

На правах рукописи

Е. Мар -

Маракушина Елена Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВ И СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск – 2016

Работа выполнена на кафедре химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов Сибирского федерального университета и на базе лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор **Кузнецов Петр Николаевич**, в.н.с. лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии СО РАН

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор **Сидоров Олег Федорович**, заведующий лабораторией технологии новых процессов Акционерного общества «Восточный научно-исследовательский углехимический институт»
доктор химических наук, профессор **Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич**, главный научный сотрудник лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук

Ведущая организация: Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится 24 мая 2016 г. в 12-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, А-47, Миусская пл., д. 9) в ауд. 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08

Вержичинская С. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Каменноугольный пек является важнейшим компонентом в производстве многих видов современных углеродных материалов, которые используются в различных отраслях промышленности: в цветной и черной металлургии, электродной промышленности, производстве полупроводниковых материалов и интегральных микросхем, химическом аппарато- и машиностроении, электрохимии, атомной энергетике, авиа- и ракетостроении.

Основным источником получения пеков является каменноугольная смола - побочный продукт коксования каменных углей при производстве металлургического кокса. Проводимые в последние годы в черной металлургии мероприятия по снижению расхода кокса приводят к постепенному уменьшению потребности в нем и, как следствие, к спаду производства каменноугольного пека. Вместе с тем, потребности в пеке и требования к его качеству непрерывно увеличиваются в различных отраслях, в особенности, в развивающейся алюминиевой отрасли, являющейся основным потребителем. Дисбаланс между падающим производством пека и растущим спросом на него приводит к росту цен. С другой стороны, каменноугольные пеки характеризуются повышенной экологической опасностью из-за содержания в них полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), включая бенз[а]пирен. В совокупности эти факторы выдвигают актуальную проблему разработки альтернативных способов получения заменителей каменноугольного пека с меньшей экологической опасностью.

Перспективным для этой цели можно рассматривать процесс термического растворения угля с получением жидких продуктов. Исследования процессов терморастворения различных углей, в т. ч. с целью получения пеков, в течение длительного времени проводились в Институте горючих ископаемых и других организациях М. К. Дьяковой, Б. С. Филипповым, А. А. Кричко, Г. Б. Скрипченко, В. В. Станкевичем, В. И. Забавиным другими исследователями. Из опубликованных в литературе данных следует, что показатели терморастворения углей сложным образом зависят от их свойств, не установлены факторы, определяющие активность в зависимости от свойств растворителя и других условий процесса. Для селективного превращения углей в пековые продукты необходимы системные исследования по установлению закономерностей изменения показателей процесса и свойств продуктов в зависимости от свойств углей, растворителей и технологических условий осуществления.

Диссертационная работа посвящена решению актуальной проблемы поиска альтернативных способов получения угольного пека на основе процесса термического растворения углей. Работа выполнялась по тематике приоритетных направлений Сибирского отделения Российской академии наук по проекту НИР V.46.1.2 «Исследования гетерофазных процессов и развитие научных основ гидрOMETаллургических и комбинированных технологий рациональной переработки сложного природного и техногенного сырья цветных, редких и

благородных металлов и получения высоко-технологической продукции» и при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Мероприятие 1.3 «Проведение прикладных исследований, направленных на создание опережающего научно-технологического задела для развития отраслей экономики» (Соглашение № 14.578.21.0005 от 05.06.2014 г.).

Цель работы – получение пековых продуктов методом термического растворения углей в мягких условиях по температуре и давлению, установление основных факторов, определяющих свойства продуктов.

Были поставлены следующие задачи:

- установить влияние свойств углей и технологических условий на показатели процесса терморастворения в мягких условиях в среде высококипящих растворителей с получением угольных экстрактов;

- определить химический состав, физико-химические и технические характеристики получаемых угольных экстрактов и экстрактивных пеков в зависимости от условий их получения;

- определить показатели экологической опасности экстрактивных пеков;

- выполнить наработку представительного образца экстрактивного пека, на основе новой коксо-пековой композиции приготовить образец обожженного анода и охарактеризовать его основные физико-механические характеристики.

Научная новизна работы:

- Установлены основные закономерности процесса получения пеков путем термического растворения углей ряда метаморфизма от бурого до каменного жирного в среде антраценовой фракции смолы коксования и тяжелой смолы полукоксования в температурной области от 300 до 400 °С в зависимости от технологических условий и свойств углей и растворителей.

- Показано, что терморастворение каменных углей марок Г, ГЖ и Ж в среде антраценовой фракции при 350-380 °С представляет селективный жидкофазный процесс, включающий преимущественно реакции деассоциации и деполимеризации по мостиковым связям с образованием высококипящих и растворимых продуктов, составляющих основу пеков, без существенного вклада реакций глубокой термической деструкции.

- Установлено, что в среде антраценовой фракции пековые продукты с высоким выходом могут быть получены путем терморастворения каменных углей марок ГЖ и Ж, а также Г при температуре 350-380 °С, давлении не более 2 МПа без применения молекулярного водорода.

- На основе единого методологического подхода впервые проведено сравнительное исследование состава, структурных характеристик и технических свойств экстрактивных пеков и традиционных каменноугольного, нефте-каменноугольного и нефтяного пеков. Установлено, что экстрактивные пеки по основным показателям близки к каменноугольному и нефтекаменноугольному.

- Изучено влияние способов облагораживания тяжелой смолы полукоксования на ее состав с целью определения возможности применения в качестве растворителя для терморастворения угля. Впервые установлено, что в смеси с антраценовой фракцией исходная смола полукоксования может использоваться для переработки каменного угля в экстрактивный пек.

- Впервые установлено, что полученные экстрактивные пеки содержат в 2 раза меньше экологически опасных ПАУ по сравнению с каменноугольными.

Практическая значимость

- Предложен альтернативный способ получения пеков из каменных углей марок ГЖ, Ж и Г, минуя стадию коксования.

- Обоснованы технологические параметры проведения процесса, получены экстрактивные пеки с низким содержанием канцерогенных ПАУ.

- Показана возможность использования нового связующего пека для изготовления анодов.

На защиту выносятся:

- Закономерности процесса получения пеков методом терморастворения углей ряда метаморфизма от бурого до каменного жирного в среде антраценовой фракции и тяжелой смолы полукоксования при температурах ниже 400 °С.

- Условия получения пеков методом терморастворения углей без применения молекулярного водорода и катализаторов.

- Свойства экстрактивных пеков, получаемых методом терморастворения каменных углей.

- Результаты определения содержания экологически опасных ПАУ в экстрактивных пеках.

Апробация работы: результаты, изложенные в диссертационной работе, обсуждались на 13 и 14 конференциях «Алюминий Сибири» в 2007 и 2008 гг, г. Красноярск; Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы – 2015», г. Красноярск, 2015 г.; 1-ой Международной научно-практической конференции «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы», г. Таганрог, 2015 г.; 4, 5, 6 и 7-ом международных конгрессах «Цветные металлы», г. Красноярск, 2012-2015 гг; Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса», г. Кемерово, 2015г.

Личный вклад соискателя заключается в общей постановке задачи, в проведении экспериментальных работ, анализе и интерпретации полученных данных, оформлении статей. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его участии.

Публикации: основное содержание диссертации отражено в 16 работах, в том числе в 4 научных статьях, соответствующих перечню ВАК, и в 12 работах, опубликованных в других изданиях.

МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Общая схема получения пековых продуктов включала подготовку угля, его смешение с растворителем, терморастворение при температуре в области 300-400°С, отделение зольной и нерастворившейся части угля от угольного экстракта, вакуумную дистилляцию обеззоленного экстракта с получением пека, окисление пека.

В работе использовали представительные образцы рядовых углей следующих марок: бурый 2Б (Латынцевское месторождение), каменный длиннопламенный Д (Головинское месторождение), газовый 2Г (Каа-Хемское месторождение), газовой-жирный 1ГЖ (Чаданское месторождение), жирный Ж (Кузнецкий бассейн) и образец обогащенного длиннопламенного угля (Касьяновская обогатительная фабрика). В качестве растворителей использовали технические высококипящие фракции – антраценовую фракцию смолы коксования (АФ) (ОАО «Кокс») и тяжелую смолу полукоксования каменного угля (СПК) («Завод углеродистых материалов», г. Ленинск-Кузнецкий).

Процесс терморастворения углей проводили во вращающихся автоклавах объемом 80 см³ и на стендовой установке с автоклавом объемом 2 дм³ с механической мешалкой. Экстракцию продуктов терморастворения осуществляли в аппарате Сокслета с использованием, толуола и хинолина марок «хч». Конверсию органической массы угля (ОМУ) определяли по уменьшению количества ОМУ в твердом остатке после экстракции хинолином и по изменению его зольности.

Элементный состав (содержание С, Н, N, S) углей и полученных продуктов определяли стандартными методами с использованием анализатора «СННРЕ 2400-II». ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Vector 22» фирмы «Bruker» в области 4000-400 см⁻¹. ЯМР спектры записывали на Фурье-спектрометре AvanceIII (Bruker) с частотой протонного резонанса 600 МГц. Фазовый состав и характеристики пространственных структур в углях и полученных углеродных продуктах определяли методом рентгеновской дифракции. Рентгенограммы записывали на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в CuK α излучении. Морфологическую структуру изучали на металлографическом микроскопе AxioObserverAm1 с инвертированным отраженным светом и поляризирующим модулем с цифровой фотокамерой. Индивидуальный состав дистиллятных фракций продуктов и канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ) анализировали на хромато-масс-спектрометре AgilentTechnologies 7890 и жидкостном хроматографе Shimadzu LC20. Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе «TGA/DSC Mettler Toledo». Технический анализ пеков проводили по ГОСТ 10200, ISO 5940, ISO 6998, характеристики полученной анодной массы оценивали по ТУ 48-5-80-86.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Исследование процесса терморастворения углей

Термическое растворение угля в среде высококипящих растворителей включает последовательные стадии набухания угольных частиц, пептизации мицелярной структуры, деассоциации с разрушением межмолекулярных связей, деполимеризации за счет деструкции слабых валентных мостиковых связей и солюбилизации образующихся продуктов растворителем-пастообразователем. Эффективный способ регулирования этих реакций состоит в подборе условий осуществления, типа угля и подходящего растворителя, который, стабилизируя образующиеся радикальные частицы, способствует превращению органической массы углей (ОМУ) в жидкие и растворимые вещества.

1.1. Характеристика исходного сырья для терморастворения

Характеристика исходных углей. По данным элементного и технического анализа отобранных образцов углей, выход летучих веществ составлял от 47,3 до 35,8 масс.%, содержание углерода - от 73,4 до 86,0%, водорода - от 5,1 до 6,2%, содержание серы в большинстве образцов не превышало 0,7%. Зольность варьировала от 5,2 до 21,6 масс.%. Перед использованием угли измельчали и высушивали в вакуумном сушильном шкафу.

ИК-Фурье спектры образцов углей показывали закономерное изменение содержания молекулярных фрагментов в зависимости от стадии метаморфизма: с ростом содержания углерода уменьшалось содержание гидроксильных и карбонильных групп (полосы при 3400 см^{-1} и $1700\text{-}1750\text{ см}^{-1}$, соответственно). В ряду от бурого угля к каменному жирному увеличивалась ароматичность, о чем свидетельствовало увеличение интенсивности полос при 3035 см^{-1} (валентные колебания ароматических С-Н связей) и при $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$ (внеплоскостные колебания С-Н связей в ароматических структурах).

Характеристика растворителей. При термогравиметрическом анализе АФ выделение летучих веществ начиналось при температуре около $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ достигалось практически полное улетучивание. При нагревании смолы СПК максимальная скорость потери массы наблюдалась при $290\text{ }^{\circ}\text{C}$, при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в тигле оставалось небольшое количество закоксовавшейся массы (4-6%).

1.2. Термическое растворение углей в среде антраценовой фракции

Предварительными опытами было установлено, что показатели терморастворения угля в среде АФ не зависели от размера угольных частиц менее 1 мм, т.е. в принятых условиях в автоклавах с перемешиванием процесс протекал в кинетическом режиме.

Процесс термического растворения углей в среде АФ начинался при температуре около $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температурах 350 и $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ величина конверсии в хинолин-растворимые продукты

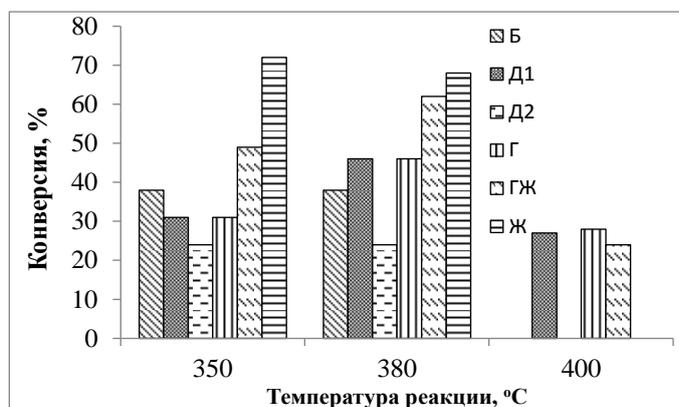


Рисунок 1 - Сопоставление конверсии различных углей в процессе термического растворения в среде АФ при различных температурах, время реакции 1 час

возрастала со стадией углефикации от бурого угля к каменному жирному (рисунок 1). Терморастворение каменных углей марок ГЖ и Ж достаточно эффективно протекало при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$: величины конверсии в хинолин-растворимые продукты составляли 49% и 72%, соответственно. Сравнительно низкую активность показывал рядовой длиннопламенный уголь Д₂ (рисунок 1), что, по-видимому, было связано с повышенным содержанием в нем минеральных веществ. Механическое обогащение (на

обогащительной фабрике) приводило к уменьшению зольности, что существенно повышало активность при терморастворении (образец Д₁).

Температура оказывала разное влияние на поведение различных углей. Для наиболее активного жирного угля повышение температуры от 350 °С до 380 °С приводило к некоторому уменьшению степени превращения. В случае менее метаморфизованных и менее активных углей марок Г и ГЖ конверсия достигала максимума при 380 °С и резко уменьшалась при 400 °С. Наблюдаемое уменьшение степени превращения углей с ростом температуры обусловлено термическим инициированием конкурирующих реакций поликонденсации с образованием нерастворимых в хинолине продуктов.

При температурах 350-380 °С процесс терморастворения протекал селективно с образованием толуол- и хинолин-растворимых веществ, представляющих при комнатной температуре твердую массу. Газы образовывались в незначительном количестве (не более 0,5%). В составе газов преобладала СО₂, в меньшем количестве присутствовали Н₂S, Н₂ и лишь в незначительном количестве СО. Практически не образовывался метан и другие углеводороды. Это свидетельствует о том, что в принятых условиях процессы термической деструкции затрагивали лишь слабые мостиковые связи в ОМУ без ее глубокой деструкции. Продукты терморастворения активных каменных углей ГЖ и Ж содержали, соответственно, 74 % и 77 % толуол-растворимых веществ и 88 % и 91 % хинолин-растворимых, доля хинолин-нерастворимого остатка составляла 9-12 %.

При 350 °С увеличение продолжительности реакции от 1 ч до 2 ч приводило к более глубокому превращению всех углей. При более высокой температуре 380 °С оптимальная продолжительность реакции для активных углей Ж и ГЖ составляла 1 час, при большем времени реакции наблюдали уменьшение степени превращения.

Таким образом, терморастворение углей в среде АФ при 350-380 °С представляло жидкофазный процесс, который включал преимущественно реакции деассоциации и деполимеризации по мостиковым связям с образованием высококипящих и растворимых продуктов, составляющих основу пеков, без существенного вклада реакций глубокой термической деструкции. Наиболее высокие выходы растворимых продуктов получены из углей марок ГЖ и Ж.

1.3 Термическое растворение угля в тяжелой смоле полукоксования

В среде СПК терморастворение угля при 380 °С протекало неэффективно: содержание хинолин-растворимых веществ в продуктах реакции не превышало 30-35%, хотя при комнатной температуре смола растворима в хинолине. Это связано с тем, что в смоле полукоксования присутствуют в большом количестве кислород-содержащие соединения (основном ряда фенолов), которые, как известно, склонны к поликонденсации.

Облагораживание СПК. Были проведены исследования по облагораживанию СПК путем обработки с донором водорода тетралином и молекулярным водородом на катализаторах с

целью определения возможности использования обогащенной СПК в качестве растворителя для терморастворения угля. По данным ИК-спектров установлено, что применение указанных способов обогащения при температурах 380-400 °С приводило к значительному уменьшению содержания кислородных групп (полосы с максимумом при 3400, 1000-1300 и при 1700 см⁻¹). Эффективная деоксигенация достигалась путем каталитического гидрооблагораживания на промышленном гранулированном Al-Co-Mo катализаторе гидроочистки и с эмульгированным молибден-сульфидным катализатором. В результате обработок концентрация кислородсодержащих соединений в смоле уменьшалась в 3-5 раз.

Терморастворение угля в среде обогащенной СПК. В среде гидрооблагороженной смолы реакция терморастворения угля протекала более эффективно. При 380°С доля хинолин-растворимых веществ в обеззоленном экстракте, полученном с использованием смолы, предварительно гидрооблагороженной на Al-Co-Mo катализаторе, повышалась до 66,2%, толуол-растворимых - до 49,2% (таблица 1).

Облагораживание СПК можно достичь также путем ее термообработки с АФ, которая содержит водородо-донорные молекулы. Опыты показали, что при терморастворении угля ГЖ при 350-380 °С в бикомпонентной смеси АФ с исходной СПК в соотношении 1:1, доля хинолин-растворимых веществ в продуктах возрастала до 90,5-97,0%, толуол-растворимых до 68,1-69,1%.

Таблица 1 – Показатели терморастворения угля ГЖ в растворителях, содержащих смолу полукоксования. Соотношение уголь:растворитель = 1:2, время реакции 1 час

Соотношение АФ : СПК	Темпе- ратура, °С	Состав обеззоленного продукта, масс.%			Т _{разм} * °С
		толуол- растворимые	хинолин- растворимые	С/Н _{атом}	
0:1 (гидрированная**)	380	49,2	66,2	-	104
1:1	380	69,1	97,0	1,17	138
1:1	350	68,1	90,5	1,12	124

Примечание: *Т_{разм} – температура размягчения методом «Кольцо и шар»;

**гидрирование СПК осуществляли на Al-Co-Mo катализаторе при 400 °С.

Обеззоленные продукты терморастворения при комнатной температуре представляли твердые вещества с температурой размягчения от 124 до 138 С (таблица 1). Их зольность составляла 0,3-0,4 масс.%, содержание кислорода не превышало 4%. Продукт отличался повышенным содержанием водорода (6,3-6,6 %, (С/Н)_{ам}=1,17-1,12) и низким содержанием серы (0,35%). Таким образом, СПК после предварительного обогащения, а также в смеси с АФ, может использоваться в процессе терморастворения каменного угля для получения угольных экстрактов.

2. Состав и свойства угольных экстрактов и экстрактивных пеков

С целью определения состава и оценки химических и технологических свойств обеззоленных экстрактов и получения из них пеков были проведены эксперименты по их наработке в укрупненном количестве. Опыты проводили на стендовой установке, оборудованной автоклавом объемом 2 дм³ с механической мешалкой, с использованием АФ в качестве растворителя. Парофазные продукты после окончания реакции дросселировали через холодильник в приемники. Жидкие продукты в расплавленном виде выгружали из автоклава через донный вентиль в обогреваемый отстойник. Отделение минеральных веществ и твердого угольного остатка от экстракта осуществляли путем отстаивания расплавленного продукта при температуре 250 °С в течение 3 часов.

В экспериментах в укрупненном лабораторном масштабе (в 60 раз) была подтверждена высокая эффективность и селективность процесса терморастворения углей ГЖ и Ж в среде АФ при температурах 350 и 380 °С и рабочем давлении 1,5-2,5 МПа. Целевой продукт при комнатной температуре представлял твердый пек. Побочные продукты образовывались в небольшом количестве: дистиллятных фракций не более 2%, газов не более 0,5 %.

В таблице 2 приведен состав приготовленных укрупненных обеззоленных экстрактов. Температура их размягчения составляла от 76 до 96 °С, зольность - от 0,2 до 0,7 масс. %, содержание β-фракции - 60-75 масс.%, α-фракции - 25-40%, в т.ч. нерастворимой α₁-фракции - от 2,0 до 8,0 %. Экстракты, полученные из различных углей, имели близкое содержание углерода (89,1-89,8 %), водорода (5,45-5,52 %). Содержание азота коррелировало с содержанием азота в исходном угле и составляло от 1,37% до 1,92%, серы и кислорода - 0,64-0,78 и 2,14-3,19 %, соответственно.

Таблица 2 - Характеристика состава и свойств обеззоленных экстрактов, полученных растворением углей в АФ

Уголь	Условия реакции		Содержание фракций, масс. %				T _{разм} , °С	Зольность, %
	°С	время, ч	β	α	в т. ч.			
					α ₂	α ₁		
Г	380	1	70	30	22	8	96	0,3
Г	380	3	72	28	25	3	77	0,5
ГЖ	350	1	75	25	17	8	76	0,2
ГЖ	380	1	70	30	22	8	76	0,3
ГЖ	400	1	60	40	33	7	78	0,2
Ж	380	1	70	30	28	2	81	0,7

β- растворимые в толуоле; α- нерастворимые в толуоле; α₁-нерастворимые в хинолине; α₂- нерастворимые в толуоле, но растворимые в хинолине.

3. Получение и свойства экстрактивных пеков

Выделение пеков из полученных обеззоленных экстрактов осуществляли путем вакуумной дистилляции до температуры 350 °С (в пересчете на атмосферное давление). Выход пека составлял 70-75 %.

По данным хромато-масс-спектрометрии, легкая фракция отгона 210-300°С была представлена преимущественно би- и трициклическими ароматическими углеводородами. Фракция 300-340°С содержала также соединения с четырьмя и более ароматическими кольцами (33,7%) и гетероциклические ароматические соединения с атомами кислорода, азота и серы (11,1%). Её можно использовать в составе регенерированного растворителя. Легкая фракция 210-300°С может служить сырьем для различных химических производств и получения индивидуальных ароматических соединений (нафталина, антрацена и других ПАУ).

3.1 Исследование состава и свойств экстрактивных пеков

Элементный состав. Выделенные экстрактивные пеки содержали 87,3-89,7 % С; 5,0-5,1 % Н; 1,5-2,1 % N и 0,3-0,4 % S (таблица 3). Отношение С/Н_{ат} было выше, чем для нефтяного пека, и приближалось к нефтекаменноугольному пеку. По сравнению с промышленными пеками, экстрактивные пеки отличались повышенным содержанием кислорода и азота.

Таблица 3 - Элементный состав пеков

Пек	Содержание элементов, масс.%					С/Н _{ат}
	С	Н	N	S	O	
Экстрактивный	87,3-89,7	5,0-5,1	1,5-2,1	0,3-0,4	2,2-3,3	1,4-1,5
Каменноугольный	91-94	4,0-4,5	1,0-1,9	0,3-0,7	1,0	1,7-1,9
Нефтекаменноугольный	92-93	4-5	0,4-1,5	0,2-0,4	0,8-1,0	1,5-1,7
Нефтяной	90-94	5-6	0,10	0,4-0,8	0,4-0,8	1,2-1,3

ИК-спектроскопия. На рисунке 2 приведены ИК-спектры экстрактивных пеков в сопоставлении с каменноугольным и нефтяным пеками. Характеристичные полосы поглощения с максимумами при 2854, 2923 см⁻¹ и при 1452 и 1376 см⁻¹ указывали на присутствие алифатических соединений с насыщенными С-Н связями. Интенсивные полосы валентных колебаний С-Н связей (3040 см⁻¹), деформационных колебаний ароматического скелета (1600 см⁻¹) и внеплоскостных колебаний С-Н связей в ароматических кольцах (700-900 см⁻¹) свидетельствовали о значительном содержании ароматических структур. Судя по интенсивной полосе при 747 см⁻¹ в сравнении с высокочастотными полосами в области 700-900 см⁻¹, ароматические молекулы экстрактивных пеков имели невысокую степень замещенности (или конденсированности), близкую к пекам сравнения. В спектрах экстрактивных пеков, как и

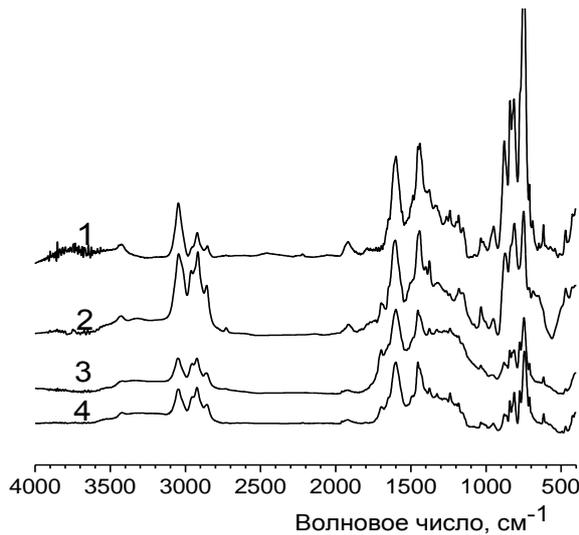


Рисунок 2 - ИК-Фурье спектры пеков:
1- каменноугольный, 2- нефтяной,
3 и 4- экстрактивные

пеки имели близкие величины f_{arH} (0,42-0,50).

ЯМР-спектроскопия. В таблице 4 приведены сравнительные характеристики химического строения молекул пеков, рассчитанные из спектров ЯМР 1H и элементного анализа. Видно, что по степени ароматичности (f_{ar}), замещенности ароматических колец (σ) и средней длине заместителей (n) экстрактивные пеки приближались к каменноугольному и нефте-каменноугольному. Их ароматичность f_{ar} была существенно больше, чем нефтяного.

Таблица 4 -Сопоставление структурных параметров молекул пеков по данным ЯМР H^1

Образец пека	$C/N_{атом}$	f_{ar}	σ	n
Экстрактивный из угля ГЖ в АФ, 380°C, 1 ч	1,45	0,92	0,09	1,5
из угля Ж в АФ, 380°C, 1 ч	1,45	0,92	0,08	1,5
Каменноугольный	1,80	0,93	0,10	2,0
Нефтекаменноугольный	1,60	0,87	0,17	2,0
Нефтяной	1,25	0,80	0,26	1,5

f_{ar} - ароматичность молекул, σ - степень замещенности ароматических колец, n - средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах.

Полученные характеристики химического строения молекул экстрактивных пеков подтверждены прямыми данными спектров ЯМР ^{13}C , которые показали, что доля атомов углерода в ароматических структурах составляла 90-95%. При этом значительная их часть входила в состав периконденсированных ароматических циклов, что указывает высокую степень их конденсации. Доля углерода в алифатических углеводородных структурах (в

каменноугольного, наблюдались также полосы поглощения с центром при 1925 см^{-1} , которые могут быть отнесены к соединениям с кумулированными двойными связями типа $C=C=C$. В наибольшем количестве они присутствовали в каменноугольном пеке.

Ароматичность пеков является важным показателем их состава, характеризующим способность спекаться. Сопоставление ИК-спектров показало, что наибольшей долей ароматического водорода f_{arH} отличался каменноугольный пек: отношение интегральной интенсивности полосы при 3040 см^{-1} к суммарной интенсивности полос при 3040 и 2920 см^{-1} составляло 0,60. Нефтяной и экстрактивные

алкильных группах) составляла всего 3-4%, в кислородсодержащих группах 3-6 %.

По данным рентгеновской дифракции установлены особенности надмолекулярной организации молекул экстрактивных пеков в сравнении с промышленными образцами. На

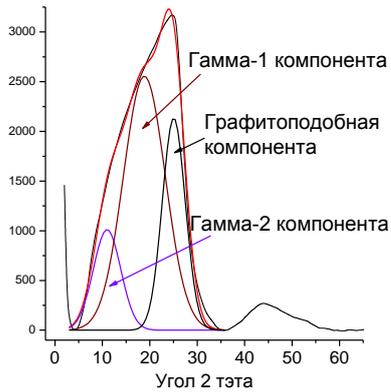


Рисунок 3 – Фрагмент дифрактограммы экстрактивного пека

рисунке 3 в качестве примера показан фрагмент типичной дифрактограммы, содержащей

широкий асимметричный рефлекс с максимумом при 2θ около 25° , отвечающий за межмолекулярное упорядочение. При компьютерной обработке он хорошо описывался суперпозицией трех гауссиан, которые соответствовали «графитоподобной» компоненте (максимум при 25°), представленной пачками из упакованных плоских полиароматических молекул, и менее упорядоченным структурам γ_1 -компоненты (нафтенароматические и ароматические структуры,

$2\theta=20-21^\circ$) и γ_2 -компоненты (парафиновые структуры, $2\theta=12^\circ$).

На основе сопоставительного анализа дифракционных данных установлено, что экстрактивные пеки, как и пеки сравнения, представляли преимущественно аморфную (мало упорядоченную) многофазную матрицу, образованную в основном ароматическими и

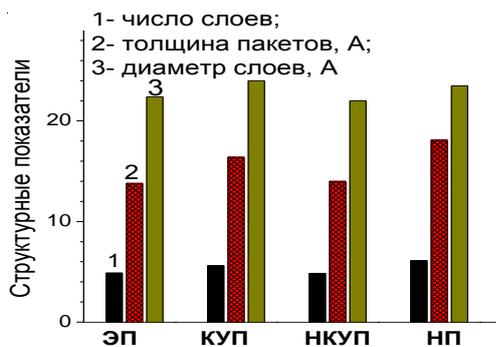


Рисунок 4 – Структурные характеристики «графитоподобных» компонент экстрактивных (ЭП), каменноугольного (КУП), нефтекаменноугольного (НКУП) и нефтяного (НП) пеков

нафтен-ароматическими молекулами, имеющими заместители. В небольшом количестве в аморфной матрице содержались включения зародышей «графитоподобной» фазы в виде наноразмерных полиароматических пачек из 4,7-5,0 параллельно упакованных графеновых слоев с расстоянием между ними 0,355 нм и диаметром 2,0-2,4 нм (рисунок 4). По составу структурных компонент и характеристикам строения «графитоподобной» компоненты экстрактивные пеки были близки к каменноугольным и нефтекаменноугольным.

Технические показатели экстрактивных пеков. Приведенные в таблице 5 технические характеристики свойств экстрактивных пеков показывают, что по температуре размягчения (от 108 до 119°C , в зависимости от условий приготовления) они могут быть отнесены к высокотемпературным маркам. Выход коксового остатка составлял от 40,1 до 44,3%, летучих веществ - от 59,1 до 67,3%, содержание α -фракции - от 35,6 до 39,7 %, α_1 -фракции - от 0,9 до 7,8 %, серы не более 0,3-0,4%. При использованном методе отделения содержание зольных веществ составляло от 0,2 до 1,2%.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определено содержание в

пеках экологически опасных ПАУ в сравнении с промышленными образцами (таблица 6). Установлено, что концентрация бенз[а]пирена и бенз[а]пиреновый эквивалент для экстрактивных пеков были значительно меньше (более чем два раза), чем для каменноугольного пека. Нефтяной пек отличался низким содержанием канцерогенных ПАУ.

Таблица 5 - Результаты анализа образцов пека, полученных дистилляцией обеззоленных экстрактов при 350°С

Образец пека, условия получения	T _{разм} , °С	Коксовый остаток, масс. %	Летучие вещества, масс.%	Зола, масс. %	α, масс. %	α ₁ , масс. %	Сера, масс. %
уголь Г, АФ, 380°С, 3 ч	105	41,8	67,3	0,8	35,7	3,6	0,3
уголь Ж, АФ, 380°С, 1 ч	111	43,6	59,2	1,2	40,4	3,1	0,4
уголь ГЖ, АФ, 400°С, 1 ч	108	41,6	62,9	0,2	35,7	6,8	0,3
уголь ГЖ, АФ, 380°С, 1 ч	115	40,1	59,0	0,5	38,6	7,8	0,3
То же, окисление воздухом при 200°С	119	44,3	60,7	0,6	39,5	0,9	0,3

Таблица 6 - Сопоставление результатов анализа на содержание экологически опасных ПАУ в экстрактивных пеках и традиционных пеках сравнения

Пеки	Бенз[а]пирен, мг/г	Бенз[а]пиреновый экв., мг/г
Экстрактивные	4,6-6,4	13,6-16,0
Каменноугольный	11,5	30,0
Нефтекаменноугольный	5,4	16,3
Нефтяной	2,4	4,6

4. Приготовление и свойства композиции на основе экстрактивного пека

Проведена экспериментальная проверка возможности использования полученных экстрактивных пеков при изготовлении анодов для электролиза алюминия. С этой целью была наработана укрупненная лабораторная партия экстрактивного пека из угля марки ГЖ. В качестве наполнителя использовали нефтяной кокс.

Методика приготовления коксопековой композиции соответствовала принятой при производстве анодной массы для алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Она включала составление шихты из прокаленного нефтяного кокса определенного гранулометрического состава, нагрев и перемешивание шихты при 230°С, добавление расплавленного пека, гомогенизацию и формование коксо-пековой композиции. Сформованную композицию подвергали прокаливанию в лабораторной печи шахтного типа по специальной температурной программе с конечной изотермической выдержкой при 960°С в течение 3 часов.

Кристаллическая структура полученного анодного композита, по данным рентгенодифракционного анализа, была представлена симметричными графитоподобными пачками толщиной 2,45 нм и диаметром 2,27 нм, содержащими в среднем 8 слоев-графенов с расстоянием между ними 0,348 нм.

Морфологическая структура основной массы композита образована вытянутыми волокнами нефтяного кокса. Пековый кокс в порах и межзеренном пространстве отличался мелкозернистой структурой и выполнял роль связующего между отдельными частицами нефтяного кокса. На отдельных участках наблюдались усадочные трещины, округлые поры нефтяного кокса, а также поры неправильной формы, образовавшиеся, по-видимому, в результате эвакуации летучих веществ при коксовании пека.

Технические характеристики анодного композита определяли в соответствии с требованиями ТУ 48-5—80-86 по показателям, перечисленным в таблице 7. В результате проведенных технических испытаний было установлено, что качество полученного анодного образца, приготовленного с использованием экстрактивного связующего пека, соответствовало существующим техническим требованиям.

Таблица 7 – Показатели технических свойств обожженной коксо-пековой композиции, приготовленной на основе экстрактивного связующего пека из угля марки ГЖ

Показатель	Значение	Требования к промышленной анодной массе по ТУ 48-5—80-86
Удельное электрическое сопротивление, мкОм*м	73	≤ 75
Прочность на сжатие, кг/см ²	297	≥ 300
Общая пористость, %	26,3	≤ 30
Разрушаемость в СО ₂ , мг/см ² ч	48,2	≤ 60
Реакционная способность в воздухе, мг/см ² ч	140,4	≤ 150
Зольность, масс. %	0,4	$\leq 0,5$

Таким образом, альтернативный связующий пек, полученный методом терморастворения угля, по основным техническим показателям приближался к каменноугольному. Он может служить заменителем или использоваться в виде добавки к каменноугольному для изготовления анодной массы при электролизном производстве алюминия. С учетом состава и свойств он может представлять интерес также для получения электродов для электродугового производства стали, катодных блоков, для производства угле-волоконных композитов, графитированного углерода, строительных материалов, лёгочной массы и других ценных высокотехнологических углеродных изделий.

5. Разработка технологической схемы получения экстрактивного пека

На основании результатов экспериментов по наработке экстрактивного пека из угля ГЖ составлен материальный баланс отдельных этапов и процесса в целом. Результаты материального баланса процесса в целом представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Материальный баланс процесса получения экстрактивного пека растворением угля ГЖ в АФ при температуре 380°C, длительности 1 ч. Отделение зольной части методом отстаивания при 250°C, дистилляция экстракта до температуры 350°C с выдержкой 10 мин

Взято	Уголь ГЖ	250 г	31,3 %
	Растворитель	550 г	68,7 %
	Всего	800 г	100 %
Получено	Пек	481 г	60,1 %
	Газ	1,1 г	0,1 %
	Дистиллятные фракции	137,4 г	17,2 %
	Зольный остаток	156 г	19,5 %
	Всего	775 г	96,9 %

Разработанная принципиальная схема производственного цикла по выпуску партии угольного пека представлена на рисунке 5. Размещение производства экстрактивного пека на территории коксохимического предприятия позволит использовать действующие и незадействованные мощности завода для проведения стадий измельчения угля, дистилляции экстракта, гранулирования пека, улавливания и утилизации образующихся газообразных продуктов.

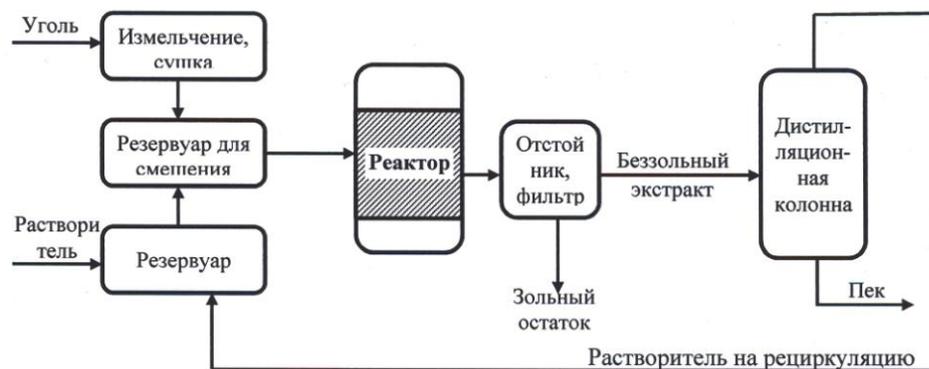


Рисунок 5 - Принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения экстрактивного пека

Рассчитанная плановая стоимость экстрактивного пека (363 долл. США/т) позволяет использовать его в производстве углеродной продукции взамен импортного каменноугольного (500 долл. США/т). При этом будет достигнут значительный социальный и экологический эффект за счет снижения содержания бенз[а]пирена и других канцерогенно-опасных ПАУ в

связующем материале, выражающийся в улучшении условий труда, снижении риска возникновения профессиональных заболеваний у работников производства, снижении нагрузки на окружающую среду.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс растворения углей различной степени метаморфизма от бурого до каменного жирного в антраценовой фракции смолы коксования и в тяжелой смоле полукоксования в интервале температур от 300 до 400 °С без применения водорода и катализаторов с целью получения угольных экстрактов. Установлено, что терморастворение углей Г, ГЖ и Ж в данных условиях включает преимущественно реакции деполимеризации с образованием растворимых продуктов, составляющих основу пеков, без существенного вклада реакций глубокой деструкции.
2. Определены условия осуществления процесса терморастворения для получения угольных экстрактов с высоким выходом. Показано, что они могут быть получены при терморастворении углей марок ГЖ и Ж в среде АФ при температуре 350-380 °С, давлении не более 2 МПа без применения молекулярного водорода и катализаторов.
3. Впервые проведено сравнительное исследование химического состава и структурных характеристик экстрактивного, каменноугольного, нефте-каменноугольного и нефтяного пеков. Установлено, что состав и структурные характеристики экстрактивного пека близки к каменноугольному и нефте-каменноугольному.
4. Проведены исследования по гидрооблагораживанию тяжелой смолы полукоксования для последующего применения в качестве растворителя для терморастворения угля. Установлено, что в смеси с АФ исходная СПК может использоваться для переработки каменного угля в угольные экстракты.
5. Впервые установлено, что экстрактивные пеки по сравнению с каменноугольным пеком содержат значительно меньше (более чем в 2 раза) канцерогенных ПАУ.
6. Показано, что экстрактивный пек может быть использован в качестве альтернативного связующего для приготовления анодной массы при производстве алюминия электролитическим способом.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. **Маракушина Е. Н.**, Храменко С. А., Голоунин А. В. Выделение канцерогенных ПАУ при карбонизации каменноугольного пека // Кокс и химия. – 2010. - № 3. – С. 32-36.
2. Храменко С. А., Анушенков А. Н., **Маракушина Е. Н.**, Третьяков Я. А. Оценка эмиссии полиароматических углеводородов с поверхности анодов Содерберга // Цветные металлы. – 2012. - № 6. - С. 34-37.
3. Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф.А., **Маракушина Е.Н.**, Фризоргер В.К. Методы получения угольных пеков // Химия твердого топлива. -2015. - № 4. - С. 16–29.

4. **Маракушина Е.Н.**, Кузнецов П.Н., Бурюкин Ф.А., Косицына С.С. Получение альтернативного связующего пека методом термохимической переработки углей // *Фундаментальные исследования*. – 2015. - № 12. – С. 474-479.
5. Kuznetsov P.N., **Marakushina E.N.**, Kazbanova A.V., Kolesnikova S.M., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kositsyna S.S. Getting an Alternative Pitch Binder by Thermal Dissolution of Coal // *American Journal of Applied Sciences*. – 2016. - № 13 (1). - P.7-13.
6. **Маракушина Е.Н.**, Фризоргер В.К., Храменко С.А., Абрамович Р.Т. Применение термического анализа для характеристики свойств модифицированных пеков // *Сб. докл. XIII Международной конф. «Алюминий Сибири 2007»*. - Красноярск, 2007. - С. 317-324.
7. **Маракушина Е.Н.**, Фризоргер В.К., Храменко С.А., Абрамович Р.Т. Свойства анодной массы на высокотемпературных пеках // *Сб. докл. XIII Международной конф. «Алюминий Сибири 2007»*. - Красноярск, 2007. - С. 303-305.
8. **Маракушина Е.Н.**, Фризоргер В.К., Храменко С.А., Буркат В.С. Сравнительная оценка канцерогенных свойств связующих пеков // *Сб. докл. XIV Международной конф. «Алюминий Сибири 2008»*. - Красноярск, 2008. - С. 415-417.
9. Фризоргер В.К., Гильдебрандт Э.М., **Маракушина Е.Н.**, Вершинина Е.П. Проблемы создания связующего для анодной массы // *Сб. докладов 4-ого международного конгресса «Цветные металлы 2012»*. - Красноярск, 2012. –С. 915-920.
10. Фризоргер В.К., Гильдебрандт Э.М., Вершинина Е.П. **Маракушина Е.Н.** Качество каменноугольных пеков в производстве анодной массы // *Сб. докладов 4-ого международного конгресса «Цветные металлы 2012»*. - Красноярск, 2012. – С. 904-908.
11. Фризоргер В.К., Гильдебрандт Э.М., **Маракушина Е.Н.**, Е.П. Вершинина. О совместимости нефтяных коксов и альтернативных связующих // *Сб. докладов 5-ого международного конгресса «Цветные металлы 2013»*. - Красноярск, 2013. – С.861-864.
12. **Маракушина Е.Н.**, Бурюкин Ф.А. Повышение качества электродного связующего // *Сб. Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы. Материалы 1 Международной научно-практической конференции*. - Таганрог, 2015. – С. 6-9.
13. Савич И.В., Григорьев А.А., **Маракушина Е.Н.**, Бурюкин Ф.А. Нетрадиционные технологии получения пековых продуктов // *Электронный сборник материалов Международной конференции молодых ученых «Перспектив Свободный – 2015»*. - Красноярск, 2015. – С. 76-78
14. **Маракушина Е.Н.**, Фризоргер В.К., Пингин В.В., Лазарев Д.Г., Крак М.И., Кузнецов П.Н., Бурюкин Ф.А. Исследование альтернативных способов получения связующего пека для анодной массы // *Сб. докладов 7-ого международного конгресса «Цветные металлы и минералы»*.г. Красноярск. 14-17 сентября 2015 г. - С. 344.
15. Кузнецов П.Н., **Маракушина Е.Н.**, Казбанова А.В., Колесникова С.М., Кузнецова Л.И., Бурюкин Ф.А., Косицына С.С. Применение метода термического растворения для получения

альтернативного связующего пека // Сб. докладов 7-ого международного конгресса «Цветные металлы и минералы». г. Красноярск. 14-17 сентября 2015 г. – С. 346.

16. Казбанова А.В., Колесникова С.М., Каменский Е.С., Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н., Бурюкин Ф.А., **Маракушина Е.Н.** Получение пековых продуктов методом терморастворения угля в смеси антраценового масла и смолы полукоксования // Сб. тезисов докладов Международного Российско-Казахстанского Симпозиума «Углекислота и Экология Кузбасса». г. Кемерово. 4-7 октября 2015 г. - С. 27.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность за сотрудничество и поддержку д.х.н, профессору П. Н. Кузнецову; к.х.н., Л. И. Кузнецовой; к.х.н., доценту А.В. Казбановой, к.х.н., доценту Ф. А. Бурюкину; с.н.с. С. С. Косициной (съёмка термограмм); в.н.с., к.х.н. Н.И. Павленко (съёмка ИК-спектров); А. Кондрасенко (съёмка ЯМР-спектров), В. К. Фризоргеру; Н. Н. Гурьеву; Д. Г. Лазареву.

Автор благодарна сотрудникам за помощь и содействие при выполнении работы и предоставленную возможность пользоваться научно-исследовательскими базами и приборами лаборатории гидрометаллургических процессов ФГБУН ИХХТ СО РАН, кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов СФУ, «Центра коллективного пользования» КНЦ СО РАН, лаборатории углеродных и футеровочных материалов ООО «РУСАЛ ИТЦ».