

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

Факторы, влияющие на температуру размягчения каменноугольных пеков*

Factors influencing softening temperature of coal ashes

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-5-38-41>

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

Доктор химических наук, профессор,
научный руководитель
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

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.htnt@kuzstu.ru

В статье рассматривается процесс получения каменноугольного пека методом атмосферной перегонки каменноугольной смолы. Перегонка смолы осуществлялась при варьировании следующих факторов: максимальной температуры перегонки смолы и времени выдержки каменноугольного пека при максимальной температуре. При проведении исследований конечная (максимальная) температура кубового остатка в колбе составляла 400–430 °С, время выдержки пека при данных температурах – 0–60 мин. Полученные образцы каменноугольного пека подвергались исследованию по определению их качественных характеристик: температуры размягчения, зольности, выхода летучих веществ и др. Результаты исследований анализировались на соответствие качества полученных образцов пека требованиям ГОСТ 10200-2017. На основании результатов исследований сделаны выводы о влиянии параметров процесса атмосферной перегонки смолы на температуру размягчения и другие качественные характеристики получаемого каменноугольного пека.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каменноугольный пек, атмосферная перегонка, электродное производство, температура размягчения.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Факторы, влияющие на температуру размягчения каменноугольных пеков // Уголь. 2024;(5):38-41. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-38-41.

Abstract

The article discusses the process of obtaining coal tar by atmospheric distillation of coal tar. The resin was distilled with the following factors varying: the maximum temperature of the resin distillation and

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



**НОЦ
КУЗБАСС**

Научно-образовательный
центр «Кузбасс»

the holding time of the coal pitch at maximum temperature. During the research, the final (maximum) temperature of the cubic residue in the flask was 400-430 °C, the baking time at these temperatures was 0-60 minutes. The obtained samples of coal tar were studied to determine their qualitative characteristics: softening temperature, ash content, volatile matter yield, etc. The research results were analyzed for compliance of the quality of the obtained pitch images with the requirements of GOST 10200-2017. Based on the research results, conclusions were drawn about the influence of the parameters of the atmospheric distillation of resin on the softening temperature and other qualitative characteristics of the resulting coal pitch.

Keywords

COAL tar, coal pitch, atmospheric distillation, electrode production, softening temperature.

For citation

Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Factors influencing softening temperature of coal ashes. *Ugol'*. 2024;(5):38-41. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-5-38-41.

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 используется в качестве сырья для производства большого количества продуктов [1, 2, 3, 4, 5]. Главным потребителем пека является алюминиевая отрасль. В технологии электродного производства каменноугольный пек используется как связующее для твердых высокоуглеродистых материалов. В процессе обжига электродной массы входящий в ее состав каменноугольный пек коксуется и, оставляя достаточное количество прочного кокса, придает изделиям необходимую прочность и однородность. Это важнейшая функция связующих материалов в электродном производстве. Вторая функция пека как связующего материала заключается в том, что он сообщает связность формируемой массе, пластифицирует ее, то есть делает возможным прессование из массы изделий. Прочность же спрессованных изделий должна быть настолько высокой, чтобы они не деформировались под собственным весом и при транспортировке [6].

Каменноугольный пек является продуктом переработки каменноугольной смолы, образующейся в качестве побочного продукта на коксохимических производствах. Пек представляет собой смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероароматических соединений с числом колец в молекуле четыре и более.

В составе пека находятся около 5000 соединений, многие из них не идентифицированы [7]. Поэтому при характеристике состава пека его разделяют не на химические индивидуальные вещества, а на группы веществ для последовательной экстракции различными растворителями. Пеки разделяют на следующие группы [8, 9]:

– мальтены (γ -вещества, по составу преимущественно полициклические соединения с 4-6 кольцами), растворимые в изооктане;

– асфальтены (β -вещества, полициклические соединения с 8-10 кольцами и молекулярной массой 350-450), не растворимые в изооктане, но растворимые в толуоле (бензоле);

– карбены (α_2 -фракция, высококонденсированные соединения неустойчивой структуры), не растворимые в толуоле, но растворимые в хинолине (пиридине);

– карбоиды (α_1 -фракция, высококонденсированные соединения неустойчивой структуры с молекулярной массой, в несколько раз большей, чем α_2 -фракции, кроме того, частицы графита, угля, кокса, полициклических ароматических углеводородов), не растворимые в любом растворителе, то есть нерастворимый остаток.

Естественно, $\gamma + \beta + \alpha_2 + \alpha_1 = 100\%$.

Данные фракции оказывают различное влияние на технологические свойства пека. При коксовании α_1 -фракции выход кокса очень велик и достигает 80%. Графитируемость кокса хуже, чем коксов из других фракций. С увеличением α -фракции ($\alpha = \alpha_2 + \alpha_1$) в пеке приходится увеличивать количество связующего в шихте, так как пластичность пека и его смачивающая способность снижаются. При операциях смешения и прессования требуются более высокие температуры. Но при обжиге усадка изделий снижается. Механические свойства обожженных и графитированных изделий возрастают, электропроводность снижается.

Выход кокса из асфальтенов составляет 32-50%. Кокс хорошо графитируется. При увеличении содержания асфальтенов в пеке возрастает усадка изделий при обжиге.

Мальтены улучшают пластифицирующие свойства пека. Участие их в образовании коксового остатка мало (при нагреве они почти полностью переходят в летучие вещества) [10, 11].

В зависимости от температуры размягчения пеки разделяют на низкотемпературные с температурой размягчения 40-65°C, среднетемпературные – 65-90°C и высокотемпературные – выше 90°C [12]. Пеки с большей температурой размягчения дают больший выход коксового остатка. Высокотемпературные пеки получают из среднетемпературных путем их окисления и отгонки легкокипящих компонентов. В электродной промышленности существует тенденция к замене среднетемпературного пека высокотемпературным.

Пеки с большей температурой размягчения дают больший выход коксового остатка. Среднетемпературные пеки дают лучше графитирующийся кокс, а высокотемпературные, давая больший выход кокса, значительно хуже графитируются.

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по изучению влияния различных факторов на температуру размягчения каменноугольного пека, полученного при атмосферной перегонке каменноугольной смолы. Исходная 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%.

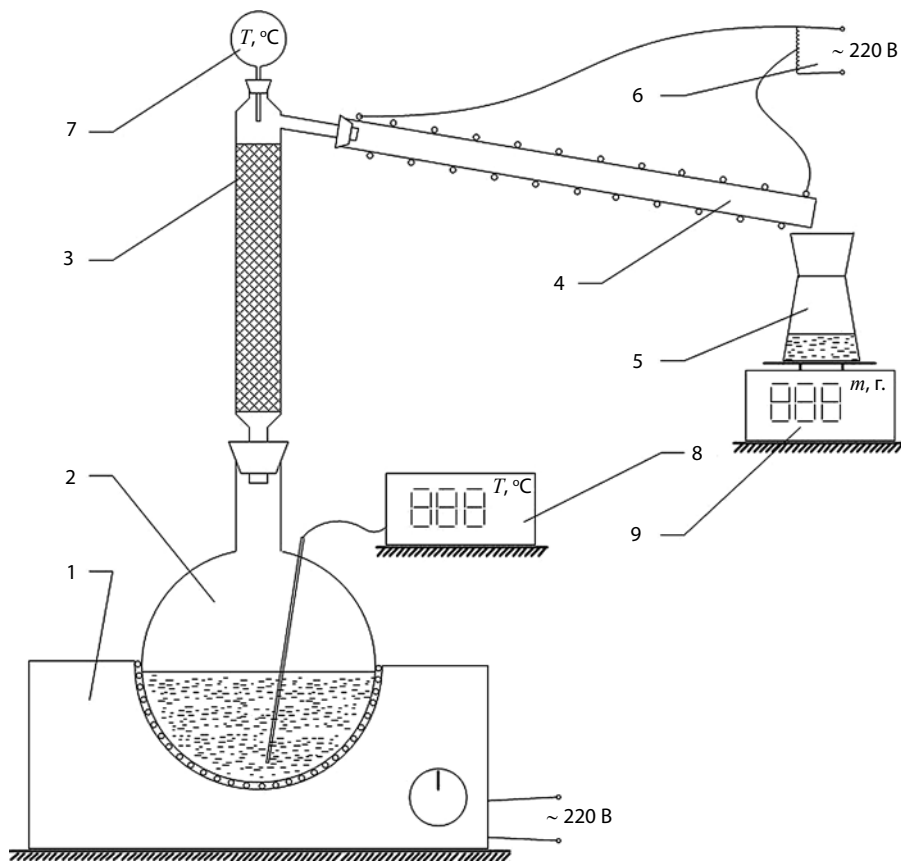


Схема лабораторной установки для перегонки каменноугольной смолы при атмосферном давлении: 1 – колба-нагреватель; 2 – колба медная; 3 – дефлегматор; 4 – холодильник (обогреваемый); 5 – сборник фракций; 6 – автотрансформатор; 7 – термометр ртутный; 8 – измеритель температуры TRM-101; 9 – весы лабораторные

A schematic diagram of a laboratory unit for distillation of coal tar at the atmospheric pressure: 1 – a flask heater; 2 – a copper flask; 3 – a fractional distilling tube; 4 – a refrigerator (heated); 5 – a fraction collector; 6 – an automatic transformer; 7 – a mercury thermometer; 8 – the TRM-101 temperature gauge; 9 – laboratory scales

Каменноугольная смола подвергалась разделению на фракции путем ее перегонки при атмосферном давлении на лабораторной установке (см. рисунок).

образцов каменноугольного пека, полученных при различных условиях осуществления процесса разгонки каменноугольной смолы, представлены в таблице.

В ходе перегонки каменноугольной смолы из нее выделялись следующие фракции (в скобках указаны интервалы температур кипения фракций): легкая ($\leq 170^\circ\text{C}$); фенольная ($170\text{--}210^\circ\text{C}$); нафталиновая ($210\text{--}230^\circ\text{C}$); поглотительная ($230\text{--}270^\circ\text{C}$); антраценовая ($270\text{--}360^\circ\text{C}$), пек ($\geq 360^\circ\text{C}$). По мере увеличения температуры из смолы удалялись легкокипящие фракции, а пек накапливался в колбе.

Одной из наиболее важных качественных характеристик каменноугольного пека для электродного производства является температура размягчения [13]. Было исследовано влияние конечной (максимальной) температуры перегонки каменноугольной смолы и времени выдержки пека при данной температуре на температуру размягчения полученных образцов каменноугольного пека. Максимальная температура перегонки смолы варьировалась в интервале $400\text{--}430^\circ\text{C}$, время выдержки при максимальной температуре составляло от 0 до 60 минут.

Кроме температуры размягчения для полученных образцов пека также были определены следующие показатели качества каменноугольного пека для электродного производства, включенные в ГОСТ 10200-2017: растворимость в толуоле и хинолине, зольность, выход летучих веществ.

Результаты исследований качества

Качественная характеристика каменноугольного пека

Qualitative characteristics of the coal tar pitch

| Параметры процесса перегонки смолы | | Качественные характеристики каменноугольного пека | | | | |
|--|--------------------------|---|--|---|------------------------|--|
| Максимальная температура перегонки, $^\circ\text{C}$ | Время выдержки пека, мин | Температура размягчения, $^\circ\text{C}$ | Содержание веществ, не растворимых в толуоле (α -фракция), % | Содержание веществ, не растворимых в хинолине (α_1 -фракция), % | Зольность (A^d), % | Выход летучих веществ (V^{deg}), % |
| 400 | 0 | 57,6 | 23,4 | 6,3 | 0,16 | 67,1 |
| 400 | 60 | 69,5 | 28,8 | 6,7 | 0,19 | 62,9 |
| 430 | 0 | 79,8 | 34,2 | 8,2 | 0,21 | 59,8 |
| 430 | 60 | 102,3 | 40,7 | 11,7 | 0,23 | 52,5 |
| Требования к качеству пека по ГОСТ 10200-2017 | | 65-95 | Не менее 24 | 7-16 | Не более 0,3 | Не более 63 |

Из результатов исследований, представленных в таблице установлено, что температура размягчения каменноугольного пека, полученная при атмосферной перегонке каменноугольной смолы, значительно зависит от максимальной температуры нагрева смолы и времени выдержки пека при максимальной температуре. С увеличением максимальной температуры перегонки смолы и времени выдержки пека при данной температуре возрастает температура размягчения получаемого пека. При повышении температуры перегонки в получаемом каменноугольном пеке увеличиваются содержание α -фракции и α_1 -фракции, зольность пека, но уменьшается выход летучих веществ. Аналогичное влияние на качественные характеристики каменноугольного пека оказывает время выдержки пека при максимальной температуре.

ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований по получению и исследованию качества лабораторных образцов каменноугольного пека, полученных в результате перегонки каменноугольной смолы при атмосферном давлении при варьировании значений максимальной температуры перегонки и времени выдержки пека при максимальной температуре, показали, что данные параметры процесса перегонки смолы оказывают значительное влияние на качество получаемого продукта. Путем изменения данных параметров можно получать каменноугольный пек с различной температурой размягчения, соответствующей требованиям к сырью для различных областей применения пека. Температурный режим перегонки каменноугольной смолы также оказывает влияние и на другие качественные характеристики получаемого пека.

Список литературы • References

1. Коротеева Л.И. Технология и оборудование для получения волокон и нитей специального назначения. М.: ИНФРА-М, 2019. 288 с.
2. Wang D., Wang Y., Chen Y., Liu W., Wang H., Zhao P., Li Y., Zhang J., Dong Y., Hu S., Yang J. Coal tar pitch derived N-doped porous carbon nanosheets by the in-situ formed g-C₃N₄ as a template for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 2018;(283):132-140.
3. Blümer G.P. Tar and Pitch // Industrial Carbon and Graphite Materials. Volume I: Raw Materials. *Production and Applications*. 2021;(1): 172-210.
4. Diez M.A., Garcia R. Coal tar: a by-product in cokemaking and an essential raw material in carbochemistry. *New trends in coal conversion*. Woodhead Publishing. 2019:439-487.
5. Zhu Y., Liu H., Xu Y., Hu C., Zhao C., Cheng J., Xingxing C., Zhao X. Preparation and characterization of coal-pitch-based needle coke (part III): the effects of quinoline insoluble in coal tar pitch. *Energy & Fuels*. 2020;34(7):8676-8684.
6. Левашова А.И., Кравцов А.В. Химическая технология углеродных материалов. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 112 с.
7. Крутский Ю.Л. Производство углеграфитовых материалов. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. 116 с.
8. Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Структурно-групповой состав волоконобразующих нефтяных пеков // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 62-65.
Valinurova E.R., Kudasheva F.H. Structural and group composition of fiber-forming oil pitches. *Khimiya i khimicheskaya tehnologiya*. 2015;58(7):62-65. (In Russ.).
9. Zhu Y., Zhao X.F., Gao L.J., Jun L., Cheng J.X., Lai S.Q. Properties and micro-morphology of primary quinoline insoluble and mesocarbon microbeads. *Journal of Materials Science*. 2016;(51):8098-8107.
10. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Санкт-Петербург: Недра, 2009. 832 с.
11. Технология углеграфитных материалов / Е.В. Васильева, Е.А. Кошелев, А.В. Неvedров и др. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2020. 158 с.
12. Тесаловская Т.М., Андрейков Е.И., Карпин Г.М. Способы управления качеством электродного пека // Кокс и химия. 1992. Т. 6. С. 27-33.
Tesalovskaya T.M., Andreikov E.I., Karpin G.M. Methods of quality management of electrode pitch. *Koks i khimiya*. 1992;(6):27-33. (In Russ.).
13. Kozlov A.P., Cherkasova T.G., Subbotin S.P., Solodov V.S. Regularities of changes in pitch characteristics when varying the parameters of PJSC «KOKS» coal tar distillation. *Fuel*. 2023;(354):129279.

Authors Information

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemistry Sciences, Professor, Scientific supervisor 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: 3.04.2024

Поступила после рецензирования: 16.04.2024

Принята к публикации: 26.04.2024

Paper info

Received April 3, 2024

Reviewed April 16, 2024

Accepted April 26, 2024