применения в электродной промышленности. Для повышения качества получаемого пека необходимо использовать более высокие конечные температуры перегонки смолы (температуры кубового остатка).

Однако при атмосферной перегонке каменноугольной смолы не удается достигнуть качества получаемого пека, соответствующего требованиям к сырью для производства углеродных волокон. Поэтому для производства углеродных волокон требуется осуществлять очистку получен-

ного каменноугольного пека от α_1 -фракции, а также дополнительную термическую обработку очищенного пека.

Список литературы • References

1. Zander M., Collin G. A review of the significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science. *Fuel*. 1993;(72):1281-1285.
2. Brooks J.D., Taylor G.H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon*. 1965;3(2):185-193. DOI: 10.1016/0008-6223(65)90047-3.
3. Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Marakushina E.N., Frizorger V.K. Methods for the preparation of coal tar pitch. *Solid Fuel Chemistry*. 2015;49(4):213-225. DOI: 10.3103/S0361521915040059.
4. Zabihi O., Shafei S., Fakhrohoseini S., Ahmadi M., Nazarloo H., Stanger R., Tran Q., Lucas J. Low-cost carbon fibre derived from sustainable coal tar pitch and polyacrylonitrile: fabrication and characterization. *Materials*. 2019;12(8):1281. <https://doi.org/10.3390/ma12081281>.
5. Miloshenko T.P., Fetisova O.Y., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. Use of coal tar pitch and petroleum bitumen in the production of thermally expanded graphite (short communication). *Soil Fuel Chem*. 2008;42(3):163-164.
6. Liu J., Chen X., Liang D., Xie Q. Development of pitch-based carbon fibers: A review. *Energ. Source. Part A*. 2020:1-21. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1806952>
7. Derbyshire F., Andrews R., Jacques D., Jagtoyen M., Kimber G., Rantell T. Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors. *Fuel*. 2001;80(3):345-356. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00099-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00099-5).
8. Li L., Lin X., Zhang Y., Dai J., Xu D., Wang Y. Characteristics of the mesophase and needle coke derived from the blended coal tar and biomass tar pitch. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020;(150):104889.
9. Li L., Lin X., He J., Zhang Y., Wang Y. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;(155):105039.
10. Zeng C., Lin Q., Fang C., Xu D., Ma Z.. Preparation and characterization of high surface area activated carbons from co-pyrolysis product of coal-tar pitch and rosin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013;(104):372-377. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.06.010>.
11. Угапьев А.А., Дошлов О.И. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2013. № 6 (77). С. 151-156.

- Ugaryev A.A., Doshlov O.I. Disintegrated petroleum pitch – an alternative binder for new generation anodes. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013;6(77): 151-156. (In Russ.).
12. Набиуллина Э.Р. Хроматография нефтяных пеков и их структурно-групповой состав. Дисс. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкир. гос. ун-т, 1990. 152 с.
 13. Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Структурно-групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков // *Химия и химическая технология*. 2015. Том 58. Вып. 7. С. 62-65.
Valinurova E.R., Kudasheva F.H. Structural and group composition of fiber-forming oil pitches. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2015;58(7):62-65. (In Russ.).
 14. Матвейчук Л.С. Разработка технологии получения нефтяного изотропного волокнообразующего пека в реакторах проточного типа. Дисс. канд. техн. наук. Уфа: Башкир. науч.-иссл. ин-т по перераб. нефти, 1991. 215 с.
 15. Мухамедзянова А.А. Разработка технологии получения волокнообразующих пеков на основе нефтяного сырья. Дисс. ... доктора техн. наук. Уфа: Башкир. гос. ун-т, 2013. 288 с.
 16. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001. 671 с.
 17. Хьюм Ш.М. Реакционная способность анода. Красноярск: Клаветианум, 2003. 460 с.
 18. Неvedров А.В., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Характеристика пека, полученного при атмосферной перегонке каменноугольной смолы // *Уголь*. 2023. № 512. С. 98-102. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-512-98-102.

Nevedrov A.V., Papin A.V., Cherkasova T.G. Characteristics of pitch produced by atmospheric distillation of coal tar. *Ugol*. 2023;(512):98-102. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-512-98-102.

Authors Information

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Director of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, 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, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: nevedrov@kuzstu.ru

Papin A.V. – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию: 25.02.2024

Поступила после рецензирования: 28.02.2024

Принята к публикации: 26.03.2024

Paper info

Received February 25, 2024

Reviewed February 28, 2024

Accepted March 26, 2024

Агентство Bloomberg:


несмотря на стремление мира перейти к зеленой экономике, уголь остается популярным энергоресурсом, добыча остается на высоком уровне, а цены близки к рекордным, в частности за счет роста спроса в Азии.

Несмотря на глобальное стремление «оставить уголь в истории» и перейти к зеленой экономике, это ископаемое топливо все еще остается популярным – в некоторых странах растут добыча и производство угля, а цены на него близки к рекордным, достигнутым в 2022 г., пишет Bloomberg.

Агентство объясняет это сочетанием энергетической нестабильности Китая, заставляющей Пекин возвращаться к надежным источникам энергии, растущего спроса в Индии, последствий конфликта на Украине и сбоев в международных программах по «отучению развивающихся экономик от ископаемого топлива».

По данным Bloomberg, объем производства угля в прошлом году достиг рекордного уровня, и производители готовятся к будущему, в котором им потребуется «еще несколько десятилетий», чтобы сбалансировать использование возобновляемых источников энергии.

РЕКЛАМА



НПП ЗАВОД МДУ

ООО НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ЗАВОД МОДУЛЬНЫХ
ДЕГАЗАЦИОННЫХ УСТАНОВОК»

**ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ДЕГАЗАЦИИ И УТИЛИЗАЦИИ
МЕТАНА**

МЕТАН ПОД КОНТРОЛЕМ!

РОССИЯ
Г. НОВОКУЗНЕЦК
ШОССЕ СЕВЕРНОЕ, 8

WWW.ZAVODMDU.RU
INFO@ZAVODMDU.RU
ТЕЛ.: +7 (3843) 991-991