

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

**Маракушина Елена Николаевна**

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Специальность

05.17.07 химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Научный руководитель:  
д.т.н., проф., Кузнецов П.Н.

Красноярск-2015

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |    |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....   | 5  |
| ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....                                       | 10 |
| 1.1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СВЯЗУЮЩИХ ПЕКОВ.....                  | 10 |
| 1.1.2 Каменноугольный пек.....   | 10 |
| 1.1.2 Нефтяные и нефтекаменноугольные пеки .....                       | 15 |
| 1.1.3 Синтетический пек из антраценового масла .....                   | 16 |
| 1.2 АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕКОВ ИЗ УГЛЕЙ.....               | 17 |
| 1.2.1 Состав, строение и свойства углей.....                           | 18 |
| 1.2.2 Термическая переработка углей.....                               | 20 |
| 1.2.3 Термическое растворение углей.....                               | 22 |
| 1.2.4 Получение пеков на основе продуктов газификации угля .....       | 36 |
| 1.2.5 Получение пеков на основе продуктов гидрогенизации углей .....   | 37 |
| 1.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО ЛИТЕРАТУРНОМУ ОБЗОРУ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ.....        | 38 |
| ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....                                       | 40 |
| 2.1 ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ.....                                      | 40 |
| 2.2 ИЗМЕРЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА УГЛЕЙ.....                   | 40 |
| 2.3 ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ И ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ ..... | 40 |
| 2.4 ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....   | 41 |
| 2.5 ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.....                    | 42 |
| 2.6 ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИЯ.....  | 43 |
| 2.7 ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ.....   | 43 |
| 2.8 ТЕРМОГРАВИТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....                               | 43 |
| 2.9 РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ .....                           | 43 |
| 2.10 ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ .....                      | 44 |
| 2.11 АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ.....                                   | 45 |
| 2.12 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ.....       | 45 |
| ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ .....             | 47 |
| 3.1 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО ТЕРМОРАСТВОРЕНИЮ УГЛЯ.....    | 47 |
| 3.2 ПОДГОТОВКА УГЛЯ ДЛЯ ПРОЦЕССА ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ.....                 | 48 |
| 3.3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ПО ТЕРМОРАСТВОРЕНИЮ УГЛЯ .....         | 49 |
| 3.4 ОТДЕЛЕНИЕ НЕ РАСТВОРИВШЕГОСЯ УГЛЯ.....                             | 53 |
| 3.5 ВЫДЕЛЕНИЕ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА ИЗ ОБЕЗЗОЛЕННОГО ЭКСТРАКТА.....      | 54 |
| 3.6 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ .....                               | 55 |
| 3.6.1 Химический состав углей .....                                    | 55 |
| 3.6.2 Анализ молекулярного состава углей по ИК-спектрам .....          | 57 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.6.3 Характеристики надмолекулярной организации углей по данным рентгеновской дифракции .....                                   | 59  |
| 3.7.4 Состав минеральной компоненты .....  | 63  |
| 3.6.5 Гранулометрический состав подготовленных образцов углей для технологических исследований.....                              | 65  |
| 3.7 ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ.....  | 66  |
| 3.8 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ УГЛЕЙ.....   | 68  |
| 3.9.1 Термическое растворение углей в антраценовой фракции .....   | 69  |
| 3.8.2 Терморазложение каменного угля в растворителях, содержащих смолу полукоксования .....                                      | 74  |
| 3.9 ХАРАКТЕРИСТИКА УГОЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ.....  | 78  |
| 3.9.1 Экстракты, полученные растворением углей в антраценовой фракции ..   | 78  |
| 3.9.2 Экстракты, полученные растворением углей с добавлением смолы полукоксования .....  | 80  |
| 3.9.3 Состав побочных дистиллятных продуктов растворения углей .....   | 81  |
| 4 СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ .....   | 83  |
| 4.1 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ.....   | 84  |
| 4.2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ .....   | 85  |
| 4.3 СОДЕРЖАНИЕ КАНЦЕРОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ.....  | 86  |
| 4.4 СОПОСТАВЛЕНИЕ СОСТАВА, СТРУКТУРНЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ С КАМЕННОУГОЛЬНЫМ И НЕФТЯНЫМ ПЕКАМИ ..... | 88  |
| 4.4.1 Технические характеристики.....  | 88  |
| 4.4.2 Элементный состав .....  | 89  |
| 4.4.3 ИК-спектроскопия.....  | 90  |
| 4.4.4 ЯМР-спектроскопия .....  | 93  |
| 4.4.5 Структурные свойства .....   | 98  |
| 4.4.6 Канцерогенность пеков.....   | 102 |
| 5 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА .....  | 103 |
| 5.1 МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АНОДНОЙ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ .....  | 104 |
| 5.2 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБОЖЖЕННОГО АНОДА   | 108 |
| 5.3 РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ КОКСОВ И ОБОЖЖЕННОГО АНОДА .....   | 109 |
| 5.4 ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.....  | 110 |
| 6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА .....   | 111 |
| 6.1 МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА .....   | 111 |
| 6.2 СХЕМА ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ПРОЦЕССА.....  | 113 |

|  |     |
|--|-----|
| 6.3 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ .....     | 116 |
| 6.3.1. Легкая фракция.....                     | 116 |
| 6.3.2 Зольный остаток растворения углей .....  | 117 |
| 6.4 ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОИЗВОДСТВА .....    | 119 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....                               | 122 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ..... | 123 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....                         | 125 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....                             | 137 |

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Каменноугольный пек является важнейшим компонентом в производстве многих видов современных углеродных материалов. Благоприятное сочетание высокой коксующей способности и низкой вязкости в расплавленном состоянии во многом обуславливает высокий уровень физико-механических свойств изделий на его основе, 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 коксе 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 пека. Дисбаланс между падающим производством пека и растущим спросом на него приводит к росту цен. С другой стороны, используемые каменноугольные пеки характеризуются повышенной экологической опасностью из-за содержания в них большого количества 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 экстракции различных углей, в т. ч. с целью получения пеков, в течение

длительного времени проводились в Институте горючих ископаемых и других организациях исследователями М. К. Дьяковой, Б. С. Филипповым, А. А. Кричко, В. В. Станкевичем, В. И. Забавиным. Из рассмотренных литературных 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 угольные экстракты необходимо проведение системных исследований 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 гидрометаллургических 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 на 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 пекосодержащих продуктов методом термического растворения углей в мягких условиях по температуре и давлению, установление основных факторов, определяющих свойства получаемых пековых продуктов.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- установить влияние свойств углей и технологических условий на показатели процесса терморастворения в мягких условиях в среде высококипящих растворителей с получением пекосодержащих продуктов;
- определить химический состав, физико-химические и технические

характеристики получаемых пекосодержащих продуктов 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.

**Объекты исследования:** - бурый и каменные угли, пекосодержащие продукты, экстрактивные пеки.

#### **Научная новизна работы:**

- Установлены основные закономерности процесса получения угольных экстрактов путем термического растворения углей ряда метаморфизма от бурого до каменного жирного в среде антраценовой фракции и тяжелой смолы полукоксования в температурной области от 300 до 400оС 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 и структурных характеристик экстрактивных пеков и традиционных каменноугольного, нефтекаменноугольного 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 процесса терморастворения угля. Впервые установлено, что в смеси с антраценовой фракцией она может использоваться для переработки каменного угля в связующий экстрактивный пек.

- Впервые установлено, что полученные экстрактивные пеки содержат в 2-3 раза меньше экологически опасных ПАУ по сравнению с каменноугольными.

### **Практическая значимость**

- Предложен альтернативный способ получения угольных пеков из каменных углей марок 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 угольных экстрактов 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 угольных экстрактов методом терморастворения углей без применения молекулярного водорода.

- Свойства угольных экстрактов и 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 российских и международных научных конференциях:

на 13 и 14 конференциях «Алюминий Сибири» в 2007 и 2008 гг, г. Красноярск;

Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективны Свободны – 2015», г. Красноярск, 15-25 апреля 2015 г.;

1-ой Международной научно-практической конференции «Вопросы современной науки: проблемы, тенденции и перспективы», г. Таганрог, 31 июля 2015 г;

4, 5, 6 и 7-ом международных конгрессах «Цветные металлы», г. Красноярск, 2012-2015 гг;

Международном Российско-Казахстанском симпозиуме «Углекислотная и экология Кузбасса», г. Кемерово, 4-7 октября 2015 г.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации отражено в 16 печатных работах, в том числе в 3 научных статьях, соответствующих перечню ВАК, и в 13 работах, опубликованных в других изданиях.

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

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы, включающего 125 наименований.

Работа изложена на 137 страницах, включая 37 рисунков и 41 таблицу.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Способы получения и свойства связующих пеков

#### *1.1.2 Каменноугольный пек*

Каменноугольный пек (КУП) является важнейшим сырьевым компонентом в производстве большинства видов углеродной продукции, применяемой во многих областях, включая производство различных углеродных материалов для цветной и черной металлургии, атомной и ракетной техники [1-2], высокоплотных изотропных графитов [3], футеровки сталеплавильных конвертеров [4], литий-ионных батарей большой емкости и длительного срока использования [5], углеродных волокон [6], конденсаторов высокой плотности [7], в качестве сырья для получения активированных углей различного назначения [8] и молекулярных сит [9]. Основной объем производимого КУП (91%) потребляет цветная металлургия, но его использование по ряду экономических и экологических причин вызывает множество проблем.

В настоящее время основным источником получения пеков служит смола, образующаяся в качестве побочного продукта при производстве металлургического кокса путем коксования каменного угля. Потребность в КУП и требования к его качеству постоянно увеличиваются. В то же время проводимые на предприятиях черной металлургии мероприятия по модернизации процессов с целью снижения расхода металлургического кокса приводят к снижению выработки каменноугольной смолы.

Растущий дефицит каменноугольного пека в РФ покрывается зарубежными поставками, что не имеет надежной перспективы. В настоящее время дефицит КУП в России неуклонно растет и составляет, по разным оценкам, от 200 до 300 тыс. тонн в год [10]. Это приводит к тому, что производители алюминия вынуждены закупать пек в Украине, Казахстане, Китае и Европе.

В то же время возрастает экологическое давление на производства, использующие КУП, что обусловлено выбросами канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ), которые выделяются в процессе пиролиза пека. Канцерогенные ПАУ образуются в печах коксования углей при температуре выше 800°C [11], конденсируются в составе каменноугольной смолы и переходят в КУП при дистилляции.

Комплекс экономических и экологических проблем, связанных с производством и применением КУП, требует поиска новых источников сырья и разработки современных методов получения связующего пека с пониженным содержанием канцерогенных ПАУ.

Требования к пекам регламентируются областью применения, закреплены в соответствующих нормативных документах, и варьируются от страны потребления [12].

К стандартным характеристикам пека относятся температура размягчения, выход летучих веществ, коксовое число, зольность, количество веществ, нерастворимых в хинолине и толуоле. Эти характеристики определяются стандартными анализами пригодности пеков для использования в различных областях. К специфическим относятся пластичность или вязкость, количество мезофазы, степень смачиваемости пеком зерен наполнителя [1]. В настоящее время большим спросом пользуются высокотемпературные пеки, при этом особое внимание уделяется коксообразующим свойствам, вязкости, смачиваемости, наличию мезофазы. Некоторые общие свойства каменноугольных пеков, предназначенных для производства анодов алюминиевых электролизеров, и их типичные диапазоны приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Типичный диапазон свойств каменноугольного пека, используемого в производстве обожженных анодов [13]

| Свойства               | Метод    | Единица измерения | Типичный диапазон |
|------------------------|----------|-------------------|-------------------|
| Содержание воды        | ISO 5939 | %                 | 0,0 – 0,2         |
| Дистилляция 0 - 270 °C | ISON647  | %                 | 0,1-0,5           |

|  |           |                    |             |
|--|-----------|--------------------|-------------|
| 0 - 360 °С                                       |           | %                  | 3,0-6,0     |
| Температура размягчения                          | ISO 5940  | °С                 | 110-115     |
| Вязкость при 140 °С                              | ISO 8003  | сПз                | 8000-14000  |
| 160 °С   |           |                    | 1200-2000   |
| 180°С  |           |                    | 300 - 500   |
| Плотность  | ISO 6999  | кг/дм <sup>3</sup> | 1,310-1,330 |
| Коксовое число                                   | ISO 6998  | %                  | 56-60       |
| Нерастворимые в хинолине,<br>$\alpha_1$ -фракция | ISO 6791  | %                  | 6-16        |
| Нерастворимые в толуоле,<br>$\alpha$ -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      |

При комнатной температуре КУП 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.

Уникальное свойство каменноугольных пеков давать высокий коксовый остаток при карбонизации объясняется их полиароматической структурой, которая включает в себя более 10000 различных соединений [14]. Способность давать высокий коксовый остаток при пиролизе является первым и необходимым требованием к связующим пекам.

Общепринятый подход к оценке реологии пеков заключается в определении температуры размягчения. Температура размягчения является по существу изовязкостной температурой. Существует несколько различных стандартных методов определения температуры размягчения, в том числе метод «Кольцо и стержень», метод «кольцо и шар», метод Меттлера. Наряду с температурой размягчения измеряют вязкость при определенных значениях температуры. Оптимальный интервал температуры размягчения КУП влияет на степень

пропитывания пеком частиц наполнителя – кокса при получении углерод-углеродных композиций.

Многие элементы, присутствующие в золе пека, выступают в качестве катализаторов окисления воздухом и/или  $\text{CO}_2$ . Поэтому важным показателем является содержание золы. В составе зольных примесей щелочные и щелочноземельные металлы выступают катализаторами реакций углерода с кислородом воздуха и оксидом углерода (II), что отрицательно сказывается на стойкости анодов при электролитическом получении алюминия [15]. Сера, входящая в состав гетероциклических соединений пека, снижает выход по току алюминия при электролизе расплава глинозема и является источником загрязнения окружающей среды, поэтому ее количество должно быть лимитировано.

Вследствие сложности химического состава принято разделение КУП на фракции по его селективной растворимости в органических растворителях. Обычно характеризуют процентное содержание нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция) и нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция) фракций. Принято считать [16], что  $\alpha_1$ -фракция представлена карбоидами, наиболее тяжелыми веществами, в состав которых входят частицы уноса угля при коксовании, зольные и высокомолекулярные соединения. Присутствие  $\alpha_1$ -фракции является причиной того, что пековый кокс не способен графитизироваться.  $\alpha$ -фракция (асфальтены) обеспечивает хорошую спекаемость и адгезию с нефтяным или пековым коксом.

Плотность КУП варьируется в интервале 1,31-1,33 г/см<sup>3</sup>, и объясняется высоким атомным отношением углерода к водороду [17], которое составляет не менее 1,7.

Каменноугольные пеки, получаемые в смолонерерабатывающих цехах непрерывного действия при атмосферной дистилляции, не могут быть использованы в качестве электродного связующего без дополнительной подготовки. Причиной этого является низкая температура размягчения и недостаточное содержание в них  $\alpha$ -фракции [1, 18, 19]. Для достижения

требуемых стандартных показателей качества применяют различные методы термообработки.

**Вакуумная дистилляция.** В основе процесса вакуумной дистилляции лежит концентрирование высокомолекулярных фракций за счет испарения легколетучих веществ, с минимальным участием термолитических реакции уплотнения углеводородов. Вакуум-дистиллированные пеки получают путем непрерывной дистилляции либо смолы, либо среднетемпературного пека в условиях разряжения при температуре, не превышающей 350 – 380 °С, вследствие чего такие пеки практически не содержат вторичной  $\alpha_1$  – фракции. По этим причинам дисперсная фаза в таких пеках состоит преимущественно из первичной  $\alpha_1$  – фракции, количество которой зависит от свойств исходной смолы [20, 21].

**Термостатирование.** Наиболее простым и технологичным способом повышения температуры размягчения пеков является термовыдержка. Прямая зависимость вязкости от температуры предварительной термовыдержки пека наблюдается до 350 °С, затем резко увеличивается. Коксовый остаток пека резко возрастает до 70% при увеличении температуры термообработки выше 400 °С [22]. Однако, использование термообработанных выше 400 °С пеков при изготовлении электродов нежелательно из-за высокого содержания мезофазы. Мезофазные пеки плохо смачивают нефтяной кокс, в результате при обжиге получают электроды с низкой кажущейся плотностью и высокой реакционной способностью [23].

**Термоокисление.** В основе процесса термоокисления лежат реакции окислительной дегидрополиконденсации преимущественно легколетучих углеводородов, благодаря чему в этом процессе наблюдается самый высокий выход электродного пека. При низкотемпературном термоокислении (до 300 °С) в синтезе участвуют низкомолекулярные углеводороды, размер олигомеров которых сравнительно невелик и потому мало влияет на вязкость электродного связующего. При высокотемпературном термоокислении (выше 350 °С) в паровой фазе присутствуют углеводороды увеличенной молекулярной массы, поликонденсация которых приводит к образованию более крупных олигомеров, входящих в состав  $\beta$ -смол и  $\alpha_1$  – фракции. Протекающие реакции дегидрирования

предотвращают рост мезофазы и способствуют получению изотропного кокса при карбонизации [24].

Основной довод в пользу технологии термоокисления – ресурсосбережение, весьма актуальный вследствие дефицита пека [25, 26, 27] поскольку выход готового пека с привлечением процессов термоокисления на 15-20% выше, чем по технологии вакуумной дистилляции.

### ***1.1.2 Нефтяные и нефтекаменноугольные пеки***

Основное направление по замещению каменноугольного пека – использование тяжелых нефтяных остатков, дистилляция которых позволяет получать нефтяной пек, а его смешение с каменноугольным – гибридный нефтекаменноугольный [28]. Использование чистого нефтяного пека, по наблюдениям специалистов [29, 30], имеет свои преимущества, т.к. нефтяной пек имеет в три раза меньшее содержание бенз[а]пирена по сравнению с каменноугольным. В компаниях R&D Carbon и Roger Marzin разработана технология получения нефтяного пека со связующими свойствами близким к свойствам каменноугольного пека [31]. Полученные по такой технологии пеки были использованы для приготовления обожженных анодов.

Имеются свидетельства об использовании нефтяного пека на российских предприятиях [32, 33]. Нефтяные пеки характеризуются более низкой конденсированностью и наличием большого числа алкильных цепочек в бензольных кольцах [34]. Это обуславливает низкий выход коксового остатка и низкое содержание  $\alpha$ - и  $\alpha_1$ -фракций, что ухудшает связующие свойства нефтяных пеков. Возникают затруднения при их использовании из-за повышенной вязкости, неудовлетворительного смачивания кокса, усадки, повышенного выделения летучих веществ. Получаемые электроды, как правило, отличаются низкой плотностью и механической прочностью, высокой газопроницаемостью. По этой причине, полная замена каменноугольного пека нефтяным не возможна. В работах [35, 36] и некоторых патентах [37, 38], показано, что добавление до 40%

нефтяного пека к высокотемпературному каменноугольному позволяет получать связующий пек электродного качества.

### *1.1.3 Синтетический пек из антраценового масла*

Одним из направлений по получению альтернативных связующих пеков является низкотемпературное окисление антраценового масла [39]. Совмещая окисление кислородом воздуха и тепловую обработку окисленных продуктов удается получить связующий пек с коксовым остатком до 55% и содержанием нерастворимых в толуоле веществ до 33%. Обработка исходного антраценового масла с возвратом дистиллятов после каждого цикла позволяет получать пек с пониженным бенз[а]пиреновым эквивалентом. Как показано в работе [40], в пеках, полученных из антраценового масла, содержание бенз[а]пирена не превышает 5 мг/г, а в стандартном каменноугольном 11, 2 мг/г.

Синтетический пек, получаемый окислением антраценового масла [41], является экологически безопасным и пригодным для изготовления анодов, углеродных волокон, литий-ионных батарей, адсорбентов. К важным достоинствам синтетических пеков относятся следующие: низкое содержание сернистых и азотистых соединений, воспроизводимость свойств, однородность состава, низкие температуры размягчения, хорошие электрические и экологические характеристики, высокая способность к графитизации, что благоприятно для производства широкого круга качественных механически прочных углеродных материалов.

Термический крекинг антраценовой фракции при температуре 430-450°C позволяет получить пек с выходом 20-33,5% за счет образования высокомолекулярных ароматических соединений [42]. Отсутствие поперечно-сшитых молекулярных структур в таком пеке, в отличие от термоокисленного пека, определяет способность к образованию мезофазы и формированию игольчатого кокса.

Из сопоставления свойств и опыта применения связующих с

использованием нефтяного сырья и антраценового масла можно сделать общий вывод, что технологическая и экономическая целесообразность перевода электродных заводов на альтернативные пеки пока не доказана: при значительно более высокой стоимости они по ряду технических показателей уступают традиционным каменноугольным пекам. При сложившейся в России структуре производства каменноугольного связующего, его зависимости от производства металлургического кокса, дефиците качественного сырья для коксования и учете тенденций развития черной металлургии необходима постановка актуальной задачи поиска альтернативных целенаправленных способов получения пековых материалов на основе процессов термохимической переработки углей.

## **1.2 Альтернативные способы получения пеков из углей**

Альтернативными технологиями получения электродных связующих могут стать процессы, основанные на процессах пиролитической и термохимической переработки углей. Его основой может служить процесс термического растворения углей. Среди множества существующих на сегодняшний день способов переработки угля методом терморазложения можно выделить два направления. Одно из них заключается в стремлении как можно глубже разрушить структуру угля и получить продукты деструкции для использования в качестве топлива различного назначения, что достигается с помощью сравнительно высоких температур, давления и применением катализаторов.

Другое направление представляет особый интерес для получения пека путем термического растворения углей в «мягких» условиях при температуре начала деструкции органической массы угля (ОМУ) и при давлении в несколько атмосфер. Мягкие условия проведения процесса обуславливают более простое технологическое оформление и легкость управления процессом. При этом, в получаемом продукте сохраняется потенциал мезогенности, заложенный в

пластической массе угля. Это делает его очень ценным сырьем для многих отраслей промышленности.

Следует отметить, что исследования процессов терморастворения углей до последнего времени были ориентированы на получение жидких продуктов энергетического назначения, главным образом, на получение легких и средних дистиллятных фракций для производства различных моторных топлив. Высококипящие фракции не рассматривались в качестве целевых продуктов, технологические схемы процессов терморастворения обычно включали их рецикл в составе углемасляной пасты для достижения более глубокой степени деструкции исходного угольного сырья.

### *1.2.1 Состав, строение и свойства углей*

Уголь представляет собой сложную смесь химических соединений. Доля углерода составляет от 65% до 91,5% в ряду бурый уголь - антрацит. При этом содержание других элементов в том же ряду уменьшается: кислород от 30 до 2%, водород от 8 до 3% [43]. В меньшем количестве присутствуют азот и сера. Все численные значения относят на безводную массу угля, содержание воды может составлять до 63 %.

В состав углей входят также минеральные компоненты, общее содержание которых определяется как зольность угля. Неорганические макрокомпоненты представлены в виде дискретных минералов - кварца, алюмосиликатов, пирита и могут быть сравнительно легко отделены от основной части органической массы. Микроэлементы, как правило, распределены между органической частью и минеральной составляющей [44]. Минеральная составляющая углей может оказывать каталитическое действие на термохимические превращения угля, однако эта область малоизучена.

Модели молекулярной структуры угля разрабатывались многочисленными исследователями [45]. Наиболее общий подход рассматривает уголь как аморфное вещество, состоящее из ароматических фрагментов. Ароматичность угля

трактуются как отношение количества ароматических атомов углерода к общему числу углерода. Ароматичность углей зависит от степени метаморфизма и составляет от 0,3-0,5 для бурых до 0,8 и 0,9 для каменных углей и антрацита соответственно [46]. Углерод, не связанный в ароматические кольца, распределяется по метильным, метиленовым, карбоксильным, эфирным, спиртовым группам [47].

Наиболее часто в структурном отношении уголь рассматривается как полимероподобное твердое тело неоднородного состава и нерегулярного пространственного строения [48]. Посредством множественных межмолекулярных взаимодействий олигомеры и мультимеры образуют как сравнительно упорядоченные, так и малоупорядоченные пространственные структуры со свойствами аморфно-кристаллического сшитого полимера. Упорядоченные образования представлены упакованными в пачки поликонденсированными ароматическими молекулами. На периферии пачек структурируются мало упорядоченные фрагменты нафтен-ароматических, парафиновых и кислородсодержащих соединений. С увеличением степени углефикации растет доля углерода в полиароматических пакетах, число слоев в них, уменьшается межслоевое расстояние [49].

Согласно модели двухфазного строения [50] уголь рассматривается как макромолекулярная матрица, в которой удерживаются вещества с невысокой молекулярной массой. Макроматрица и молекулярная фаза для углей различной степени метаморфизма примерно одинаковы, различие содержится в их соотношении, так, в бурых углях молекулярной фазы содержится 35-45%.

Модель двухфазного строения хорошо объясняет способность углей набухать и растворяться в растворителях. Молекулы растворителя разрушают межмолекулярные связи в макроматрице, раздвигают полимерные цепи. В образовавшихся полостях растворитель сольватирует низкомолекулярные молекулы угля, переводя их в раствор. Выход экстракта и коэффициент набухания зависят от типа угля и растворителя [51], при увеличении содержания углерода от 69% до 84% выход пиридинового экстракта увеличился от 7 до 27%

[52]. Степень набухания угля в растворителях также зависит от пространственных факторов, наблюдается общая закономерность [53, 54] - с ростом длины алкильной цепи растворителя возникают стерические ограничения и степень набухания уменьшается.

Реакционная способность углей при гидрогенизации определяется стадией метаморфизма. Согласно выявленной закономерности, с ростом содержания углерода снижается выход жидких продуктов гидрогенизации. Согласно группе авторов [55, 56], процесс начинается с деструкции слабых связей, которые требуют низких энергий активации и реакции протекают за время менее 30 минут. Необходимо отметить, что исследование строения угля с помощью растворителей, которые вступают в химическое взаимодействие с матрицей угля, является одним из самых распространенных методов. Но при этом следует учитывать, что в ходе реакции происходит непрерывная перестройка ОМУ и изменение реакционной способности. Для слабометаморфизированных углей отдельные ковалентные связи начинают разрушаться уже на стадии нагрева.

### *1.2.2 Термическая переработка углей*

#### **Горячее центрифугирование битуминозных углей**

Способность каменных углей переходить в пластическое состояние используют для выделения из них нелетучей жидкоподвижной массы. Известен метод переработки угля, при котором из каменного угля марки Ж можно выделить до 64% пекового вещества, что в 30 раз больше, чем при коксовании [57]. Из каменного газового угля марки Г6 его выход составлял 28,3% [58]. Метод включал нагрев угля в специальном центробежно-фуговальном аппарате, в котором образующаяся жидкоподвижная масса отделялась от остальной массы твердого угля и минеральных частиц с помощью встроенной фильтрующей перегородки.

Получаемый пек имел по температуре размягчения, выходу летучих веществ, коксового остатка и содержанию  $\alpha_1$ -фракции приближался к

сверхтвердому каменноугольному пеку. Таким образом, горячее центрифугирование при соответствующем подборе угля и технологических условий можно рассматривать как возможный способ получения пекового продукта с выходом, многократно превышающим выход при коксовании.

### **Полукоксование углей и сланцев**

Полукоксование твердых горючих ископаемых, в отличие от коксования, осуществляется при значительно более низкой температуре 550-600 °С, что позволяет получать, наряду с твердым продуктом полукоксом, в 2-3 раза больше жидкой смолы [59, 60]. Сырьем для полукоксования служат бурые и низкометаморфизованные каменные угли.

В 1970-80-х годах проводились работы по получению пеков из смол полукоксования [61, 62, 63, 64, 65]. По данным [65], температуры размягчения различных сланцевых пеков, в зависимости от условий получения, составляли от 67 до 130 °С. Было показано [61, 62, 65], что на основе сланцевых смол можно получать пеки, которые по основным характеристикам приближались к каменноугольному пеку для производства анодной массы. Температура размягчения пека, выделенного из тяжелой смолы полукоксования каменного угля Черемховского месторождения, составляла 159 °С, что соответствовало высокоплавкому каменноугольному пеку [63].

В настоящее время в России функционирует один завод в г. Ленинск-Кузнецк по полукоксованию каменного угля марки Д для производства в небольшом объеме полукокса различного назначения [66]. В качестве побочного продукта получают низкосернистую смолу (0,2 масс.% S) с выходом около 10%. Её групповой состав представлен в основном нейтральными соединениями до 47% и фенолами до 30%. Пока смола не находит квалифицированного применения, используется для пропитки древесины.

Смолу полукоксования сланцев, получаемую на установках с твердым теплоносителем, используют как сырье для различных топливных и химических продуктов, битумов, связующих веществ для производства литейного кокса,

графитированных изделий [67]. По данным Бейлиной [68], пеки, выделяемые из смол полукоксования сланцев, по свойствам приближаются к средне- и высокотемпературным каменноугольным пекам (по ГОСТ 10200 и ГОСТ 1038). Кокс, полученный из окисленного остатка атмосферной перегонки сланцевой смолы, имеет однородную изотропную микроструктуру и характеризуется хорошей спекающей способностью. Российские производители используют сланцевый кокс, наряду с каменноугольным, в качестве наполнителя для конструкционных графитированных материалов.

### *1.2.3 Термическое растворение углей*

Большой интерес для получения альтернативного сырья, способного заменить каменноугольный пек, представляют процессы переработки углей в среде растворителей в жидкие вещества. В настоящее время большинство этих процессов ориентированы на получение дистиллятных продуктов, главным образом, легких и средних фракций для производства моторных топлив. Как правило, высококипящие фракции не рассматриваются в качестве конечных продуктов, технологические схемы включают их рецикл в состав углемазяной пасты для достижения глубокого превращения исходного угольного сырья в дистиллятные продукты. Вместе с тем, их можно использовать для выделения пековых продуктов.

Вследствие сшитого полимероподобного строения органическая масса угля характеризуется ограниченной растворимостью в органических растворителях как при комнатной температуре, так и при температурах кипения. Молекулы растворителя, проникая в объем ОМУ и сольватируя отдельные функциональные группы, нарушают межмолекулярную ассоциацию, что приводит к раздвижению цепей олигомеров и мультимеров, т.е. к набуханию. При этом содержащиеся в полимероподобной матрице низкомолекулярные вещества (битумы) экстрагируются в раствор. Выход битумного экстракта, как правило, находится в экстремальной зависимости от степени углефикации, максимум

соответствует средне метаморфизованным каменным углям с содержанием углерода 80-82 % [69]. Битумные вещества отличаются высокой спекающей способностью. С их присутствием связывают многие специфичные свойства углей, такие как способность к размягчению и переходу в пластическое состояние при нагревании, способность к спеканию и коксованию.

Процесс термического растворения угля осуществляли при температурах 350-450 °С, процесс включает 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 высокореакционные радикалы, последующие реакции которых во многом определяют направление и глубину деструктивных превращений органической массы углей. Эффективный способ регулирования этих термических реакций основан на подборе подходящего растворителя, который, стабилизируя радикальные частицы, способствует превращению ОМУ в жидкие и растворимые вещества.

В таблице 1.2 сопоставлены выходы растворимых веществ, образующихся при превращении каменного угля в среде различных органических растворителей при 400 °С [69, 70]. В качестве растворителя высокоэффективны частично гидрированные полициклические ароматические соединения, такие как тетралин, дигидроантрацен, дигидрофенантрен, индолин, 1,2,3,4-тетрагидрохинолин, аценафтен. Наиболее активные тетрагидрохинолин и индолин, кроме того, обладают хорошей сольватирующей способностью благодаря атому азота с донорно-акцепторными свойствами. В отличие от этого, хинолин, хотя и является одним из наиболее эффективных сольватирующих агентов, однако, не имея активного водорода, малоэффективен в качестве среды для терморазложения угля. Действие полициклических ароматических соединений, таких как пирен, фенантрен, связано с их способностью как донировать, так и присоединять водород, т.е. выполнять функцию переносчика водорода от угольных фрагментов, насыщенных водородом, к радикалам.

Таблица 1.2 - Конверсия каменного угля в процессе терморастворения в различных растворителях (температура 400 °С, 1 ч) [69, 70].

| Растворитель                      | T <sub>кип</sub> , °С | Конверсия угля, мас. % | Содержание в антраценовом масле, % |
|-----------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|
| Нафтолы                           | 180                   | 9                      | 2.5                                |
| <i>n</i> -Крезол                  | 188                   | 19                     | 0.5                                |
| Октагидронафталин (декалин)       | 188                   | 28                     | -                                  |
| Тетрагидронафталин (тетралин)     | 207                   | 85                     | -                                  |
| Нафталин                          | 218                   | 14                     | 1.5                                |
| 2,3-дигидро-1N-индол<br>(индолин) | 221                   | 96                     | -                                  |
| Хинолин                           | 238                   | 28                     | 0.1-0.3                            |
| 1-Метилнафталин                   | 241                   | 48                     | 0.1                                |
| 2-Метилнафталин                   | 241                   | 50                     | 0.2                                |
| 1,2,3,4-Тetraгидрохинолин         | 251                   | 95                     |                                    |
| Индол                             | 253                   | 94                     | 0.1-0.2                            |
| Дифенил                           | 255                   | 13                     | 0.1                                |
| Аценафтен                         | 279                   | 85                     | 2.0                                |
| Флуорен                           | 294                   | 66                     | 4.5                                |
| 9,10-Дигидроантрацен              | 313                   | 77                     | 0.1                                |
| Дигидрофенантрен                  | -                     | 75                     | -                                  |
| Дибензофуран                      | 332                   | 50                     | 1.5                                |
| Фенантрен                         | 338                   | 55                     | 22.0                               |
| Антрацен                          | 340                   | 33                     | 5.5                                |
| Карбазол                          | 354                   | 87                     | 2.5                                |
| Флуорантен                        | 382                   | 80                     | 8.5                                |
| Пирен                             | 393                   | 83                     | 3-6                                |

Эффективным растворителем является антраценовое масло, содержащее

активные компоненты-соразтворители, их средние концентрации показаны в таблице 1.2. Его действие, как следует из таблицы 1.2, связано с присутствием доноров водорода (аценафтена, дигидроантрацена, флуорена, карбазола), переносчиков водорода (фенантрена, флуорантена), а также соединений с сольватирующими свойствами (хинолина, индола, фенола).

Для смесей доноров водорода с полярными соразтворителями, способными сольватировать полярные группы ОМУ, характерны синергетические эффекты. Так, при терморазворении каменного угля в смеси тетралина с крезолом с равным соотношением, выход продуктов составлял свыше 80%, против 49% и 33% в индивидуальных тетралине и крезоле, соответственно (рисунок 1.1) [71]. Синергетическое действие смеси тетралина с этанолом при терморазворении бурого угля наблюдалось при содержании этанола 30-40% [72]. Синергизм смесей обусловлен увеличением доступности фрагментов ОМУ для реагирования с водорододонорными молекулами благодаря частичной деполимеризации вследствие сольватации полярных групп полярным компонентом растворителя.

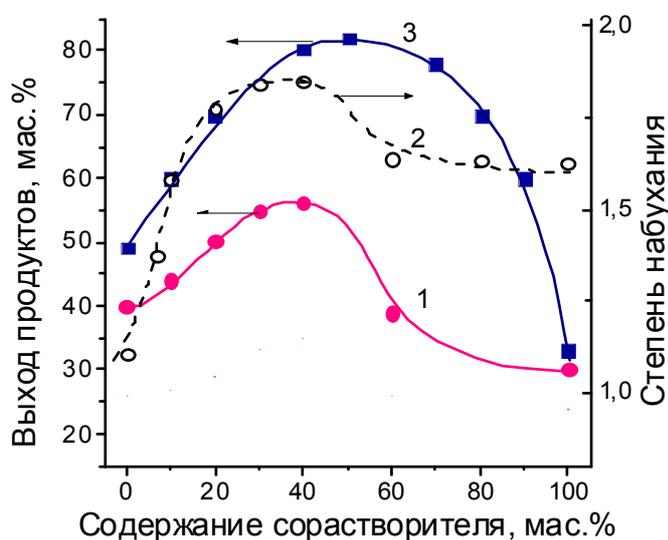


Рисунок 1.1 -Синергизм действия смесей тетралина с соразтворителями метанолом (1,2) и крезолом (3) при терморазворении (1,3) и набухании (2) угля [71].

Во многих работах в качестве растворителя для переработки углей используют остаточные нефтяные фракции, что технологически целесообразно с точки зрения, как переработки углей, так и квалифицированной утилизации нефтяных остатков [63]. В крупных технологических установках в качестве растворителя наиболее часто используют высококипящие фракции продуктов самого процесса [71, 72]. Предварительное частичное каталитическое гидрирование фракций позволяет увеличить концентрацию активных водородо-донорных молекул. При этом важно обеспечить оптимальную степень гидрирования, т.к. глубоко гидрированные ароматические соединения являются менее активными донорами водорода, чем частично гидрированные (сравните данные для нафталина, тетралина и декалина в таблице 1.2)

Эффективными и технически доступными растворителями, близкими по химической природе к продуктам терморастворения угля, является антраценовая фракция каменноугольной смолы, содержащая 2-х, 3-х и 4-х кольчатые ароматические углеводороды, и более легкокипящие фракции, содержащие, в основном, бициклические ароматические углеводороды. Эффективность связана с присутствием активных доноров водорода (аценафтена, дигидроантрацена, флуорена и карбазола), переносчиков водорода (фенантрена, флуорантена) и соединений с сольватирующими свойствами (хинолина, индола).

Таким образом, основываясь на анализе литературных данных, можно сформулировать следующие подходы для выбора оптимального растворителя-пастообразователя для процесса терморастворений углей для дальнейшего получения пека. Целесообразно применение высокотемпературных и среднетемпературных жидких углеводородных фракций, образующихся при промышленном коксовании, а также полукоксовании каменных углей. Они технически доступны и по составу приближаются к оптимальным для применения в процессе терморастворения угля. После проведения процесса терморастворения их можно регенерировать путем вакуумной отгонки из полученных нелетучих пековых продуктов для повторного использования. С другой стороны, неизбежна его потеря вследствие химического превращения в более высококипящие пековые

продукты. Возможный дисбаланс по растворителю потребует введения в состав пасты дополнительного количества свежего растворителя.

Литературные данные, касающиеся процесса терморастворения углей, нацеленного на получение пековых продуктов, весьма ограничены, вследствие чего критерии выбора сырья не сформулированы. Выход растворимых продуктов в большой степени зависит от свойств угля, в частности, от степени углефикации и петрографического состава.

Исследования процессов терморастворения различных углей, в т. ч. с целью получения пеков, в течение длительного времени проводились в Институте горючих ископаемых и в других организациях [73, 74, 75, 76, 77, 78]. На рисунке 1.2 приведены сравнительные данные разных авторов по конверсии каменных углей различных марок. По данным Дьяковой [73], при терморастворении донецких углей в тетралине при 400 °С наиболее высокие конверсии получены для марок Д, Г и Ж. Коксовый уголь отличался низкой активностью. В опытах Забавина [77] по терморастворению в антраценовом масле при 350 °С уголь марки Д был мало активен, максимум наблюдался для углей Г, Ж и К (рисунок 1.2). При терморастворении коксующихся каменных углей Кузбасса в антраценовой фракции максимальную конверсию при 300 °С показывал уголь марки ГЖ с наибольшей толщиной пластического слоя (рисунок 1.2) [78]. Менее метаморфизованный уголь марки Г и более метаморфизованный уголь ОС были существенно менее активны. Пековый продукт, полученный из угля ГЖ, по температуре размягчения и структурным свойствам приближался к высокотемпературному каменноугольному пеку (таблица 1.3). Его использование при приготовлении леточной массы, что приводило к увеличению прочности в три раза и уменьшению усадки при обжиге в 5-8 раз по сравнению с леточной массой с традиционным каменноугольным связующим [78].

При терморастворении бурого угля Александрийского месторождения с повышенной битуминозностью в антраценовом масле выход растворимых продуктов при 400 °С составлял 62,5% [76]. Буроугольный пек имел температуру размягчения 129°С, отличался от каменноугольного пека повышенным

содержанием водорода и кислорода, сравнительно низким выходом коксового остатка 36,5%.

Из рассмотренных литературных 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.

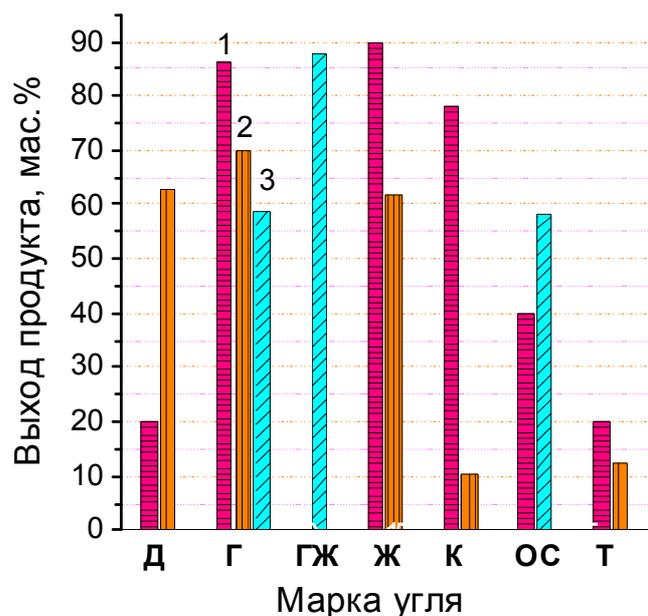


Рисунок 1.2 - Выход продуктов при терморастворении каменных углей различных марок:

1- в антраценовом масле при 350 °C [77];

2- в тетралине при 400 °C [73].

3- в антраценовом масле при 300 °C [78]

Таблица 1.3 -Показатели терморастворения различных каменных углей.

Температура 300 °C [78]

| Марка угля | Толщина пластического слоя, мм | Конверсия угля, % | Содержание нерастворимых в хинолине, масс. % (ГОСТ 10200) | Температура размягчения, °C (ГОСТ 9950) |
|------------|--------------------------------|-------------------|---|---|
| Г          | 10                             | 58,6              | 42,4  | 150                                     |
| ГЖ         | 24                             | 87,6              | 11,6  | 139                                     |

|                         |   |      |      |     |
|-------------------------|---|------|------|-----|
| ОС                      | 8 | 58,0 | 42,0 | 161 |
| Высокотемпературный пек | - | -    | 31,5 | 141 |

При температуре 400 °С в среде донора водорода выходы продуктов из лигнита и торфа составляют 79-90%, из бурых углей около 60%, из каменных длиннопламенных и газовых углей - около 70%, из антрацита менее 6% [63]. Предпочтительны угли с повышенным содержанием компонентов витринита и липтинита, что было показано еще в работах Дьяковой [73] и Игнатович [79]. Угли сапропелитовой природы - богхеды, горючие сланцы - растворяются значительно легче, чем гумусовые угли, что обусловлено более высоким содержанием в них легко крекируемых метиленовых и эфирных мостиковых связей. Выход растворимых продуктов можно увеличить путем предварительных обработок угля, направленных на частичную деполимеризацию ОМУ за счет нарушения межмолекулярной ассоциации и расщепления наиболее слабых сшивок [69, 80, 81, 82].

В качестве сырья для традиционных процессов получения жидких продуктов (методами терморастворения и гидрогенизации) используют неокисленные бурые и низко- и среднеметаморфизованные каменные угли марок Д, ДГ, а также Г и ГЖ [60]. Зольность углей должна быть не более 15 масс. %, при этом содержание суммы оксидов натрия и калия в золе не более 6%.

Исходя из химизма процесса и химического состава углей, можно полагать, что ориентированность на получение связующих пеков допускает использование не только бурых и низкометаморфизованных каменных углей, но и термически более устойчивых высокометаморфизованных, поскольку процесс не предназначен для глубокой степени деструкции органической массы углей (ОМУ), поэтому в качестве сырья для получения пеков могут быть пригодны угли более высокой стадии метаморфизма, чем для традиционного процесса терморастворения. Предпочтительны при этом битуминозные каменные угли,

содержащие повышенное количество битумных веществ и полиароматических пакетов – структурных элементов мезофазы.

Работы по созданию процессов терморастворения углей с получением пеков активно ведутся в Японии, Китае и США. Японскими фирмами Kobe Steel Co. Ltd. и Mitsubishi Chemical Co. на основе терморастворения разработан эффективный процесс получения обеззоленного угля «Hypercoal» [83 84]. Получают его путем экстрактивной обработки суббитуминозных и битуминозных каменных углей смесью бициклических ароматических углеводородов при невысокой температуре. Минеральные частицы и нерастворившийся угольный остаток отделяют от экстракта путем центрифугирования и горячего фильтрования. После отгонки растворителя уголь «Hypercoal» содержит 0,02-0,1 масс. % зольных веществ и имеет температуру размягчения от 270 до 320 °С в зависимости от условий получения [85].

Высокие выходы продукта «Hypercoal» получены из каменных углей с содержанием углерода от 77 до 87% (рисунок 1.3) [83]. Авторы [84] полагают, что важной характеристикой, определяющей выход экстракта, является температура размягчения, отражающая молекулярную подвижность, способность фрагментов органической массы к релаксации под действием температуры: чем ниже температура размягчения угля, тем больше выход экстракта при терморастворении (рисунок 1.4).

Из данных, приведенных на рисунках 1.3 и 1.5, следует, что зависимость между величиной конверсии угля и содержанием в нем углерода имеет экстремальный характер, максимум выхода жидких продуктов наблюдают при содержании углерода 79-87%, что соответствует маркам угля Г, ГЖ, Ж.

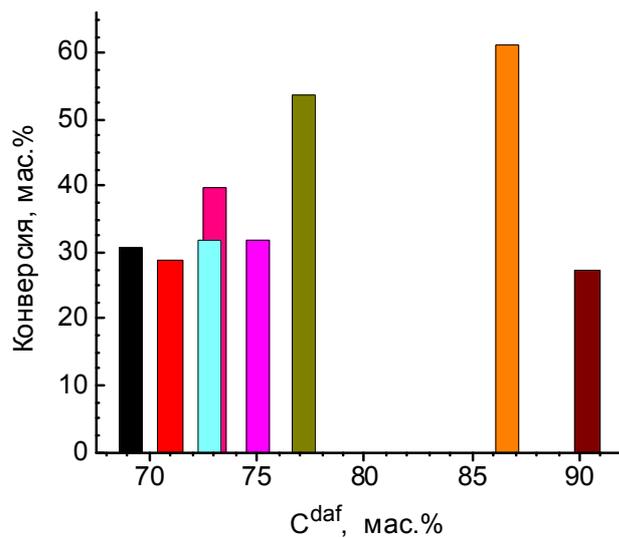


Рисунок 1.3 - Конверсия углей разной степени углефикации при терморастворении в метилнафталине при 360 °С [83].

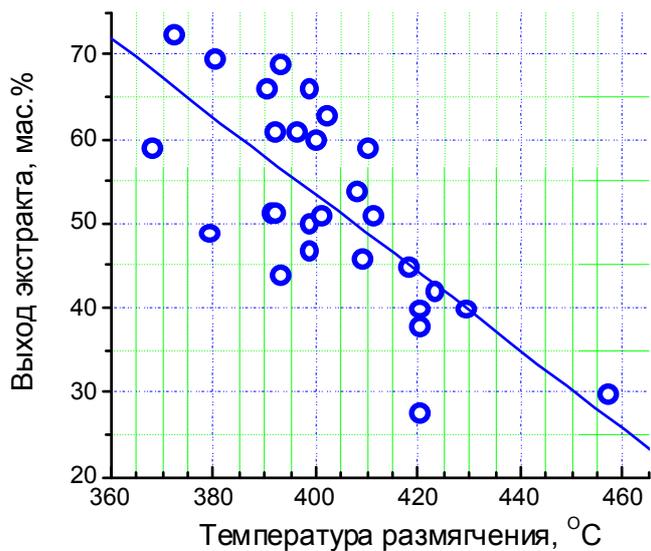


Рисунок 1.4 - Выход экстрактов при терморастворении в метилнафталине различных каменных углей в зависимости от их температуры размягчения [84]

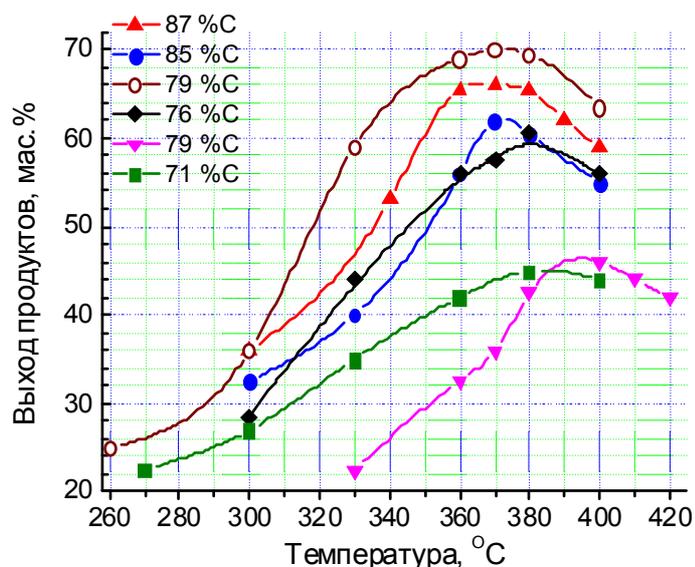


Рисунок 1.5 - Выход продуктов при терморастворении в метилнафталине углей различной степени углефикации в зависимости от температуры реакции [84].

В США целенаправленные работы по получению пековых продуктов методом терморастворения углей проводятся в университетах Западной Вирджинии и Кентукки [86-87]. В качестве основного сырья служат суббитуминозные и битуминозные каменные угли. Технология, разработанная в университете штата Западная Вирджиния и запатентованная фирмой Quantex Research Corp., включает экстракцию углей при температуре 400-425 °C при давлении 1,4 МПа. Степень конверсии угля в жидкие и пековые продукты достигала 90%. Угольный пек, полученный по данному методу, несмотря на температуру размягчения, близкую к каменноугольному пеку, имел низкий коксовый остаток 50,2% [88]. Образцы анодов на его основе демонстрировали высокую усадку и повышенное выделение летучих веществ при обжиге. Авторами была показана возможность использования этого пека в качестве добавки к традиционному каменноугольному для расширения сырьевого рынка связующего пека. Рекомендованное количество экстрактивного пека – 50% по массе в смеси с каменноугольным [89].

По данным, полученным в университете Кентукки, степень превращения каменных углей с близкими показателями по выходу летучих веществ,

элементному составу в среде антраценового масла при 400 °С составляла от 76,1% до 83,5% при выходе пека от 24,5 % до 34,4% в расчете на углемасляную пасту [87].

Полученные пековые продукты, независимо от состава угля, содержали не более 0,3 % зольных веществ, 3,1-3,5% кислорода, 1,8-2,0 % азота, 0,5-0,9% серы. Температура размягчения составляла от 240 до 270 °С, выход летучих веществ - от 36 до 42%.

По результатам материального баланса отмечено, что процесс не замыкался по растворителю (таблица 1.3), его расход достигал 24 %. По-видимому, при фракционной разгонке он частично удерживался нелетучим пековым продуктом, либо в ходе реакции превращался в пековые вещества. Об этом свидетельствует тот факт, что количество полученного пекового продукта превышало количество загружаемой в автоклав органической массы угля. Ранее [90] химическое связывание растворителя (фенантрена) с продуктами терморастворения угля было доказано методом изотопной метки. Таким образом, для осуществления процесса с рециркулирующим растворителем требуется введение его дополнительного количества.

Таблица 1.3 - Показатели терморастворения каменных углей США в антраценовом масле. Соотношение уголь:масло = 1:2, температура 400 °С, давление 1,3 МПа, продолжительность реакции 1 час [87]

| Показатели                   | Pittsburgh | Eastern<br>Kentucky | West<br>Virginia | Western<br>Kentucky |
|------------------------------|------------|---------------------|------------------|---------------------|
| Характеристики угля, масс. % |            |                     |                  |                     |
| A <sup>d</sup>               | 8,1        | 8,9                 | 25,8             | 19,7                |
| V <sup>daf</sup>             | 38,5       | 36,1                | 28,1             | 33,3                |
| C <sup>daf</sup>             | 83,9       | 83,8                | 84,3             | 78,0                |
| H <sup>daf</sup>             | 5,0        | 5,8                 | 6,1              | 5,2                 |
| S <sup>daf</sup>             | 2,7        | 0,9                 | 0,9              | 5,0                 |
| Конверсия угля, %            | 83,5       | 77,1                | 76,1             | 77,2                |

|                                    |      |      |      |      |
|------------------------------------|------|------|------|------|
| Выход продуктов, масс. % на пасту: |      |      |      |      |
| газа                               | 0,5  | 0,5  | 0,4  | 0,4  |
| дистиллята (растворителя)          | 56,5 | 59,3 | 63,6 | 60,4 |
| пека                               | 34,4 | 29,8 | 24,5 | 30,2 |
| Температура размягчения пека, °С   | 240  | 252  | 239  | 270  |
| Расход растворителя, масс. %       | 17,9 | 14,5 | 13,5 | 16,7 |
| Массовый баланс в целом, %         | 94,2 | 94,9 | 93,0 | 93,1 |

Дополнительные исследования пека, полученного экстракцией углей по методу университета Кентукки [91], показали, что можно получить кокс с обширными анизотропными доменами при медленном коксовании и мелкую мозаичную структуру при быстром коксовании [92].

Ряд авторов [93, 94, 95] в качестве растворителя использовали смесь дисульфида углерода с N-метил-2-пирролидоном в соотношении 1:1. Выход экстракта из среднеметаморфизованного битуминозного угля достигал 74% в расчете на ОМУ. В работе [96] изучали процесс терморастворения суббитуминозного угля Shenfu (Китай) в различных растворителях на основе 1-метилнафталина при разных температурах. Результаты показали, что выход растворимых веществ увеличивался, с повышением температуры экстракции, от 300 до 360 °С. При применении индивидуального 1-метилнафталина в качестве растворителя выход экстракта при 360 °С в течение 60 минут составлял 56%. Сырая метилнафталиновая нефтяная фракция проявляла более высокую экстракционную способность (66%), чем индивидуальный 1-метилнафталин. Повышение температуры более 360 °С приводило к значительному снижению выхода экстракта. Добавление к 1-метилнафталину N-метилпирролидона или метанола приводило к увеличению выхода экстракта, в присутствии 20 % N-метилпирролидона выход достигал 75%.

Из приведенного анализа следует, что при ожижении угля эффективный растворитель и компоненты растворителя должны обладать рядом свойств, такими как способностью сольватировать фрагменты угля, промежуточные реакционноспособные частицы и продукты реакции, отдавать и переносить водород, инициировать деструкцию. Кроме этого, растворитель выполняет важную функцию среды, в которой диспергируются реагенты, растворяются конденсированные и газообразные вещества, осуществляется их транспорт и реагирование. В силу этого он должен иметь, с одной стороны, достаточно высокую вязкость, чтобы обеспечить агрегатную устойчивость угольной пасты и равномерное распределение различных твердых частиц угля в реакционном объеме. С другой стороны, высокая вязкость может вызывать трудности при подаче углемасляной пасты, а также замедлять физическую диффузию растворенных веществ в реакционной среде.

### **Сверхкритическая экстракция**

В работах Мартина и Бартла [97] был предложен новый способ получения жидких веществ из угля путем экстракции в легкокипящих растворителях при температуре и давлении выше критических. В качестве сверхкритических растворителей используются бензол, толуол, алифатические спирты, простые и сложные эфиры, имеющие низкие критические параметры по температуре и давлению. Наибольшую эффективность проявлял тетралин (более 95%). Однако, в сверхкритическое состояние он переходит при сравнительно высокой температуре (447,15 °С и давлении (3,3 МПа), и его активность, по-видимому, скорее связана с Н-донорными свойствами [98]. В среде типичных сверхкритических растворителей глубина превращения углей относительно невелика. Так, по данным [99], в сверхкритическом толуоле выход экстракта составлял всего 15%. При введении в сверхкритический газ небольших добавок тетралина он возрастал до 60-65%. Схожий результат при добавлении тетралина к толуолу получен и другими исследователями [100]. При 490 °С и 10 МПа выход жидких веществ составлял 33% в расчете на ОМУ. Продукты содержали 7%

насыщенных и 13% ароматических углеводородов, 16 % смол и 64% асфальтенов. Имеются сведения [101], что добавление щелочи к апротонным растворителям также повышает до 90% выход угольных экстрактов, являющихся источником получения графитизируемого кокса.

Согласно [102], экстракты угля характеризуются высоким содержанием алифатических соединений и кислородсодержащих групп. Продукты карбонизации экстрактов имеют тонкую мозаичную текстуру и высокую реакционную способность.

#### ***1.2.4 Получение пеков на основе продуктов газификации угля***

Газификация угля применяется для наиболее полного превращения органической массы угля в газообразные продукты. Газификации чаще подвергают молодые угли от бурых до слабоспекающихся каменных. В качестве газифицирующих агентов используют воздух, кислород, водяной пар. Продуктами процесса являются генераторный газ, синтез-газ, метан, водород. Использование полученных газов ведется в энергетическом направлении либо с целью дальнейшего синтеза аммиака, метанола, синтеза Фишера-Тропша. [43]. В некоторых случаях, в числе побочного продукта газификации образуется смола или масло, которое может быть использовано для получения связующего пека.

Исследователями из ЮАР [103] было показано, что среднетемпературный пек, полученный из смолы газификации угля, после дополнительной экстрактивной очистки от остаточного бора, может быть пригоден для производства графитовых изделий для атомных реакторов.

Имеется опыт прямого вовлечения тяжелой смолы газификации углей в производство угольных электродов на алюминиевом заводе [104]. При этом особо отмечается низкая аллергенность пека, полученного высокотемпературной перегонкой под вакуумом смолы газификации.

### *1.2.5 Получение пеков на основе продуктов гидрогенизации углей*

При переработке угля в растворителях в присутствии катализаторов и водорода под давлением достигается наиболее высокая степень деструкции органической массы в легкие и средние дистиллятные фракции. Во многих странах подготовлены каталитические гидрогенизационные технологии, предназначенные для производства автомобильных топлив [105, 106]. В России базовая технология гидрогенизации бурого и низкометаморфизованного каменного угля разработана в Институте горючих ископаемых [60, 72]. Образующиеся при этом высококипящие фракции, в отличие от фракций процесса терморастворения, содержат меньше кислорода, серы и азота, повышенное количество частично гидрированных полициклических ароматических углеводородов, обладающих мезогенными свойствами. Исследования показали [107, 74], что переработка шламовых остатков гидрогенизации, в которых удерживается определенная часть высококипящих и нелетучих продуктов, дает возможность дополнительно получать качественный мезофазный пек.

За рубежом значительный технологический прогресс в развитии процесса гидрогенизации достигнут в Китае, где в 2008 году угольная компания Shenhua запустила в промышленную эксплуатацию завод по прямой гидрогенизации угля [106]. В сутки завод производит 24 тыс. баррелей моторного топлива, в основном, дизельного. Тяжелый остаток ожижения углей представляет серьезную проблему для переработки. Имеется несколько предложений по его использованию, например, [108] предлагается отделять органическую часть экстракцией в бензоле или тетралине, при этом минеральные включения будут концентрироваться в нерастворимой части, а полученный экстракт направлять на гидрокрекинг.

Обработка пекового остатка гидрогенизации угля толуолом в условиях сверхкритической экстракции [109] позволяет более эффективно использовать остаток гидрогенизации. В работе [110] изучена возможность получения кокса из остатка гидрогенизации, производимого на заводе Shenhua, путем экстракции

толуолом и пиридином. По данным хромато-масс-спектрометрии, в составе полученного толуольного экстракта присутствовали ПАУ преимущественно с 2-4 ароматическими кольцами, 13,2 % ароматических молекул содержали нафтендовые кольца, алканы практически отсутствовали. Пиридиновый экстракт отличался более высоким содержанием конденсированных углеводородов (в т.ч. с 5-6 ароматическими кольцами) и содержал меньше нафтендов. При испытании коксующих свойств установлено, что толуольный экстракт, при термообработке образовывал мезофазу, из которой при высокой температуре получался игольчатый кокс с регулярной структурой с высокими индексами анизотропии. Кокс, полученный в тех же условиях из пиридинового экстракта, отличался мелкой мозаичной структурой.

Таким образом, остаток гидрогенизации угля потенциально может служить источником сырья для производства пека и игольчатого кокса, при этом методы обработки остатка близки к методам терморастворения углей.

### **1.3 Заключение по литературному обзору и постановка задачи**

Анализ литературы показал, что в настоящее время в России имеется дефицит каменноугольного пека. С одной стороны, это обусловлено снижением объёма производства и переработки каменноугольной смолы на коксохимических предприятиях, с другой уменьшением ресурсов коксующихся углей и необходимости привлечения в процесс других марок углей, что неизбежно приводит к снижению качества каменноугольной смолы и как следствие качества пека-связующего.

Исходя из необходимости изыскания дополнительных источников сырья для получения связующих веществ, способных заменить каменноугольный пек, получаемый традиционным способом, а также с точки зрения квалифицированного использования углей, большой интерес представляют процессы переработки углей в жидкие вещества.

На основании теоретических изысканий выявлено, что наиболее перспективными технологиями для получения пековых продуктов из угля без стадии высокотемпературного коксования являются процессы термического растворения и экстракции, а также процесс гидрогенизации угольного сырья. Оба типа реакции базируются на превращении высокомолекулярных веществ ОМУ под действием факторов, вызывающих их разрушение (температура, давление, действие растворителей, водорода, катализаторов) с образованием веществ и более низкой молекулярной массой.

При сравнении существующих технологий за основу технологии переработки углей в угольный пек без применения высокотемпературного коксования угля был принят процесс термического растворения углей. Выбор данной технологии связан, прежде всего, с простотой его технологического оформления, отсутствием необходимости использовать дорогостоящие катализаторы и водород, применение которого может представлять большую опасность при нарушении условий эксплуатации.

Перед проведением экспериментов по получению пековых продуктов термическим растворением углей был проведен выбор сырья и материалов на основе литературных данных, обеспечивающих, наибольшую эффективность процесса.

Исходя из изложенного, в работе планируется использовать угли низкой и средней степени метаморфизма, в качестве растворителя использовать антраценовую фракцию каменноугольной смолы и тяжелую смолу полукоксования каменного угля.

## ГЛАВА 2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Технический анализ углей

Технический анализ углей проводили стандартными методами, нормирующими классификационные параметры по ГОСТ 25543:

- выход летучих веществ - ГОСТ 6382;
- зольность - ГОСТ 11022;
- содержание углерода и водорода – ГОСТ 2404.

### 2.2 Измерение гранулометрического состава углей

Измерение гранулометрического состава измельченного угля проводили на анализаторе распределения размеров частиц (модель HORIBALA-300). Методика измерения размеров частиц включала предварительное приготовление водной суспензии угля с добавкой 10% спирта. Полученную суспензию выдерживали в течение 24 часов, после чего проводили измерение.

При измерении размера частиц проводили опыты по дополнительному диспергированию угля ультразвуком (энергия и частота ультразвука 15 Вт и 28 кГц) в течение 1 и 4 мин.

### 2.3 Технический анализ угольных экстрактов и экстрактивных пеков

Оценка качества опытных образцов пековых продуктов проводилась по показателям, нормирующим характеристики связующего каменноугольного происхождения (ГОСТ 10200) (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Перечень показателей качества получаемых угольных экстрактов и экстрактивных пеков

| Наименование показателя   | Нормативный документ на метод измерения |
|---|---|
| Температура размягчения (Тр) по методу «кольцо и стержень»), °С           | ГОСТ 9950                               |
| Температура размягчения (Тр) по методу «кольцо и шар»), °С                | ГОСТ 9950                               |
| Температура размягчения (Тр <sub>мет</sub> ) по методу Меттлера, °С       | ISO 5940                                |
| Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %    | ГОСТ 7847                               |
| Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), % | ГОСТ 10200, п. 4.4                      |
| Зольность, %  | ГОСТ 7846                               |
| Выход летучих веществ, %  | ГОСТ 9951                               |
| Массовая доля серы, %   | ГОСТ 8606                               |
| Коксовый остаток, %   | ISO 6998                                |

Дополнительно определялись численные значения таких показателей фракционного состава пекового продукта, как массовая доля веществ, растворимых в хинолине, но нерастворимых в толуоле ( $\alpha_2$ -фракция) (рассчитывалась как разность фракций  $\alpha$  и  $\alpha_1$ ) и сумма фракций  $\gamma$ + $\beta$  (рассчитывалась как разность 100%-  $\alpha$ ).

## 2.4 Элементный анализ

Содержание углерода, водорода, азота, серы на анализаторе Flash 1112EA для навесок  $1,5 \pm 0,1$  мг. Перед измерениями проводилась предварительная калибровка прибора по стандартным веществам (сульфаниламид и 2,5-бис(5-трет-бутил-2-бензо-оксазол-2-ил) тиофен). Погрешности определения находились в

интервале 0,33 - 1,35%. Содержание макроэлементов (кальция, кремния, железа, других металлов) определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре VRA-20 с использованием рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом. Среднеквадратичная погрешность определения 10-15 отн.%.

## 2.5 Высокоэффективная жидкостная хроматография

Содержание полиароматических углеводородов (ПАУ) определяли в толуол растворимой части угольного пека на жидкостном хроматографе Shimadzu LC20. Для приготовления пробы берут навеску пека 0,1 г, приливают 50 мл толуола и кипятят с обратным холодильником 30 минут. Содержимое колбы фильтруют через бумажный фильтр, фильтрат собирают в мерную колбу на 100 мл. Осадок на фильтре промывают малыми порциями горячего толуола. Содержимое колбы доводят толуолом до метки, перемешивают, отбирают аликвотную часть 1 мл, упаривают до сухого остатка в сушильном шкафу при 40<sup>0</sup>С. Сухой остаток переводят ацетонитрилом в колбу на 20 мл. Условия хроматографирования: объем инжектора 20 мкл, скорость потока 1 мл/мин, смесь ацетонитрил-вода (градиент концентраций низкого давления), колонка длиной 150 мм, диаметром 4,6 мм, обращеннофазный сорбент C18, диодно-матричный детектор. Калибровка детектора проводится по стандартным растворам ПАУ. Обработку полученных хроматограмм и расчет содержания проводили с помощью программного обеспечения, поставленного производителем хроматографа. Погрешность определения по описанному методу составила  $\pm 4\%$ .

В состав определяемых ПАУ входили следующие вещества:

нафталин, аценафтилен, аценафтен, флуорен, фенантрен, антрацен, флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз[в]флуорантен, бенз[к]флуорантен, бенз[а]пирен, дибенз[а,h]антрацен, бенз[g,h,i]перилен, индено(1,2,3-с,d)пирен.

## 2.6 ИК-Фурье спектроскопия

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Vector 22» фирмы «Bruker» в области  $4000-400\text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде тонкого слоя вещества между пластинами из KBr, а также в виде таблеток из KBr с запрессованными тонкодисперсным частицами исследуемого вещества. Для обработки спектров использовали программу OPUS-3, версия 2.2.

## 2.7 ЯМР спектроскопия

Навески пеков по 1 г экстрагировали 100  $\text{дм}^3$  толуола в течение 1 часа. Затем полученный раствор фильтровали через двойной бумажный фильтр и сушили в роторном испарителе, а затем под вакуумом в течение 1 часа. Полнота удаления толуола контролировалась по интенсивности пиков толуола на спектрах ПМР.

Экстрагированный и высушенный остаток растворяли в хлороформе-d и производили запись спектров ЯМР на Фурье-спектрометре AvanceIII (Bruker, Германия) с частотой протонного резонанса 600 МГц с накоплением 8 сигналов за период 3,6 с и частотой оцифровки 0,14 Гц. Релаксационная задержка между сканированиями – 5 с.

## 2.8 Термогравитометрический анализ

Термогравитометрический анализ образцов проводили на приборе «TGA/DSC Mettler Toledo». Навеску исследуемого образца 20 мг нагревали до  $1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , скорость подачи аргона  $120\text{ см}^3/\text{мин}$ .

## 2.9 Рентгеновский дифракционный анализ

Рентгенодифракционный анализ образцов углей, пековых продуктов и полукоксов проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в  $\text{CuK}\alpha$  излучении. Препараты для съемки готовили набивкой измельченных

образцов в кюветы диаметром 25 мм. Дифрактограммы снимали со скоростью 1 градус в минуту, шаг 0,02 градуса в диапазоне углов 5-70. Идентификацию фазового состава осуществляли в программе ИПС ФИ.

### 2.10 Хромато-масс-спектрометрический анализ

Компонентный состав, образующихся при дистилляции обеззоленных экстрактов, исследовали методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent Technologies 7890 с масс-спектрометрическим детектором Agilent Technologies 5975 С. Использовали 30 м кварцевую колонку HP-5ms (сополимер 5%-дифенил-95%-диметилсилоксана) с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25  $\mu\text{m}$ . Газ-носитель – гелий с постоянным потоком 1  $\text{cm}^3/\text{мин}$ .

Для приготовления образцов отбирали 20 мкл жидких продуктов, растворяли в 0,6  $\text{cm}^3$  толуола в ультразвуковой ванне ГАЛС и подвергали хроматографированию. В хроматограф вводили 1 мкл толуольного раствора продуктов. Для регистрации хромато-масс-спектрограмм использованы условия, рекомендованные Комитетом аналитических методов с использованием капиллярной газовой хроматографии на неполярных стационарных фазах: температура колонки: 50 $^{\circ}\text{C}$  (2 мин) - 50-240 $^{\circ}\text{C}$  (4 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) – 240-280 $^{\circ}\text{C}$  (20 $^{\circ}/\text{мин}$ ) – 280 $^{\circ}\text{C}$  (5 минут). Температура испарителя 280 $^{\circ}\text{C}$ . Температура интерфейса между хроматографом и масс-селективным детектором составляла 280 $^{\circ}\text{C}$ . Масс-спектры регистрировались при ионизации электронным ударом с энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

Идентификация продуктов проводилась по полным масс-спектрам, которые имелись в банке данных NIST 08 и Wiley 07, отмечая процент сходимости экспериментального масс-спектра с эталоном. При совпадении масс-спектров более 90% идентификацию можно считать однозначной, при более низком проценте совпадения этих величин идентификация предположительная.

## 2.11 Анализ оптической текстуры

Обожженную коксо-пековую композицию анализировали на оптическом микроскопе. Образец вакуумировали в цилиндрической форме диаметром 30 мм и заливали эпоксидной смолой. После отверждения смолы выполняли шлифовку и полировку на станке Forcipol 2V с использованием шлифовальных кругов и бархатной бумаги. Шлифовку проводили на карбидкремниевых шлифовальных кругах с зернистостью 180 и 800, прилагаемое усилие составляло 5 Н на образец, скорость вращения 50 об/мин при постоянной подаче воды в течение 5-15 минут. Полирование проводили на бархатной бумаге с добавлением алмазной пасты с размером частиц 6 микрон и 1 микрон при непрерывном смачивании алмазной жидкостью Diarat Diamond Lubricant, производство Metcon. Время полировки на каждом этапе составляло 10 мин, скорость вращения 50 об/мин при усилении 10 Н.

Анализ оптической текстуры проводили на металлографическом микроскопе AxioObserver Am1 с инвертированным отраженным светом и поляризирующим модулем. Микроскоп оборудован цифровой фотокамерой CarlZeiss AxioCam и подключен к компьютеру. Для получения изображений использовали увеличение  $\times 100$ .

## 2.12 Методика проведения испытаний коксо-пековой композиции

Для проведения испытаний из металлической гильзы с обожженной коксо-пековой композицией (приготовление и обжиг коксо-пековой композиции приведено в разделе 5.1) полым алмазным сверлом высверливали керн диаметром  $50 \pm 5$  мм, длиной  $250 \pm 10$  мм. Часть обожженной массы из нижней части металлической гильзы отбрасывали. Полученный керн распиливали на отдельные образцы. На образцах после механической обработки определяли кажущуюся плотность, механическую прочность на сжатие, удельное электросопротивление (УЭС), газопроницаемость и реакционную способность в токе  $\text{CO}_2$  и воздухе. Общая схема испытаний представлена на рисунке 2.1.

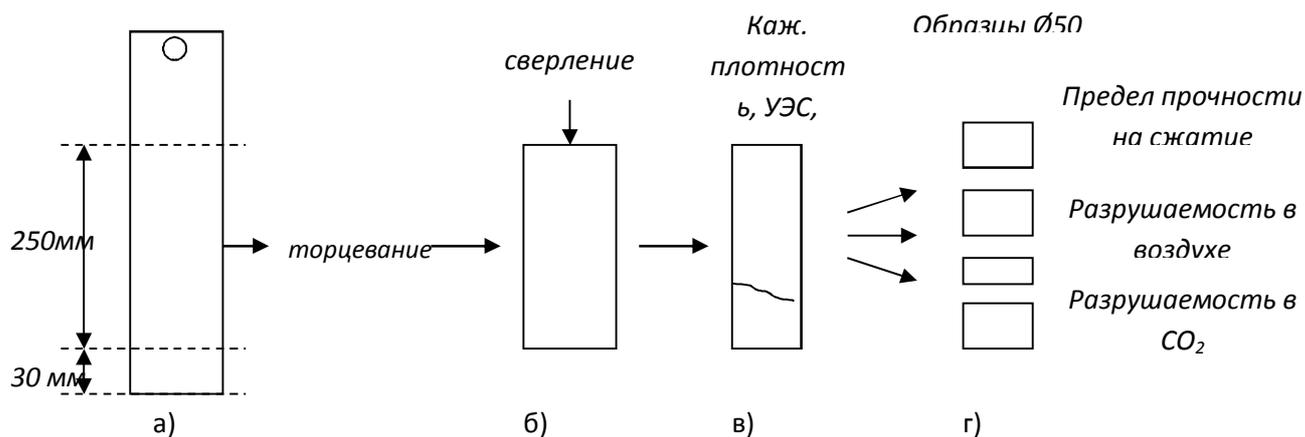


Рисунок 2.1 - Схема подготовки обожженных образцов анодной массы для испытаний: а) металлическая гильза с обожженной коксопековой композицией; б) отторцованная часть металлической гильзы; в) ядро обожженной коксопековой композиции; г) образцы коксопековой композиции, подготовленные для испытаний

Из остатка испытаний на механическую прочность готовили пробы для определения зольности, действительной плотности.

Показатели качества определялись в соответствии со стандартными методами испытаний, применяемыми при производстве анодов алюминиевых электролизеров, таблица 2.2. Общую пористость обожженной коксопековой композиции рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{общ}} = (\rho_{\text{действ}} - \rho_{\text{каж}}) / \rho_{\text{действ}} \quad (2.1)$$

где  $P_{\text{общ}}$  – пористость общая, %;

$\rho_{\text{действ}}$  – действительная плотность, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2.2 – Перечень показателей качества получаемых пековых продуктов.

| Наименование показателя               | Метод измерения |
|---------------------------------------|-----------------|
| Удельное электросопротивление, мкОм*м | ГОСТ 23776      |

|   |             |
|---|-------------|
| Предел прочности на сжатие, МПа             | ГОСТ 23775  |
| Разрушаемость в воздухе, %                  | ISO 12989-1 |
| Разрушаемость в CO <sub>2</sub> , %         | ISO 12988-1 |
| Зольность, %                                | ГОСТ 22692  |
| Плотность действительная, г/см <sup>3</sup> | ISO 21687   |
| Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>      | ISO 12985-1 |
| Пористость общая, %                         | расчет      |

## **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОРАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ**

### **3.1 Методика проведения экспериментов по терморастворению угля**

Общая схема получения связующих угольных пеков, представленная на рисунке 3.1, включала подготовку угля, смешение угля с растворителем, терморастворение, отделение зольной и нерастворившейся части угля от экстракта; дистилляцию обеззоленного экстракта с получением экстрактивного пека, окисление экстрактивного пека воздухом.

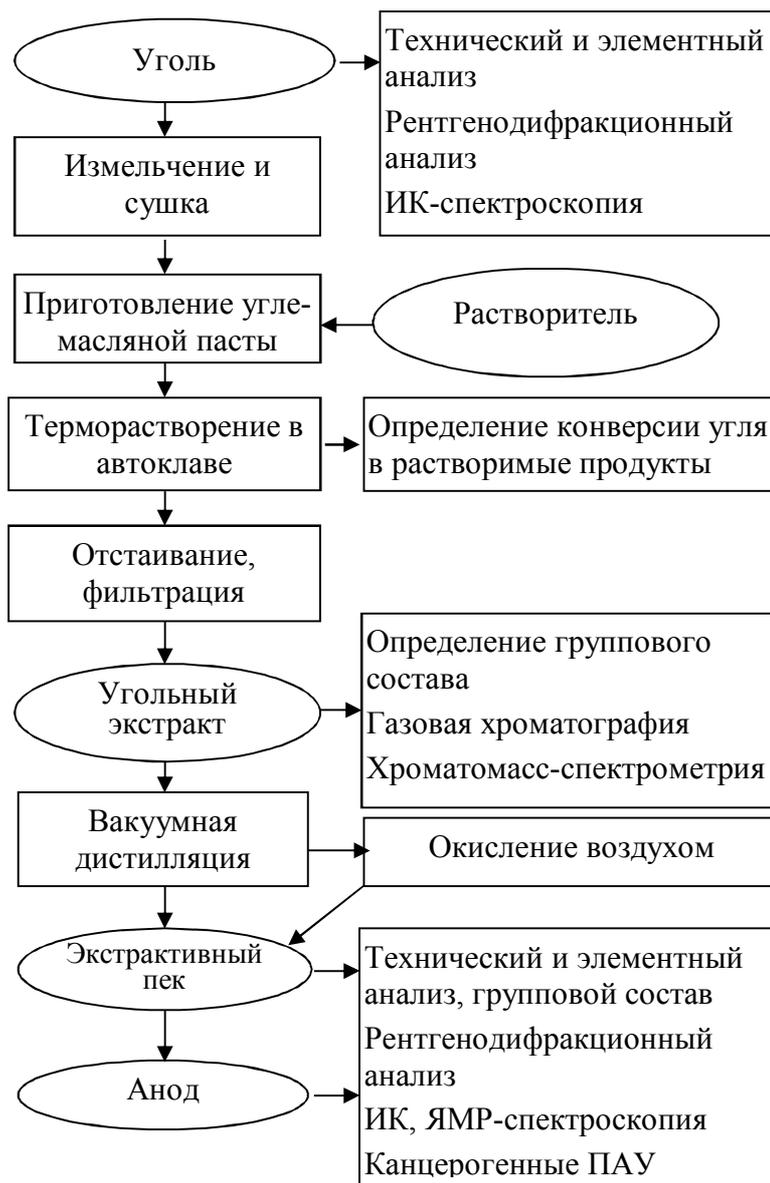


Рисунок 3.1 – Схема проведения исследований по получению и анализу экстрактивного пека

### 3.2 Подготовка угля для процесса терморастворения

Подготовка угля для проведения экспериментов состояла из ряда последовательных стадий:

- измельчение в несколько стадий с ситовым фракционированием и определением распределения частиц по размерам;
- сушки в вакуумном сушильном шкафу до остаточного содержания влаги менее 1,0-1,5%.

Измельчение угля осуществляли в щековой дробилке «Pulverisette 1», последующее измельчение до частиц класса меньше 1,0 мм проводили в дисковой мельнице «Pulverisette 13» (Fritsch, Германия). Измельченный уголь подвергали мокрому рассеvu на просеивающей машине Analysette 3 (Fritsch, Германия) с комплектом сит  $d=200$  мм,  $h=50$  мм. Измельченный уголь перед проведением аналитических определений и технологических исследований высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 80 мм. рт. ст. до содержания остаточной влаги не более 1,0-1,5 масс. %.

### 3.3 Экспериментальные установки по терморастворению угля

Для проведения реакции терморастворения углей использовали экспериментальные установки, оборудованные реакторами-автоклавами объемом  $80\text{ см}^3$  и  $2\text{ дм}^3$ . Реактора-автоклавы изготовлены из нержавеющей стали с рабочими параметрами эксплуатации в процессах переработки углей при давлении до 20 МПа и температуре до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и оборудованы устройствами для перемешивания.

Установка с малыми автоклавами включала блок, представляющий собой цилиндрическую песочную баню, в которую помещали одновременно пять автоклавов объемом  $80\text{ см}^3$  каждый. Песочную баню с автоклавами помещали в двухсекционную электрическую печь для нагрева. Хвостовик песочной бани подключали к редуктору, обеспечивающему вращение бани вместе с автоклавами со скоростью 90 об/мин. Схема автоклавного блока показана на рисунке 3.2.

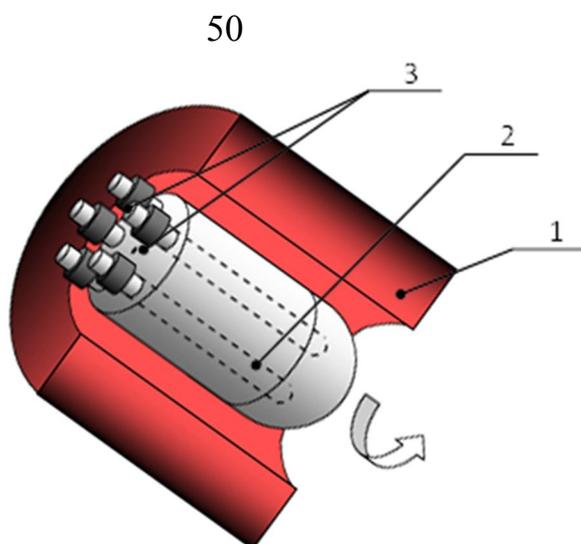


Рисунок 3.2 -Схема автоклавного блока

1 – печь; 2 – вращающаяся песочная баня; 3 – автоклавы (80 см<sup>3</sup>)

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В каждый автоклав загружали по 4 г сухого угля (фракция 0,5-0,25 мм) и 10 г растворителя. Автоклавы герметизировали и продували азотом для удаления воздуха. После проверки на герметичность при давлении азота 6 МПа их вставляли в песочную баню, включали вращение и нагрев печи со скоростью нагрева 6-9°/мин. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью потенциометра КСП-4. Отклонение от заданного температурного режима в ходе реакции не превышало  $\pm 3^{\circ}\text{C}$ . После окончания опыта нагрев отключали, автоклавы при непрерывном вращении охлаждали со скоростью 10-15°/мин. Данная установка позволяла определять показатели терморастворения одновременно для пяти угольных образцов в строго идентичных условиях.

Конверсию органической массы угля (ОМУ) определяли по изменению зольности исходного угля и остатка, нерастворимого в хинолине.

На первом этапе проводили экстракцию навески ~10-12 г зольного экстракта в толуоле в аппарате Сокслета. Экстракцию вели до полного обесцвечивания толуола в насадке. По окончании экстракции бумажный патрон с остатком высушивали сначала на воздухе, затем в вакуумном сушильном шкафу при температуре 85°С до постоянного веса.

Навеску ~0,6-0,7 г остатка, нерастворимого в толуоле, помещали в сухую предварительно взвешенную пробирку, добавляли 25 мл хинолина. Далее последовательность операций согласно стандартной методике ГОСТ 10200, п. 4.1.1.

Конверсию органической массы угля (ОМУ) определяли по формуле:

$$\text{Конверсия} = \frac{1 - A_0^d / A_2}{1 - A_0^d / 100} 100 \% \quad (3.1)$$

где  $A_0^d$  – зольность исходного угля в пересчете на сухое состояние, %;

$A_2$  – зольность хинолиннерастворимого остатка, %.

Зольность хинолиннерастворимого остатка ( $A_2$ ) определяли по формуле:

$$A_2 = \frac{m_1 A_1}{m_2} \quad (3.2)$$

где:  $m_1$  – навеска толуолнерастворимого остатка, г;

$m_2$  – навеска хинолиннерастворимого остатка, г;

$A_1$  – зольность толуолнерастворимого остатка, %.

Абсолютная погрешность результата определения величины конверсии в 3-5 параллельных опытах не превышала  $\pm 1,5\%$ .

Газообразные продукты из автоклава отбирали в газометр для определения объема. Состав газов анализировали на хроматографе ЛХМ-80, разделение проводили на колонке заполненной активированным углем (СКТ) при температуре 20°C, либо на колонке заполненной сорбентом Porapak T при температуре 70°C. Анализ газов осуществляли с использованием ДТП (ток детектора составлял 120 мА, температура 100°C) в качестве газа носителя использовался He, скорость газа носителя – 1,7 см<sup>3</sup>/с. Абсолютная погрешность определения выхода газов не превышала  $\pm 1,5\%$ , состава газов  $\pm 0,5\%$ .

Эксперименты по терморастворению углей проводили в мягких условиях по температуре (не выше 400 °С) и давлению (не выше 3 МПа) без применения водорода. Контроль и регулирование температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, помещенной в карман для термопары, и

потенциометра. За начало реакции принимали момент достижения заданной температуры.

### Укрупненная экспериментальная установка

Для получения укрупненных партий угольного пека использовали экспериментальную установку с автоклавом объемом 2 дм<sup>3</sup>, оборудованным механической мешалкой для перемешивания реакционной массы в ходе реакции, и дополнительными вспомогательными узлами. Технологическая схема установки с автоклавом показана на рисунке 3.3.

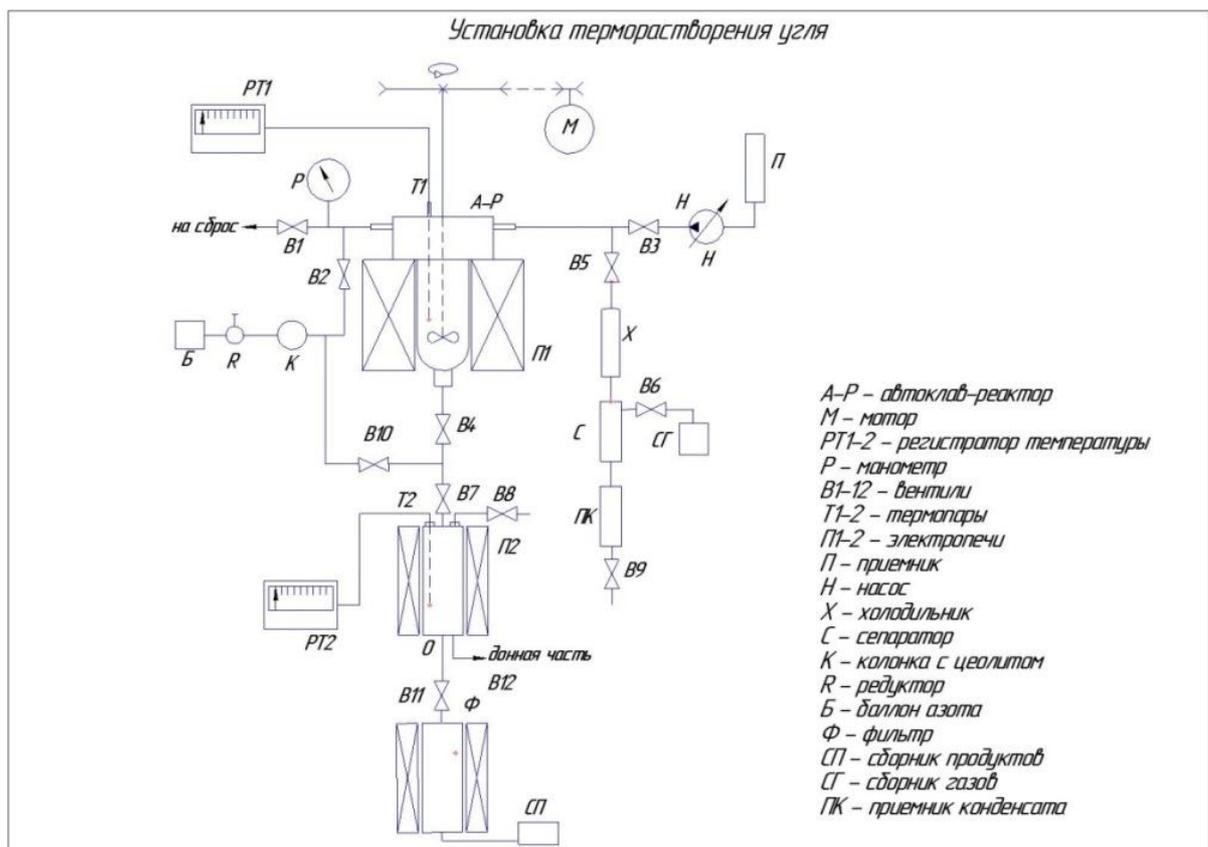


Рисунок 3.3 – Общая технологическая схема лабораторной установки для получения укрупненных партий угольного пека

Установка оборудована узлом подготовки и подачи газа в реакционный объем. Скорость нагрева регулируется с помощью микропроцессорного программируемого измерителя-регулятора типа 2ТРМ1. Давление в реакторе измеряется с помощью манометра, подсоединенного к штуцеру в крышке

реактора. Температура внутри реактора измеряется с помощью термопары, вставленной в карман для термопары.

Паровая фаза конденсируется в холодильнике и собирается в приемнике конденсата. Газообразные продукты собираются и анализируются на хроматографе.

Емкость для подготовки смеси угля и растворителя выполнена из нержавеющей стали с перемешиваемым устройством и насосом для подачи исходного сырья в реактор. Внешний вид укрупненной установки представлен на рисунке 3.4.



Рисунок 3.4 – Внешний вид установки для получения укрупненных партий угольного пека

### 3.4 Отделение не растворившегося угля

Отделение твердых частиц от растворенных продуктов производят путем отстаивания в цилиндрической обогреваемой емкости объемом 1,5 дм<sup>3</sup> при температуре 250 °С в течение 3 часов. Жидкоподвижный зольный экстракт в горячем виде выгружают в отстойник. После отстаивания зольный экстракт

охлаждают до комнатной температуры и выгружают из отстойника путем выдавливания с помощью поршня. Нижнюю зольную часть отбрасывают.

При содержании зольных веществ в отстоявшемся экстракте более 0,5% дополнительно производят его фильтрование через трехслойный фильтр из металлической сетки и одного слоя стекловолоконного фильтра (GF/A, d=55 мм, Whatman). В верхнем слое сетка имеет размер ячейки 0,5 мм, во втором и третьем 70 мкм, размер ячейки стекловолоконного фильтра 1 мкм. Для увеличения скорости фильтрации над продуктом создавали азотом избыточное давление до 15 кгс/см<sup>2</sup>.

### **3.5 Выделение экстрактивного пека из обеззоленного экстракта**

Выбор технологии переработки беззольного угольного экстракта базировался на технологии выделения каменноугольного пека из каменноугольной смолы. В качестве основного выбран способ отгонки дистиллятных фракций из обеззоленного экстракта при пониженном давлении.

Вакуум-дистиллированные пеки получают путем непрерывной дистилляции либо смолы, либо среднетемпературного пека в условиях разряжения при температуре, не превышающей 350 - 380 °С, вследствие чего такие пеки практически не содержат вторичной  $\alpha_1$  – фракции. По этим причинам дисперсная фаза в таких пеках состоит преимущественно из первичной  $\alpha_1$  – фракции, количество которой зависит от свойств исходной смолы

Перегонку обеззоленного экстракта осуществляли с использованием лабораторной установки для перегонки при пониженном давлении.

Установка состоит из перегонной круглодонной или конической колбы и помещенных в нее термометра и капилляра, обеспечивающего сообщение с атмосферой. Нагрев перегонной колбы производят с использованием песчаной бани или колбонагревателя Medline E103. Для предотвращения окисления продуктов перегонки проводилась в инертной среде азота. Конденсация отходящих паров достигается с использованием обратного холодильника-

конденсатора Либиха. Остаточное давление в системе обеспечивается с использованием вакуум-насоса Vacuubrand PC 3001 Vario, подключенного через аллонж.

На основании экспериментов приняты следующие параметры вакуумной перегонки:

величина остаточного давления - 50 мм рт.Ст. (6,7 кПа);

температура вакуумной перегонки - 250 °С, соответствует температуре при атмосферном давлении 350 °С;

продолжительность выдержки при максимальной температуре – 10 мин;

среда – инертная (азот технический);

температура окислительной обработки воздухом – 200 °С;

продолжительность окислительной обработки воздухом - 1 час.

### 3.6 Характеристика исходного сырья

#### 3.6.1 Химический состав углей

Основываясь на сформулированных предварительных критериях, для проведения экспериментальных исследований на различных угольных разрезах отобраны 6 проб различных углей в количестве по 20 кг. Их перечень приведен в таблице 3.1. Выбранная серия включала рядовой бурый уголь марки 2Б, четыре образца рядовых каменных углей различной стадии метаморфизма (длиннопламенный, газовый, газовой-жирный, жирный) и образец обогащенного каменного марки Д.

Таблица 3.1 - Перечень углей, использованных для процесса терморастворения.

| Месторождение, разрез                        | Марка | Условное обозначение |
|--|-------|----------------------|
| Латынцевское месторождение, разрез Ирбейский | 2Б    | Б                    |
| Головинское месторождение, разрез            | Д     | Д <sub>1</sub>       |

|   |     |                |
|---|-----|----------------|
| Черемховоуголь                                |     |                |
| Разрез Черемховоуголь                         | Д   | Д <sub>2</sub> |
| Каа-Хемский участок, пласт Улуг-2             | 2Г  | Г              |
| Чаданский участок, пласт Чаданский            | 1ГЖ | ГЖ             |
| Шахта «Чертинская-Коксовая, Кузнецкий бассейн | Ж   | Ж              |

Для определения пригодности углей к процессу термического растворения были приготовлены аналитические пробы углей, выполнен их технический и элементный анализ. Полученные данные представлены в таблице 3.2. Образцы имели зольность от 5,2 до 21,6%, выход летучих веществ от 35,8 до 47,3%, содержание углерода от 76,3 до 89,7%. Содержание водорода составляло более 5%, в каа-хемском газовом угле оно достигало 6,2%. Большинство образцов содержали небольшое количество серы. В числе отобранных образцов были слабоспекающийся каменный уголь марки Г с толщиной пластического слоя 20 мм (Каа-Хемское месторождение) и коксующиеся каменные угли марки ГЖ (Чаданский разрез, республика Тыва) и марки Ж (шахта «Чертинская-Коксовая, Кузнецкий бассейн) с толщиной пластического слоя 21 и 30 мм, соответственно.

Таблица 3.2 – Характеристики состава углей.

| Условное обозначение угля | A <sup>d</sup> , % | V <sup>daf</sup> , % | Элементный состав, масс. % на daf, % |     |     |     |                  |
|---------------------------|--------------------|----------------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|------------------|
|                           |                    |                      | C                                    | H   | N   | S   | O <sub>dif</sub> |
| Б                         | 7,7                | 44,3                 | 73,4                                 | 5,1 | 1,1 | 0,7 | 19,7             |
| Д <sub>1</sub>            | 19,7               | 43,7                 | 76,2                                 | 5,5 | 1,4 | 0,7 | 16,2             |
| Д <sub>2</sub>            | 21,6               | 47,3                 | 76,8                                 | 5,7 | 1,3 | 1,4 | 14,8             |
| Г *                       | 10,4               | 45,2                 | 78,0                                 | 6,2 | 1,2 | 0,3 | 14,3             |
| ГЖ *                      | 5,2                | 35,8                 | 85,9                                 | 5,4 | 1,1 | 0,6 | 7,0              |

|     |      |      |      |     |     |     |     |
|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| Ж * | 25,9 | 37,5 | 86,0 | 5,8 | 2,7 | 0,5 | 5,0 |
|-----|------|------|------|-----|-----|-----|-----|

Примечание: \*толщина пластического слоя угля Г - 20 мм; ГЖ - 21 мм, Ж 28-30 мм.

### 3.6.2 Анализ молекулярного состава углей по ИК-спектрам

По данным ИК-спектров с Фурье преобразователем охарактеризованы особенности молекулярного состава органической массы углей. ИК-спектры показаны на рисунке 3.5.

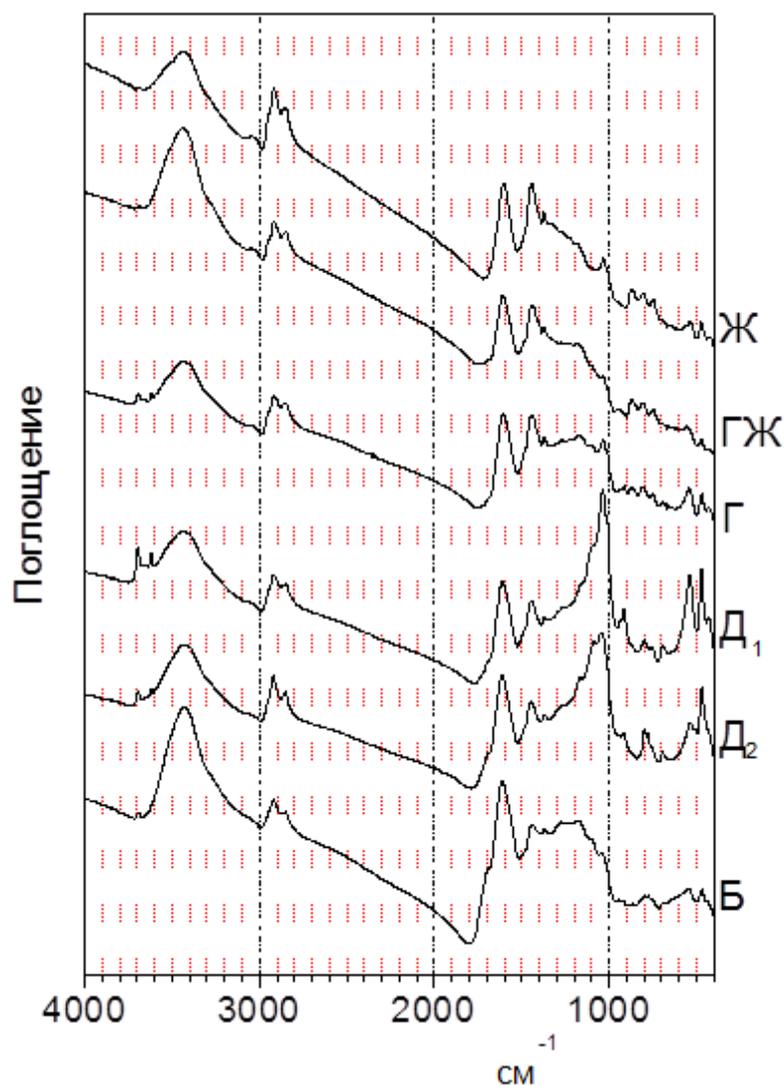


Рисунок 3.5 -ИК-спектры различных углей

В ИК-спектрах углей видны характеристичные полосы поглощения с максимумами при 2854, 2923  $\text{см}^{-1}$  и 1450 и 1376  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные, соответственно, валентными и деформационными колебаниями С-Н связей в насыщенных алифатических соединениях. Полосы при 3030  $\text{см}^{-1}$ , 1600  $\text{см}^{-1}$ , и 730-900  $\text{см}^{-1}$  указывают на присутствие ароматических структур. С ростом содержания углерода в углях наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области валентных колебаний (3030  $\text{см}^{-1}$ ) и внеплоскостных колебаний  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  ароматических связей (730-900  $\text{см}^{-1}$ ), что указывает на увеличение ароматичности в указанном ряду углей. Частота колебаний  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  связей увеличивается по мере увеличения степени замещения (или степени конденсированности) ароматических колец: полоса, обусловленная колебаниями четырех соседних  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  групп, располагается при 745-760  $\text{см}^{-1}$ , трех соседних – при 775-800  $\text{см}^{-1}$ , двух соседних – при 815-830  $\text{см}^{-1}$ , изолированной группы  $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$  – при 850-890  $\text{см}^{-1}$  [Королев, 1997]. Видно, что с увеличением содержания углерода (т.е. стадии метаморфизма) повышается степень замещенности (конденсированности) ароматических колец в углях.

Изменение интенсивности поглощения в области 1700-1750  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о постепенном уменьшении содержания соединений с карбонильными группами (кислот, сложных эфиров и лактонов) с ростом стадии углефикации углей. Высокочастотная полоса с максимумом при 3393  $\text{см}^{-1}$  относится к гидроксильным группам с сильными водородными связями. В целом, ИК-спектральные данные показывают закономерные изменения молекулярного состава со стадией метаморфизма углей, отмеченные ранее в работах [Королев, 1997].

Широкое поглощение в области 1000-1300  $\text{см}^{-1}$  может свидетельствовать о присутствии производных алифатических спиртов, фенолов и простых и сложных эфиров. Однако однозначное отнесение полос затруднено из-за присутствия силикатных и алюмосиликатных глинистых минералов с Si-O и Al-O связями, которые также поглощают в данной области спектра.

### 3.6.3 Характеристики надмолекулярной организации углей по данным рентгеновской дифракции

На дифрактограммах образцов углей наблюдались широкие асимметричные рефлексы в области  $2\Theta$  от 8 до  $35^\circ$  с максимумом при  $22-26^\circ$  и с максимумом при  $2\Theta$  около  $42^\circ$ , отражающие наличие определенной межмолекулярной и внутримолекулярной упорядоченности органической массы угля. Профиль дифракционных линий в значительной степени определялся стадией метаморфизма угля. Наиболее широкие дифракционные линии наблюдались на дифрактограмме бурого угля. При переходе к углям более высокой стадии углефикации наблюдалось постепенное сужение дифракционных рефлексов, что указывало на повышение степени упорядоченности. Рисунок 3.6 иллюстрирует эту закономерность на примере двух образцов каменных углей низкой (длиннопламенный) и средней стадии метаморфизма (жирный).

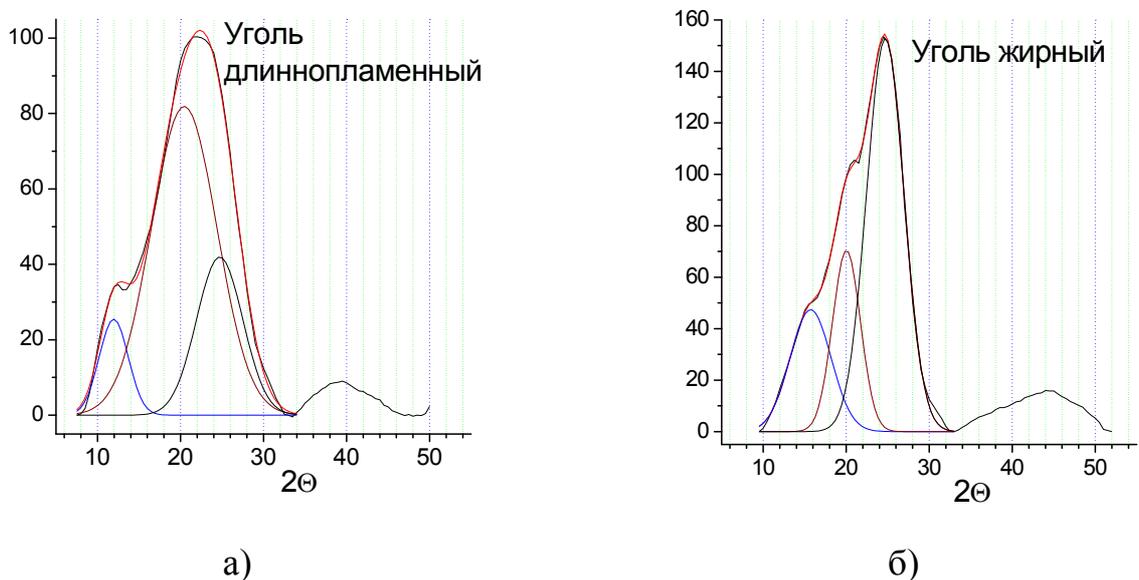


Рисунок 3.6 –Фрагменты дифрактограмм для длиннопламенного и жирного каменных углей

На дифрактограммах наблюдали широкие асимметричные рефлексы в области  $2\Theta$  от 8 до  $35^\circ$  с максимумом около  $25^\circ$  и от 34 до  $60^\circ$  с максимумом при  $2\Theta$  около  $43^\circ$ . В соответствии с литературными данными [111-114, 48] первый

дифракционный рефлекс обусловлен определенной межмолекулярной упорядоченностью углей, второй - наличием внутримолекулярного упорядочения. Широкие асимметричные рефлексы отражают гетерогенность и слабую упорядоченность пространственного структурирования молекул.

Полученный сложный асимметричный рефлекс в области  $2\Theta$  от  $8$  до  $35^\circ$  разлагали на несколько гауссовских компонент, параметры которых (положение на шкале угла отражения, высота и ширина пика) подбирали из условия минимального расхождения между общей огибающей линией и экспериментальной линией на дифрактограмме. Данный рефлекс хорошо описывался суперпозицией трех гауссиан с максимумами при  $14-15^\circ$ ,  $20-21^\circ$  и  $25-27^\circ$ . Согласно [48, 114, 115], выделенные составляющие соответствуют наличию в образцах графитоподобной фазы с максимумом  $25^\circ$ , представленной упакованными в пачки плоскими полиароматическими молекулами ( $H_a$ ), и двух  $\gamma$ -компонент, расположенных на периферии ароматических кластеров с максимумами при  $2\Theta$  около  $14-15^\circ$  и  $20-21^\circ$ . Дифракционный рефлекс с максимумом при  $2\Theta = 20-21^\circ$  (период идентичности  $5,4-5,8 \text{ \AA}$ ) приписывается обычно отражению от нафтеноароматических и ароматических углеводородных структур ( $\gamma_1$ -компонента). Малоугловой рефлекс с максимумом при  $2\Theta = 14^\circ$  с периодом идентичности  $8,5 \text{ \AA}$  возникает от парафиновых и кислородсодержащих структур ( $\gamma_2$ -компонента).

Исходя из параметров, выделенных структурных составляющих, рассчитывали содержание в углях указанных выше компонент (по величине площади под соответствующей гауссовской кривой) и характеристики их пространственного строения. Результаты расчета содержания  $H_a$ ,  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  компонент приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Состав структурных компонент в углях по данным обработки дифрактограмм

| Обозначение<br>угля | Содержание структурных компонент, % |            |            |
|---------------------|-------------------------------------|------------|------------|
|                     | $H_a$                               | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
|                     |                                     |            |            |

|    |    |    |    |
|----|----|----|----|
| Б  | 30 | 57 | 13 |
| Д  | 22 | 68 | 10 |
| Г  | 30 | 53 | 16 |
| ГР | 41 | 51 | 8  |
| Ж  | 60 | 20 | 20 |

В ряду исследованных каменных углей закономерно изменяется содержание графитоподобной компоненты  $N_a$  от 22% для угля марки Д до 60% для жирного угля. Пространственное строение низкометаморфизированных углей (бурого и каменного длиннопламенного) представлена в основном мало упорядоченными структурами, содержащими нафтен-ароматические и полиароматические молекулы. Содержание  $\gamma_1$  компоненты, состоящей из парафиновых и кислородсодержащих структур, невелико для всех углей и составляет от 8 до 20 %.

Расчет структурных параметров для трех компонент выполнен по формулам 3.3-3.6 и представлен в таблице 3.4.

Межслоевое расстояние соответствующей компоненты ( $d$ ) рассчитывали по уравнению:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.3)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (для  $CuK\alpha$  излучения  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ );  $\theta$  – положение максимума соответствующей гауссовской кривой.

Толщину пачки ( $L_c$ ) рассчитывали по уравнению:

$$L_c = \frac{0,45\lambda}{\sin B(\theta)} \quad (3.4)$$

где  $B(\theta)$  – ширина соответствующей гауссовской кривой, измеренная на половине ее высоты (далее полуширина), выраженная в градусах  $\theta$ .

Среднее количество ароматических слоев в пачке ( $M$ ) рассчитывали по уравнению:

$$M = \left( \frac{L_c}{d} \right) + 1 \quad (3.5)$$

Из анализа дифракционного рефлекса, обусловленного внутрислоевой упорядоченностью в конденсированных ароматических структурах, рассчитывали средний диаметр ароматического слоя, по уравнению:

$$L_a = \frac{0,92 \lambda}{\sin B(\theta)} \quad (3.6)$$

где  $B(\theta)$  – полуширина рефлекса (10), выраженная в градусах  $\theta$ .

Межслоевое расстояние в графитоподобной компоненте в углях составляло от 3,53 до 3,60. С увеличением степени углефикации, за исключением угля Д, наблюдался рост числа слоев графенов в пакетах от 4,4 для бурого угля до 5,1 для жирного угля. При этом диаметр слоя нерегулярным образом изменялся от 15,1 А до 23,7 А.

Для малоупорядоченных гамма-компонент не наблюдалось достаточно регулярных изменений структурных параметров в зависимости от стадии углефикации угля.

Таблица 3.4 – Параметры надмолекулярного пространственного строения углей:  $d$  – межслоевое расстояние в пачках,  $L_c$  – толщина пачки,  $M$  – среднее число слоев,  $L_a$  – диаметр графенового слоя в пачке.

| Уголь | Графитоподобная компонента, А |       |     |       | $\gamma_1$ - компонента, А |                |             | $\gamma_2$ - компонента, А |                |             |
|-------|-------------------------------|-------|-----|-------|----------------------------|----------------|-------------|----------------------------|----------------|-------------|
|       | $d_{002}$                     | $L_c$ | $M$ | $L_a$ | $d\gamma_1$                | $L_c-\gamma_1$ | $M\gamma_1$ | $d\gamma_2$                | $L_c-\gamma_2$ | $M\gamma_2$ |
| Б     | 3,53                          | 14,5  | 4,4 | 15,9  | 5,46                       | 10,2           | 3,0         | 8,11                       | 18,6           | 3,3         |
| Д     | 3,53                          | 14,1  | 5,0 | 23,7  | 5,35                       | 8,5            | 2,6         | 9,25                       | 19,2           | 3,1         |
| Г     | 3,59                          | 12,5  | 4,5 | 18,6  | 5,73                       | 9,1            | 2,6         | 8,95                       | 11,4           | 2,3         |
| ГЖ    | 3,58                          | 14,0  | 4,9 | 19,1  | 5,65                       | 8,7            | 2,5         | 9,31                       | 15,1           | 2,6         |
| Ж     | 3,60                          | 14,9  | 5,1 | 15,1  | 5,54                       | 20,0           | 4,6         | 7,04                       | 13,7           | 2,9         |

В целом, по данным рентгеноструктурного анализа сделано заключение, что выбранная серия образцов углей представляла ряд метаморфизма с различным содержанием и строением структурных групп. В частности, бурый уголь и низкометаморфизованный каменный уголь представлены в основном малоупорядоченными структурами. В каменном угле марки Ж преобладает упорядоченная графитоподобная фаза, представленная упакованными в пачки полиароматическими молекулами с наибольшим числом слоев в пачках, что благоприятно для формирования пекового продукта. Аналогичные закономерности изменения характеристик надмолекулярного строения углей были отмечены ранее в работах Королева [111, 112, 113].

#### 3.7.4 Состав минеральной компоненты

По данным рентгеновской дифракции установлены основные минералы, содержащиеся в углях. Данные по составу минеральных примесей в изученных образцах углей приведены в таблице 3.5. Установлено, что кристаллическая фаза неорганической части бурого угля представлена в основном кварцем. Образцы длиннопламенного угля, помимо кварца, содержали каолин. На дифрактограммах для тувинских углей Г и ГЖ присутствовали дифракционные пики, соответствующие родохрозиту ( $MnCO_3$ ). Для кузбасского угля Ж наблюдали пики, соответствующие кварцу, доломиту и кальциту.

Таблица 3.5 – Наблюдаемые кристаллические минералы в углях по данным РФА

| Обозначение угля | Кристаллическая фаза                     |
|------------------|--|
| Б                | Кварц $SiO_2$                            |
| Д <sub>1</sub>   | Кварц $SiO_2$<br>Каолин $H_4Al_2Si_2O_9$ |
| Д <sub>2</sub>   | Кварц $SiO_2$<br>Каолин $H_4Al_2Si_2O_9$ |

|    |  |
|----|--|
| Г  | Кварц $\text{SiO}_2$<br>Каолин $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$<br>Кальцит $\text{CaCO}_3$<br>Родохрозит $\text{MnCO}_3$ |
| ГЖ | Кварц $\text{SiO}_2$<br>Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$<br>Родохрозит $\text{MnCO}_3$   |
| Ж  | Кварц $\text{SiO}_2$<br>Доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$<br>Кальцит $\text{CaCO}_3$  |

Данные химического анализа золы углей приведены в таблице 3.6. Зольные вещества содержали, в основном, соединения кремния (до 72 масс. %), алюминия (до 26 %), железа (до 21%). В буром угле и угле ГЖ обнаружено повышенное количество кальция (до 27%) и магния (до 3,4%). Соединения щелочных металлов (в основном натрия и калия) присутствуют в углях небольшом количестве (в сумме менее 3 %), Концентрации соединений серы (сульфаты) изменяется в широком интервале от 1 до 18,7% в расчете на  $\text{SO}_3$ .

Таблица 3.6–Химический состав угольной золы

| Обозначение угля | Содержание в золе, масс. % |                         |                         |              |              |                       |                      |               |                |              |              |
|------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|---------------|----------------|--------------|--------------|
|                  | $\text{SiO}_2$             | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{SO}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{SrO}$ | $\text{BaO}$ |
| Б                | 31,3                       | 7,68                    | 11,8                    | 27,1         | 3,2          | 0,12                  | 0,18                 | 17,6          | 0,59           | 0,09         | 0,09         |
| Д <sub>1</sub>   | 56,4                       | 26,2                    | 10,1                    | 2,8          | 1,4          | 0,06                  | 0,85                 | 1,0           | 0,78           | 0,05         | 0,05         |
| Д <sub>2</sub>   | 72,4                       | 12,1                    | 6,7                     | 3,3          | 1,2          | 0,05                  | 1,13                 | 2,4           | 0,48           | 0,03         | 0,04         |
| Г                | 31,2                       | 22,4                    | 20,8                    | 11,9         | 1,3          | 0,40                  | 1,20                 | 9,1           | 1,00           | 0,30         | 0,10         |
| ГЖ               | 13,1                       | 15,4                    | 21,1                    | 22,7         | 3,4          | 2,00                  | 0,77                 | 18,7          | 1,00           | 0,48         | 0,61         |

### 3.6.5 Гранулометрический состав подготовленных образцов углей для технологических исследований

Для протекания процесса терморастворения угля в среде растворителя важно обеспечить эффективный контакт молекул растворителя с фрагментами органической массы угля. Частицы ОМУ имеют тонкопористое строение, поэтому некоторая часть ее фрагментов из-за стерических ограничений может быть недоступна или трудно доступна для взаимодействия с молекулами растворителя. Для обеспечения эффективного контакта ОМУ с растворителем в процессе терморастворения уголь измельчали в мельнице до фракции с размером частиц менее 0,5 мм.

На рисунках 3.7 и 3.8 для примера приведены кривые дифференциального распределения частиц по размерам для бурого угля и газового жирного угля. Полученные данные по фракционному составу приведены в таблице 3.7. Видно, что в подготовленных пробах основная масса частиц имела размер от 150 до 350 мкм.

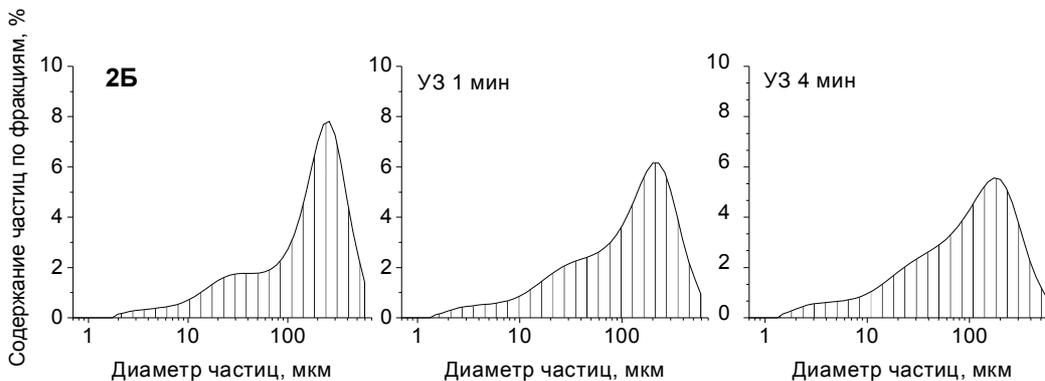


Рисунок 3.7 - Дифференциальное распределение частиц по размерам для бурого угля Б

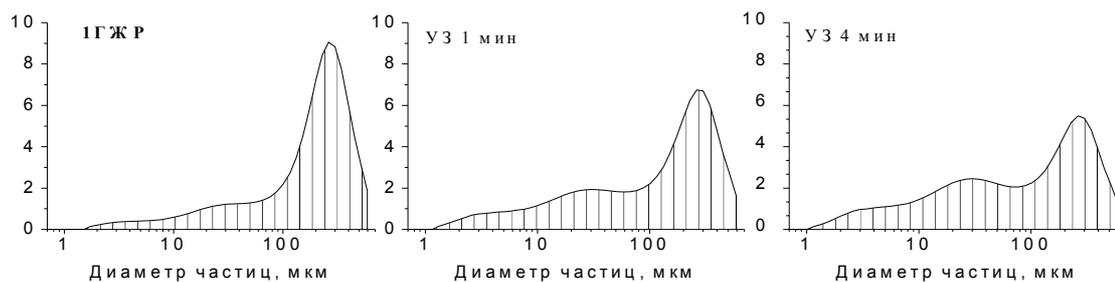


Рисунок 3.8 - Дифференциальное распределение частиц по размерам для угля ГЖ

Таблица 3.7 - Гранулометрический состав углей

| Уголь          | Доля фракций угольных частиц, мкм |        |         |         |
|----------------|-----------------------------------|--------|---------|---------|
|                | <10мкм                            | <50мкм | <100мкм | <500мкм |
| Б              | 4                                 | 21     | 31      | 100     |
| Д <sub>1</sub> | 10                                | 31     | 42      | 100     |
| Д <sub>2</sub> | 14                                | 33     | 41      | 100     |
| ГР             | 3                                 | 14     | 23      | 100     |
| ГЖР            | 5                                 | 17     | 24      | 100     |

Обработка водной суспензии ультразвуком в течение 1-4 мин приводила к дополнительному измельчению с увеличением доли частиц с размером менее 20-40 мкм. Полученные гранулометрические данные свидетельствуют о достаточно малых размерах основной массы частиц угля, что должно исключить влияние внутренней диффузии на протекание процесса терморастворения.

### 3.7 Характеристики растворителей

В качестве растворителей использовали технические растворители - антраценовую фракцию каменноугольной смолы (АФ) и тяжелую смолу полукоксования (СПК) длиннопламенного каменного угля.

Антраценовая фракция - высококипящая жидкость сложного состава, содержащая в основном поликонденсированные ароматические углеводороды. Содержание углерода составляло 87,6%, водорода 5,2% и гетероатомов в сумме 7,2%. На рисунке 3.9 показаны кривые термогравитометрического (ТГ) и дифференциального термогравитометрического (ДТГ) анализа АФ. Видно, что выделение летучих веществ начиналось при температуре около 150 °С, максимальная скорость потери массы наблюдалась при 291°С. При 350 °С достигалось практически полное улетучивание, в тигле оставался небольшой коксовый остаток в количестве 2-3%.

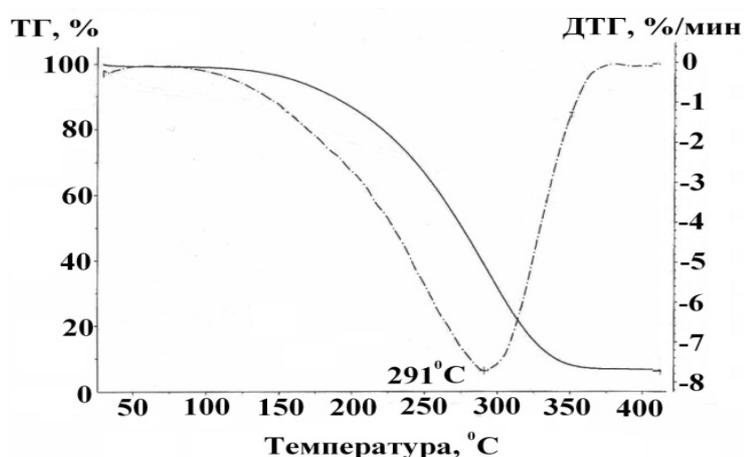


Рисунок 3.9 - Кривые ТГ (сплошная линия) и ДТГ (пунктирная) термоанализа антраценовой фракции

Тяжелая смола полукоксования отобрана на «Заводе углеродистых материалов» в г. Ленинск-Кузнецке, где она производится в качестве побочного продукта на установке низкотемпературного пиролиза каменного угля марки Д. Смола представляет собой жидкий продукт от темно-коричневого до черного цвета с температурой застывания 17-21°С и плотностью не более 1,1 кг/м<sup>3</sup> при 20 °С. Состав смолы представлен сложной смесью реакционноспособных органических соединений различных классов, в основном нейтральными маслами (36,4%), кислородсодержащими соединениями ряда фенолов и карбоновых кислот (около 30%), а также азотистыми основаниями (5,7%) и асфальтеновыми веществами (10,9%). Содержание серы составляло 0,2 масс. %, доля веществ, нерастворимых в толуоле – 2,5 масс. %.

Кривые термогравиметрического анализа смолы показаны на рисунке 3.10. В составе смолы в небольшом количестве содержится легколетучая фракция, которая удаляется при 170 °С. Максимальная скорость потери массы наблюдается при 290 °С. При 400 °С в тигле остается небольшое количество (4-6%) кокса.

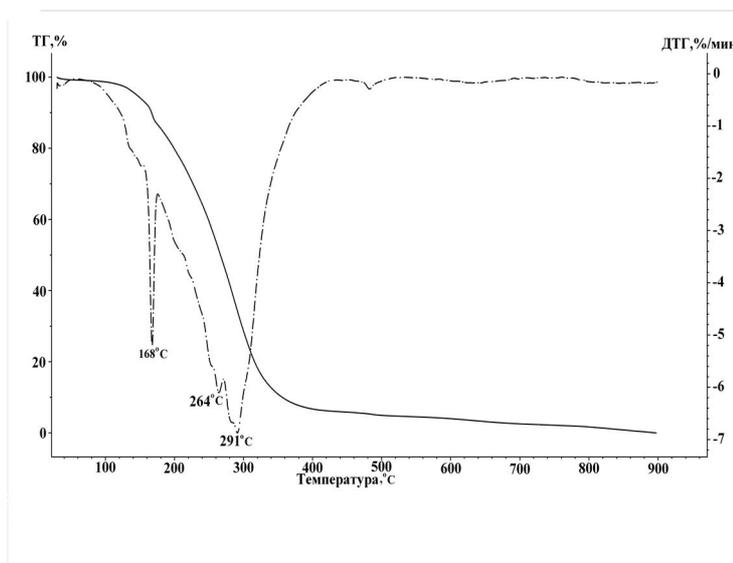


Рисунок 3.10 - Кривые ТГ и ДТГ термоанализа тяжелой смолы полукоксования.

### 3.8 Термическое растворение углей

Предварительно были проведены специальные эксперименты по определению влияния размера частиц угля на показатели реакции терморазложения. На примере трех фракций угольных частиц с размерами менее 1 мм, менее 0,5 мм и менее 0,2 мм было установлено, что показатели терморазложения при 380 °С не зависели от размера частиц угля. Это указывает на отсутствие влияния внутренней диффузии молекул растворителя на протекание процесса терморазложения, т.е. в указанных условиях реализуется кинетический режим реакции.

Экспериментальные исследования по определению влияния температурного режима и времени на показатели процесса терморазложения углей проводили во вращающихся автоклавах объемом 80 см<sup>3</sup>. В качестве растворителей

использовали АФ и тяжелую СПК. Реакции проводили в температурном интервале от 300 до 400 °С.

### ***3.9.1 Термическое растворение углей в антраценовой фракции***

Процесс терморастворения углей в среде АФ протекал достаточно эффективно. Это связано с тем, что в его составе присутствуют активные компоненты-сорастворители, такие как доноры водорода (аценафтен, дигидроантрацен, флуорен, карбазол), переносчики водорода (фенантрен, флуорантен), а также соединения с сольватирующими свойствами (хинолин, индол, фенол).

Величина конверсии углей при терморастворении зависела от степени углефикации. Терморастворение углей марок ГЖ и Ж эффективно протекало при температуре 350 °С, величины конверсии составляли 49% и 72%, соответственно (рисунок 3.11). Полученные продукты на 84 и 91 % были представлены хинолин-растворимой фракцией, содержание хинолиннерастворимого остатка ( $\alpha_1$ -фракции в расчете на углемасляную пасту) после реакции составляло 9-16% (таблица 3.8). Для менее углефицированных углей (бурого, длиннопламенного и газового каменных углей) получены существенно более низкие показатели.

Повышение температуры оказывало разное влияние на эффективность растворения различных углей. Для бурого и длиннопламенного углей повышение температуры до 380 °С слабо влияло на величину конверсии. Значительный прирост конверсии достигнут для углей марок Г (на 15%) и ГЖ (на 13%). При этом конверсия угля марки Ж несколько снижалась (на 4%). Содержание нерастворимого в хинолине остатка в углемасляной пасте этих углей после реакции составляло 12-17 % (таблица 3.8).

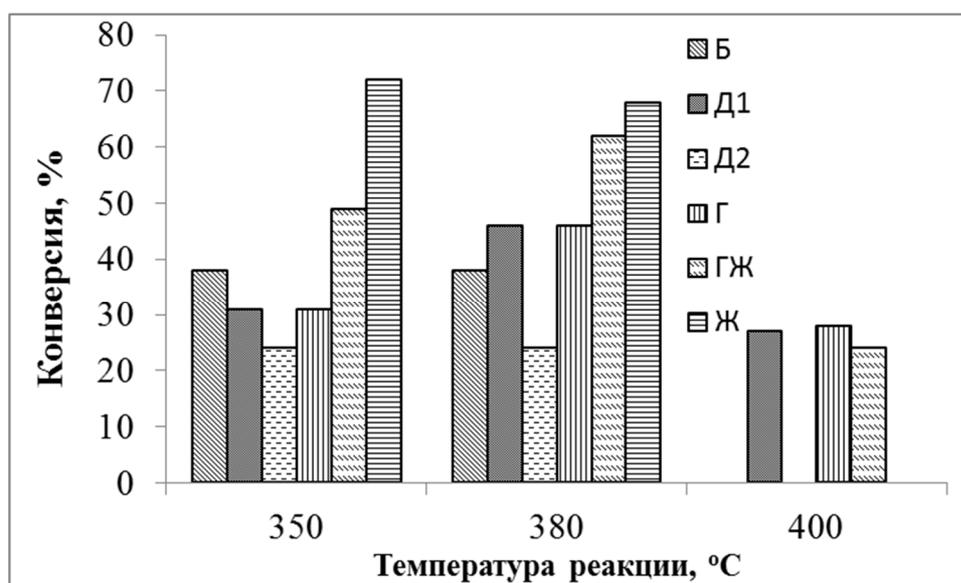


Рисунок 3.11 – Величины конверсии углей различных марок в процессе термического растворения при различной температуре, время реакции 1 ч, АФ

Таблица 3.8 - Влияние температуры и типа угля на состав продуктов термического растворения. Время реакции 1 ч, АФ

| Уголь          | Температура реакции, °С | Конверсия ОМУ, мас. % | Состав продукта, масс. % в расчете на пасту |                     |                          |
|----------------|-------------------------|-----------------------|---|---------------------|--------------------------|
|                |                         |                       | толуол-растворимые                          | хинолин-растворимые | нерастворимые в хинолине |
| Б              | 350                     | 38                    | 70  | 80                  | 20                       |
|                | 380                     | 38                    | 68  | 80                  | 20                       |
| Д <sub>1</sub> | 350                     | 38                    | 76  | 82                  | 18                       |
|                | 380                     | 35                    | 73  | 81                  | 19                       |
|                | 400                     | 27                    | 71  | 79                  | 21                       |
| Д <sub>2</sub> | 350                     | 24                    | 74  | 79                  | 21                       |
|                | 380                     | 24                    | 74  | 79                  | 21                       |
| Г              | 350                     | 31                    | 70  | 79                  | 21                       |
|                | 380                     | 46                    | 74  | 83                  | 17                       |
|                | 400                     | 28                    | 71  | 78                  | 22                       |
| ГЖ             | 350                     | 49                    | 68  | 84                  | 16                       |
|                | 380                     | 62                    | 77  | 88                  | 12                       |

|   |     |    |    |    |    |
|---|-----|----|----|----|----|
|   | 400 | 24 | 69 | 76 | 24 |
| Ж | 350 | 72 | 73 | 91 | 9  |
|   | 380 | 68 | 77 | 91 | 9  |

Дальнейшее повышение температуры до 400 °С приводило к снижению величины конверсии для всех углей с одновременным увеличением доли хинолиннерастворимого остатка в пасте. Значительное ухудшение показателей терморастворения наблюдалось для угля ГЖ, величина конверсии при повышении температуры от 380 °С до 400 °С уменьшалась от 62% до 24%. Обнаруженное снижение конверсии углей при повышении температуры до 400 °С, вероятно, обусловлено термическим стимулированием конкурирующих реакций поликонденсации с образованием нерастворимых продуктов. Наиболее интенсивно этот процесс протекал в случае угля ГЖ.

Для наиболее активных углей марок Г, ГЖ и Ж проведены эксперименты по определению оптимальных режимов по длительности реакции и температуре (350 и 380 °С) (таблицы 3.9, 3.10, рисунки 3.11, 3.12). Установлено, что при 350 °С увеличение продолжительности изотермической выдержки от 1 часа до 2 часов во всех случаях приводило к увеличению степени разложения углей (таблица 3.9, рисунок 3.12). Наиболее значительный прирост конверсии (от 49 до 73%) и содержания хинолин-растворимых продуктов (от 84 до 91%) достигнут в случае угля ГЖ. Содержание нерастворимого остатка в продукте терморастворения уменьшалось до 9 %.

Таблица 3.9 – Показатели процесса термического растворения углей в антраценовой фракции при разном времени реакции, температура 350 °С

| Марка угля     | Время реакции, ч | Конверсия ОМУ, мас. % | Состав продукта, мас. % в расчете на пасту |                       |                       |
|----------------|------------------|-----------------------|--|-----------------------|-----------------------|
|                |                  |                       | толуол - растворимые                       | хинолин - растворимые | нерастворимый остаток |
| Д <sub>1</sub> | 1                | 38                    | 76   | 82                    | 18                    |

|    |   |    |    |    |    |
|----|---|----|----|----|----|
|    | 2 | 41 | 71 | 83 | 17 |
| Г  | 1 | 31 | 70 | 79 | 21 |
|    | 2 | 47 | 69 | 84 | 16 |
| ГЖ | 1 | 49 | 68 | 84 | 16 |
|    | 2 | 73 | 71 | 91 | 9  |

При температуре 380 °С изменение времени изотермической выдержки оказывало разное влияние по показателю растворения различных углей (рисунок 3.13, таблица 3.10). В случае низкометаморфизованных углей марок Д и Г с невысокой активностью увеличение времени выдержки от 1 до 2 часов приводило к увеличению степени превращения на 5-13% и содержания растворимых фракций на 2-4%. Для активного каменного угля марки ГЖ увеличение времени реакции и температуры реакции выше 380 °С, нежелательно, т.к. ухудшает показатели терморастворения вследствие интенсификации вторичных реакций поликонденсации растворимых продуктов.

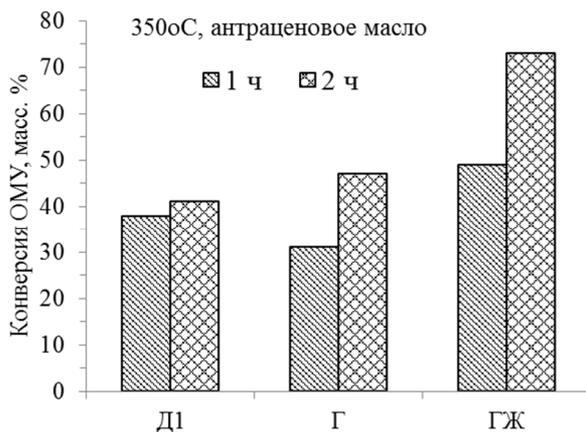


Рисунок 3.12 - Влияние времени реакции на конверсию углей, температура 350°C

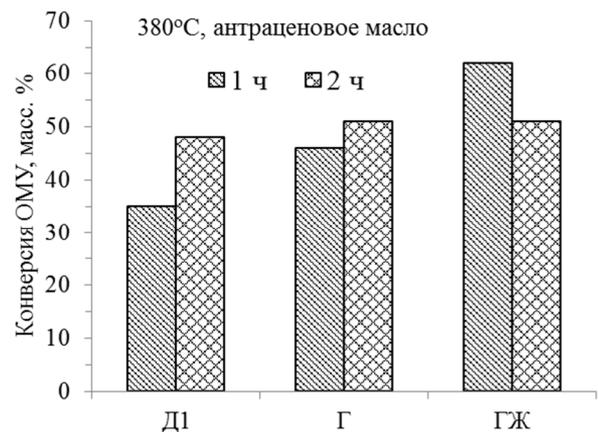


Рисунок 3.13 - Влияние времени реакции на конверсию углей, температура 380°C

Таблица 3.10 - Показатели процесса термического растворения угля при разном времени реакции, 380 °С, АФ

| Марка угля     | Время реакции, ч | Конверсия ОМУ, мас. % | Состав продукта, масс. % в расчете на пасту |                       |                       |
|----------------|------------------|-----------------------|---|-----------------------|-----------------------|
|                |                  |                       | толуол - растворимые                        | хинолин - растворимые | нерастворимый остаток |
| Д <sub>1</sub> | 1                | 35                    | 73  | 81                    | 19                    |
|                | 2                | 48                    | 72  | 85                    | 15                    |
| Г              | 1                | 46                    | 74  | 83                    | 17                    |
|                | 2                | 51                    | 74  | 85                    | 15                    |
| ГЖ             | 1                | 62                    | 77  | 88                    | 12                    |
|                | 2                | 51                    | 72  | 84                    | 16                    |

В таблице 3.11 приведены экспериментальные данные по массовому балансу получаемых продуктов. Видно, что в принятых условиях процесс во всех случаях характеризовался высокой селективностью в образовании экстракта. При терморазложении в антраценовой фракции получено лишь небольшое количество дистиллятных продуктов (не более 2%) и незначительное количество газов (не более 0,3%). В составе газов преобладала двуокись углерода CO<sub>2</sub>, в меньшем количестве образовывался сероводород, молекулярный водород и лишь в незначительном количестве окись углерода (таблица 3.12). Практически не образовывался метан и другие углеводороды.

Таблица 3.11 - Результаты по наработке угольного экстракта, загрузка реактора 200 г угля и 400 г АФ

| Образец | Уголь | T <sub>реакции</sub> , °С | Рабочее давление, МПа | Время реакции, ч | Выход продуктов, % |           |       |        |
|---------|-------|---------------------------|-----------------------|------------------|--------------------|-----------|-------|--------|
|         |       |                           |                       |                  | зольного экстракта | дистиллят | газов | потери |
| 30П     | Г     | 380                       | 2,4                   | 1                | 87,6               | 1,9       | 0,3   | 10,2   |
| 28П     | Г     | 380                       | 2,2                   | 3                | 88,0               | 1,7       | 0,3   | 10,0   |
| 23П     | ГЖ    | 350                       | 0,9                   | 1                | 89,7               | 0,7       | 0,1   | 9,5    |

|     |    |     |     |   |      |     |     |      |
|-----|----|-----|-----|---|------|-----|-----|------|
| 25П | ГЖ | 380 | 1,2 | 1 | 88,6 | 0,9 | 0,2 | 10,3 |
| 26П | ГЖ | 400 | 1,7 | 1 | 88,9 | 1,3 | 0,2 | 9,6  |
| 29П | Ж  | 380 | 1,4 | 1 | 89,0 | 1,1 | 0,2 | 9,7  |
| 31П | ГЖ | 380 | 1,5 | 1 | 92,4 | 1,2 | 0,2 | 6,2  |

Таблица 3.12 - Состав газообразных продуктов, образующихся в процессе термического растворения угля на примере опыта 31П

| Образец | Уголь | Т <sub>реак</sub><br>цин,<br>°С | Давление<br>, МПа | Время<br>реакции,<br>ч | Состав газов, об. % |                 |                  |                |               |
|---------|-------|---------------------------------|-------------------|------------------------|---------------------|-----------------|------------------|----------------|---------------|
|         |       |                                 |                   |                        | СО                  | СО <sub>2</sub> | Н <sub>2</sub> S | Н <sub>2</sub> | осталь<br>ные |
| 31П     | ГЖ    | 380                             | 1,5               | 1                      | 1,6                 | 55,8            | 29               | 9,9            | 3,7           |

Из этих данных следует, что при терморазворении углей в среде АФ в принятых условиях протекали преимущественно реакции деполимеризации по мостиковым связям с образованием высококипящих и нелетучих растворимых продуктов, составляющих основу пеков, без существенного вклада реакций глубокой деструкции. Целевой продукт реакции представлял собой твердую при комнатной температуре массу черного цвета с блестящим изломом. Массовый баланс процесса составлял 90-94%. На потери приходилось 6-10%, что связано с налипанием экстракта на стенках реактора, отстойника, в запорной и соединительной арматуре.

### ***3.8.2 Терморазворение каменного угля в растворителях, содержащих смолу полукоксования***

В качестве растворителя для процесса терморазворения значительный интерес представляет смола полукоксования (СПК), которая образуется в качестве побочного продукта в процессе полукоксования каменного угля, однако пока не находит квалифицированного применения.

В работе были проведены экспериментальные исследования возможности использования СПК в качестве компонента растворителя для процесса

терморастворения каменного угля марки ГЖ. СПК содержит сложную смесь органических соединений, значительная их часть (около 30 %) представлена кислородсодержащими соединениями ряда фенола, алифатическими и ароматическими карбоновыми кислотами. На рисунке 3.14 показан ИК-Фурье спектр тяжелой смолы полукоксования. В спектре видны полосы при  $3032\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания С-Н связей в ароматических структурах),  $1597\text{ см}^{-1}$  (скелетные колебания ароматических колец) и в области  $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$  (внеплоскостные колебания С-Н связей в ароматических кольцах) указывают на присутствие ароматических соединений. Наличие интенсивного поглощения в области валентных ( $2800\text{-}2900\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1378\text{-}1458\text{ см}^{-1}$ ) колебаний насыщенных С-Н связей свидетельствует о сравнительно высокой степени алифатичности смолы, что согласуется с данными химического анализа. Интенсивные полосы поглощения с максимумом при  $3375\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания водородо-связанных гидроксильных групп) и в области при  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ , обусловленной присутствием фенолов, простых и сложных эфиров свидетельствуют о значительном содержании различных кислородных соединений. Указанные кислородсодержащие соединения отличаются высокой реакционной способностью и склонны к реакциям поликонденсации, что делает смолу мало пригодной в исходном виде как для прямого выделения пековых продуктов, так и в качестве растворителя для процесса терморастворения угля. Её использование для указанных целей требует предварительное облагораживание с целью снижения содержания активных гетеросоединений, в первую очередь кислородсодержащих.

В работе СПК подвергали каталитическому гидрооблагораживанию и совместной обработке с донором водорода тетралином. В качестве катализаторов при гидрооблагораживании использовали эмульгированный молибден-сульфидный катализатор [116] и промышленный гранулированный алюмо-кобальт-молибденовый катализатор гидроочистки. Процесс гидрооблагораживания проводили в реакторе объемом  $2\text{ дм}^3$  с механической мешалкой при температуре  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  давлении водорода  $5\text{ МПа}$  в течение 2 часов.

Изменения в составе смолы после облагораживания анализировали по ИК-спектрам. На рисунке 3.14 сопоставлены ИК-Фурье спектры исходной тяжелой смолы полукоксования и после гидрооблагораживания с Al-Co-Mo катализатором. Было установлено, что каталитическая гидрообработка приводила к значительному уменьшению содержания кислородных групп, что видно по уменьшению поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$  и при  $1000\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ .

Близкие результаты достигнуты при облагораживании с водородо-донорным растворителем тетралином (рисунок 3.14). Установлено, что в результате облагораживания концентрация кислородсодержащих соединений в смоле уменьшается в 3-5 раз.

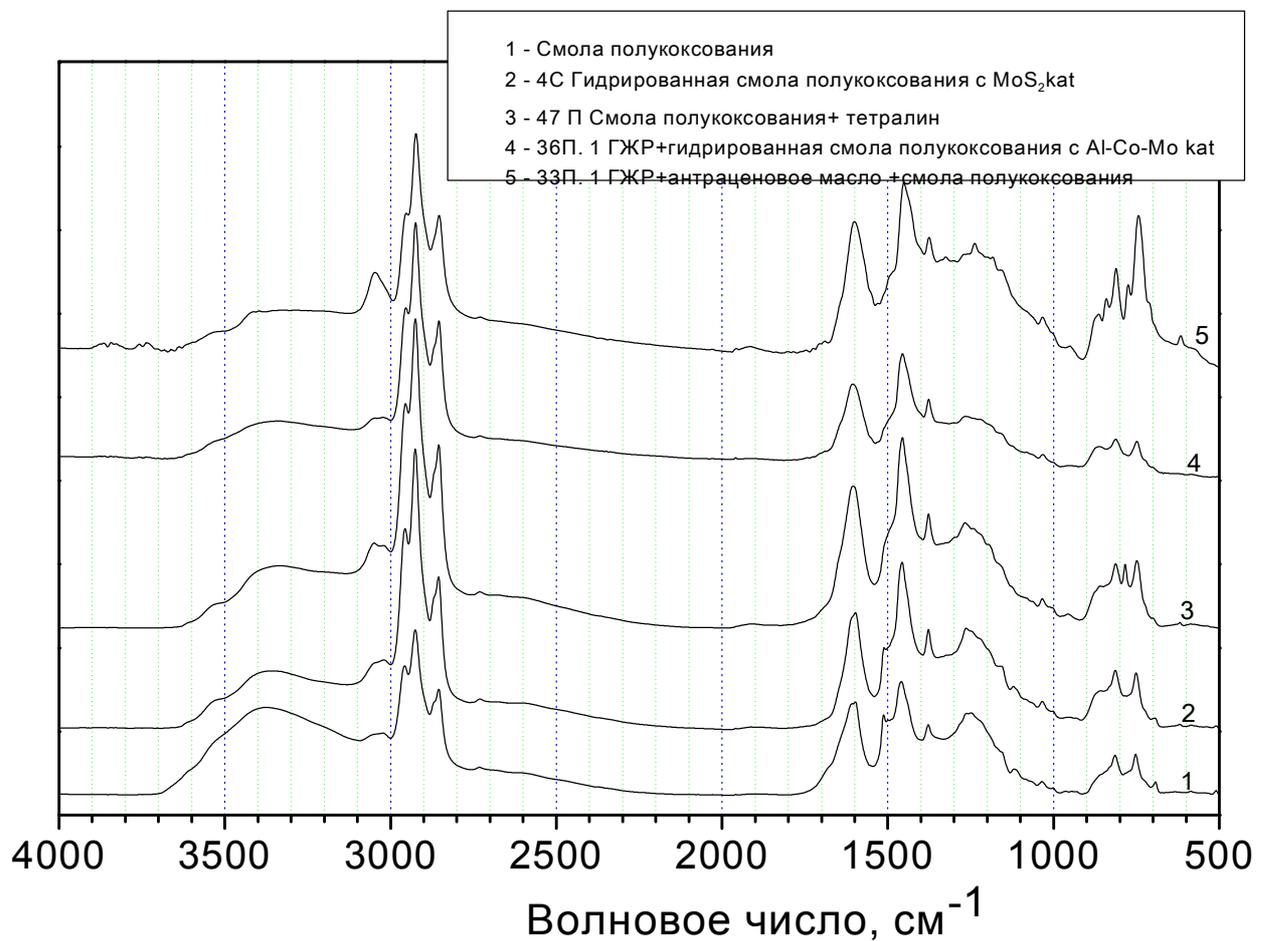


Рисунок 3.14 - ИК-Фурье спектры тяжелой смолы полукоксования после гидрооблагораживания с Al-Co-Mo катализатором и с донором водорода тетралином

Полученную гидрооблагороженную смолу далее использовали в качестве растворителя для процесса терморастворения каменного угля ГЖ в соотношении 2:1. Предварительно было установлено, что при использовании исходной необлагороженной смолы полукоксования в качестве растворителя при терморастворении угля ГЖ при 380 °С она в значительной степени конденсируется с веществами органической массы угля, содержание хиолинрастворимых веществ в продукте не превышало 30-35%, хотя при комнатной температуре исходная смола хорошо растворима в хиолине. При использовании гидрооблагороженной смолы процесс терморастворения угля протекал значительно более эффективно: при температуре 380 °С доля хиолинрастворимых продуктов в обеззоленном экстракте терморастворения составляла 66,2%, толуолрастворимых 49,2% (таблица 3.13).

Облагораживания смолы полукоксования можно достичь путем ее термообработки с АФ, которая содержит как водородо-донорные молекулы, так и активные акцепторы кислорода. Опыты показали, при терморастворении угля ГЖ при 380 С в смеси антраценовой фракции с исходной смолой полукоксования в соотношении 1:1 доля веществ, растворимых в хиолине, возросла до 97,0%, толуолрастворимых до 69,1% (таблица 3.13). При более низкой температуре 350 °С доля хиолинрастворимых составляла 90,5%, толуолрастворимых 68,1%. Увеличение доли СПК в составе растворителя позволило несколько увеличить растворимость продукта. Температура размягчения полученных экстрактов составляла 124-138 °С (таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Показатели терморастворения угля ГЖ в растворителях, содержащих СПК. Соотношение уголь:растворитель = 1:2, время реакции 1 час.

| Соотношение АФК:СПК | Температура, °С | Состав обеззоленного продукта, мас.%, растворимые |           | T <sub>разм</sub> , °С |
|---------------------|-----------------|---|-----------|------------------------|
|                     |                 | в толуоле   | в хиолине |                        |
| 0:1 (гидрированная) | 380             | 49,2  | 66,2      | 104                    |
| 1:1                 | 380             | 69,1  | 97,0      | 138                    |

|     |     |      |      |     |
|-----|-----|------|------|-----|
| 1:1 | 350 | 68,1 | 90,5 | 124 |
| 1:4 | 350 | 70,4 | 94,5 | 135 |

### 3.9 Характеристика угольных экстрактов

#### 3.9.1 Экстракты, полученные растворением углей в антраценовой фракции

Для изучения состава и свойств угольных экстрактов была проведена экспериментальная наработка проб продуктов в необходимом для исследования количестве. В соответствии с результатами, полученными при растворении различных углей, влиянию температуры, продолжительности на показатели процесса были определены следующие оптимальные условия по наработке представительных проб экстрактов. В качестве сырья использовали наиболее активные угли марок Г, ГЖ и Ж, в качестве растворителя АФ. Опыты по наработке продуктов проводили при температурах 350, 380 и 400 °С на укрупненной технологической установке с реактором-автоклавом объемом 2 дм<sup>3</sup>. В выбранных условиях были получены образцы экстрактов в количестве до 1-3 кг с вариацией по марке угля, температуре реакции и времени изотермической выдержки.

Обеззоливание экстрактов осуществляли путем отстаивания в цилиндрическом отстойнике при 250°С в течение трех часов. В наработанных обеззоленных экстрактах доля веществ, растворимых в толуоле ( $\gamma+\beta$  фракция), составляла 60-75 масс. %, веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракции) 25-40%, в т. ч.  $\alpha_2$ -фракции - от 17 до 33 масс. %,  $\alpha_1$  фракции - от 2 до 8 масс. % (таблица 3.14). Зольность находилась в пределах от 0,2 до 0,7 масс. %. При отстаивании угольных экстрактов при более низкой температуре 180-200 °С содержание зольных веществ повышалось до 0,9 %.

Таблица 3.14 - Термическое растворение различных углей и характеристика свойств обеззоленных экстрактов

| Уголь | $T_{\text{реакц.}}, ^\circ\text{C}$ | Время реакц, ч | Содержание растворимых и нерастворимых фракций, масс. % |          |            |            | $T_{\text{размяч.}}, ^\circ\text{C}$ | Зольность, мас. % |
|-------|-------------------------------------|----------------|---|----------|------------|------------|--------------------------------------|-------------------|
|       |                                     |                | $\gamma + \beta$  | $\alpha$ | в т. ч.    |            |                                      |                   |
|       |                                     |                |   |          | $\alpha_2$ | $\alpha_1$ |                                      |                   |
| 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    | 350                                 | 1              | 73  | 27       | 17         | 10         | -                                    | 0,9*              |
| 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               |

Примечание: \*Отстаивание продукта проводили при 180-200 °С.

$\gamma$ -фракция (вещества, растворимые в гептане);

$\beta$ -фракция (вещества, растворимые в толуоле, но нерастворимые в гептане);

$\alpha$ -фракция (вещества, нерастворимые в толуоле);

$\alpha_1$ -фракция (вещества нерастворимые в хинолине);

$\alpha_2$ -фракция (вещества, растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле);

$T_{\text{разм}}$  – температура размягчения методом «Кольцо и шар».

Температура размягчения обеззоленных экстрактов варьировала от 76 до 96 °С. Продукты, полученные из различных углей, имели близкое содержание углерода (89,80-89,45 %) и 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 3.15).

Таблица 3.15- Элементный состав обеззоленных экстрактов углей в АФ

| Уголь | Содержание, масс. % |
|-------|---------------------|
|-------|---------------------|

|    | C     | H    | N    | S    | O <sub>dif</sub> |
|----|-------|------|------|------|------------------|
| Г  | 89,15 | 5,52 | 1,44 | 0,70 | 3,19             |
| ГЖ | 89,80 | 5,47 | 1,37 | 0,78 | 2,58             |
| Ж  | 89,85 | 5,45 | 1,92 | 0,64 | 2,14             |

### ***3.9.2 Экстракты, полученные растворением углей с добавлением смолы полукоксования***

По данным элементного анализа, таблица 3.16, обеззолненные экстракты, полученные при терморастворении в бикомпонентной смеси с соотношением 1:1, содержали водорода 6,28-6,56 %, серы менее 0,35%, Содержание углерода составляло 88,44-87,97%, азота 1,2-1,4 %. Содержание кислорода не превышало 4%, что указывает на протекание процесса деоксигенации СПК.

Таблица 3.16 - Химический состав угольных экстрактов, полученных при терморастворении угля ГЖ в бикомпонентной смеси АФ и СПК

| Соотношение АФ:СПК | T <sub>реакции</sub> , °C | T <sub>p</sub> , °C | Зольность, масс. % | Элементный состав, масс. % |      |      |      |      |
|--------------------|---------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------|------|------|------|------|
|                    |                           |                     |                    | C                          | H    | N    | S    | O    |
| 1:1                | 380                       | 138                 | 0,45               | 88,44                      | 6,28 | 1,29 | 0,33 | 3,66 |
| 1:1                | 350                       | 124                 | 0,45               | 87,97                      | 6,56 | 1,23 | 0,30 | 3,94 |
| 1:4                | 350                       | 135                 | 0,34               | 86,20                      | 7,24 | 1,41 | 0,35 | 4,80 |

Таким образом, полученные экспериментальные данные показывают возможность использования СПК в качестве компонента растворителя в смеси с АФ для процесса терморастворения каменного угля. Получающийся экстракт отличается повышенным содержанием водорода и температурой размягчения в сравнении с экстрактом, образующемся в среде антраценовой фракции.

### 3.9.3 Состав побочных дистиллятных продуктов растворения углей

Методом хромато-масс-спектрометрии изучен индивидуальный состав отдельных дистиллятных фракций процесса терморазложения угля ГЖ при 380 °С в АФ. Хроматограммы фракций представлены на рисунке 3.15-3.16, рассчитанные из них содержания отдельных групп химических соединений приведены в таблице 3.17.

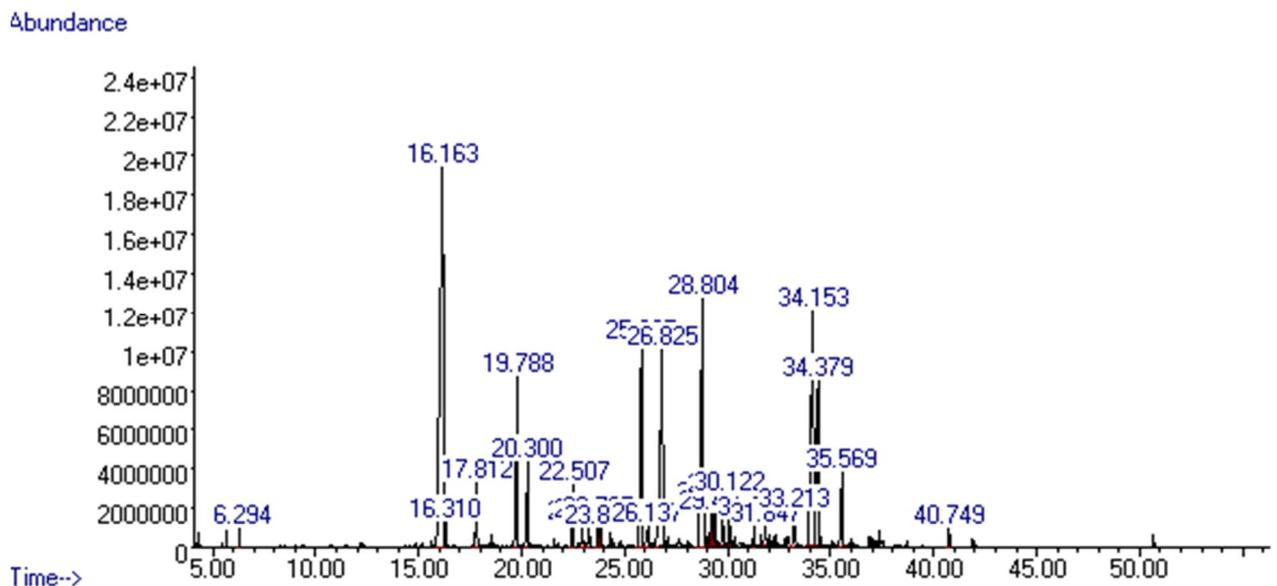


Рисунок 3.14 – Хроматограмма фракции угольного экстракта, отгоняемой в интервале температур 210-300°С

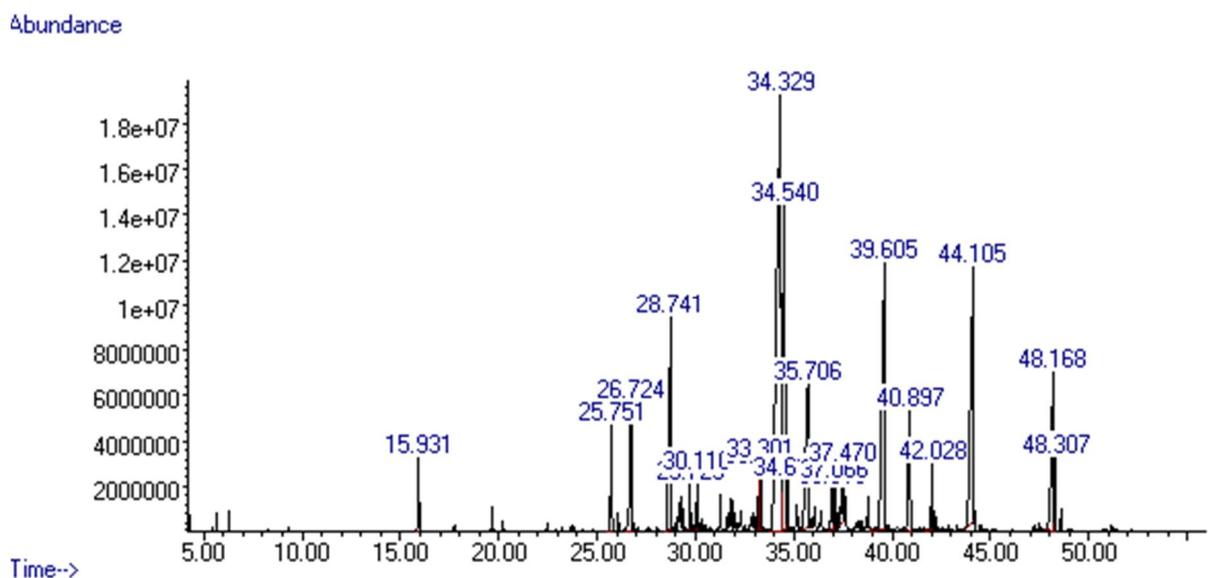


Рисунок 3.15 – Хроматограмма фракции угольного экстракта, отгоняемой в интервале температур 300-340°С

Таблица 3.17 - Состав отгоняемых фракций продуктов терморастворения по данным хромато-масс-спектрометрии

| Соединения                 | Содержание, %     |                   |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
|                            | фракция 210-300°С | фракция 300-340°С |
| Двухкольчатая ароматика    | 47,2              | 15,4              |
| в т.ч. нафталин            | 24,4              | 1,0               |
| Трехкольчатая ароматика    | 51,7              | 49,0              |
| в т.ч. дибензфуран         | 10,1              | 2,8               |
| флуорен                    | 13,3              | 6,3               |
| антрацен                   | 12,5              | 27,0              |
| фенантрен                  | 5,6               | 9,8               |
| Четырехкольчатая ароматика | 0,5               | 33,7              |
| в т.ч. флуорантен          | 0,5               | 3,1               |
| Гетероароматические        | 3,9               | 11,1              |

Установлено, что легкая фракция продукта, отгоняемая при 210-300°С, состоит преимущественно из смеси двух- и трехкольчатых ароматических соединений. Фракция, выкипающая при 300-340°С, на 33,7% состоит из соединений с четырьмя и более ароматическими кольцами и содержит больше гетероароматических соединений (11,1%).

С учетом установленного состава дистиллятные фракции могут служить сырьем для различных химических производств и получения индивидуальных ароматических соединений (нафталина, антрацена и других ПАУ). Их переработка может осуществляться совместно с фракциями коксохимических производств.

#### 4 СВОЙСТВА ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ

Полученные обеззоленные экстракты в антраценовой фракции подвергли вакуумной отгонке для удаления дистиллятных фракций. Экспериментальные условия отгонки приведены в таблице 4.1.

Экстрактивные пеки, получаемые как донный остаток дистилляции, представляют собой твердую при комнатной температуре массу черного цвета, на изломе имеющую металлический блеск; визуально - аналог каменноугольного пека. Внешний вид образцов экстрактивного пека представлен на рисунке 4.1.

Таблица 4.1 - Параметры экспериментов по выделению экстрактивного пека из обеззоленных экстрактов в АФ

| № образца | Условия получения экстракта |               |                 | Условия получения экстрактивного пека |                    |               |               |               |
|-----------|-----------------------------|---------------|-----------------|---------------------------------------|--------------------|---------------|---------------|---------------|
|           | Марка угля                  | $T_{тр}$ , °С | $\tau_{тр}$ , ч | $T_{пер}$ , °С*                       | $\tau_{пер}$ , мин | Газовая среда | $T_{ок}$ , °С | Выход пека, % |
| УП1       | ГЖ                          | 350           | 1               | 360                                   | 15                 | воздух        |               | 56,0          |
| УП2       | ГЖ                          | 350           | 1               | 340                                   | 5                  | воздух        |               | 79,6          |
| УП3       | ГЖ                          | 350           | 1               | 350                                   | 10                 | воздух        |               | 78,7          |
| УП4       | ГЖ                          | 350           | 1               | 350                                   | 5                  | азот          |               | 76,7          |
| УП5       | ГЖ                          | 350           | 1               | 350                                   | 5                  | азот          |               | 77,2          |
| УП6       | ГЖ                          | 380           | 1               | 350                                   | 10                 | азот          |               | 68,0          |
| УП7       | ГЖ                          | 400           | 1               | 350                                   | 10                 | азот          |               | 82,5          |
| УП8       | Г                           | 380           | 3               | 350                                   | 10                 | азот          |               | 75,2          |
| УП9       | Ж                           | 380           | 1               | 350                                   | 10                 | азот          | 200           | 76,4          |
| УП10      | Г                           | 380           | 1               | 350                                   | 10                 | азот          | 200           | 72,1          |

\* - в пересчете на атмосферное давление

$T_{тр}$  – температура реакции терморастворения;

$\tau_{тр}$  – время реакции терморастворения;

$T_{пер}$  – температура перегонки обеззоленного экстракта;

$\tau_{\text{пер}}$  – время выдержки при максимальной температуре перегонки;

$T_{\text{ок}}$  - температура термоокисления экстрактивного пека.



Рисунок 4.1 - Внешний вид образца экстрактивного пека

#### 4.1 Элементный состав экстрактивных пеков

Данные по элементному составу обеззоленных экстрактов и экстрактивных пеков, приведенные в таблицах 3.15 и 4.2, показывают, что при дистилляции удаляются менее ароматизированные вещества, что приводит к общему снижению водорода в пековом остатке с 5,5 до 5,0 %. При этом азот и сера, входящие в состав высококипящих компонентов, концентрируются в получаемых пеках.

Таблица 4.2 - Элементный состав экстрактивных пеков, полученных в среде АФ

| Уголь | Температура реакции, °С | Элементный состав, масс.% |      |      |      |                  |
|-------|-------------------------|---------------------------|------|------|------|------------------|
|       |                         | С                         | Н    | N    | S    | O <sub>dif</sub> |
| Г     | 380                     | 87,25                     | 5,05 | 1,67 | 0,74 | 5,29             |
| ГЖ    | 380                     | 88,86                     | 5,08 | 1,53 | 0,82 | 3,71             |
| ГЖ    | 400                     | 89,70                     | 5,00 | 1,52 | 0,79 | 2,99             |
| Ж     | 380                     | 87,75                     | 5,08 | 2,10 | 0,82 | 4,25             |

## 4.2 Технические характеристики экстрактивных пеков

В таблице 4.3 представлены результаты технического анализа экстрактивных пеков, характеризующие их качество и возможность использования для производства высокотехнологичных углеродных материалов. По температуре размягчения экстрактивные пеки относятся к высокотемпературным. Повышенное содержание зольных веществ в некоторых образцах пеков требует разработки специального дополнительного способа отделения минеральных частиц от пека.

В коксохимической промышленности для придания каменноугольным пекам требуемых свойств традиционно используются дополнительные способы обработки и модифицирования, такие как, термическая выдержка, окислительная обработка воздухом в определенном температурном режиме, вакуумная температурная отгонка и другие способы, которые могут быть применены и для регулирования технических характеристик экстрактивных пеков.

Таблица 4.3–Технические характеристики полученных образцов экстрактивных пеков, полученных растворением углей в АФ

| № образца | $T_{\text{КиС}}, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{Мет}}, ^\circ\text{C}$ | К.О., % | Летучие, % | Зола, % | $\alpha$ , % | $\alpha_1$ , % | сера, % |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|---------|------------|---------|--------------|----------------|---------|
| УП 1      | 114                              | -                                | 42,2    | 74,9       | 1,0     | 50,9         | 21,3           | 0,3     |
| УП 2      | 83                               | -                                | 40,1    | 72,1       | 1,3     | 43,7         | 15,4           | 0,3     |
| УП 3      | 120                              | 145                              | 37,9    | 73,2       | 1,3     | 39,3         | 8,9            | 0,3     |
| УП 4      | 89                               | 151                              | 37,4    | 71,3       | 1,0     | 38,1         | -              | -       |
| УП 5      | 98                               | 137                              | 35,4    | 73,4       | 0,1     | 34,9         | -              | -       |
| УП 6      | 115                              | 147                              | 40,1    | 59,0       | 0,5     | 38,6         | 7,8            | 0,3     |
| УП 7      | 108                              | 138                              | 41,6    | 62,9       | 0,2     | 35,7         | 6,8            | 0,3     |
| УП 8      | 105                              | 154                              | 41,8    | 67,3       | 0,8     | 35,7         | 3,6            | 0,3     |
| УП 9      | 111                              | 163                              | 43,6    | 59,2       | 1,2     | 40,4         | 3,1            | 0,4     |
| УП 10     | 119                              | 221                              | 44,3    | 60,7       | 0,6     | 39,5         | 0,9            | 0,3     |

$T_{\text{КиС}}$  – температура размягчения методом «Кольцо и стержень»;

$T_{\text{Мет}}$  - температура размягчения методом Меттлера;

К.О. – коксовый остаток.

Для экстрактивных пеков УП1-УП3, полученных при дистилляции в атмосфере воздуха, отмечается повышенное содержание  $\alpha$  и  $\alpha_1$ -фракций, что вызвано активным протеканием реакций окислительной полимеризации при термообработке. Для пеков, полученных дистилляцией в азоте, но с последующим окислением воздухом, также наблюдается повышенное до 40% содержание фракции, нерастворимой в толуоле. Помимо этого, наблюдается зависимость температуры размягчения от температуры и времени дистилляции: чем глубже степень дистилляции, тем выше температура размягчения.

### 4.3 Содержание канцерогенных веществ

Важной характеристикой пеков является содержание в них канцерогенных веществ. Традиционно используемые каменноугольные пеки характеризуются повышенной экологической опасностью из-за содержания канцерогенных полиароматических углеводородов, таких как бенз[а]пирен, коэффициент относительной токсичности которого принят за единицу, а также других ПАУ: флуорантен (0,034), бенз(а)антрацена (0,033), хризен (0,26), бенз[в]флуорантен (0,1), бенз[к]флуорантен (0,01), дибенз[а, h]антрацен (1,4), бенз[g, h, i]перилен (1,0), индено[1,2,3-с, d]пирен (0,1).

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии проведен анализ содержания в полученных экстрактивных пеках экологически опасных ПАУ. Анализ проводили для фракции, растворимой в толуоле. На рисунке 4.2 в качестве примера приведена хроматограмма толуольного экстракта пека УП6. Канцерогенную токсичность оценивали по содержанию бенз[а]пирена и по сумме канцерогенных ПАУ через бенз[а]пиреновый эквивалент (БЭ).

Бенз[а]пиреновый эквивалент (БЭ) пековых продуктов рассчитывали по формуле:

$$БЭ = \sum(КТ(i) \times C(i)), \quad (4.1)$$

где  $КТ(i)$  – относительный коэффициент токсичности отдельного ПАУ в смеси в соответствии с литературными данными [117];

$C(i)$  - концентрация  $i$ -ого ПАУ в смеси, мг/г.

В таблице 4.4 приведены данные анализа, из которых следует, что экстрактивные пеки имеют пониженную канцерогенную опасность: содержание бенз(а)пирена находится в пределах 4,6-6,4 мг/г, бенз[а]пиреновый эквивалент не превышает 16 мг/г.

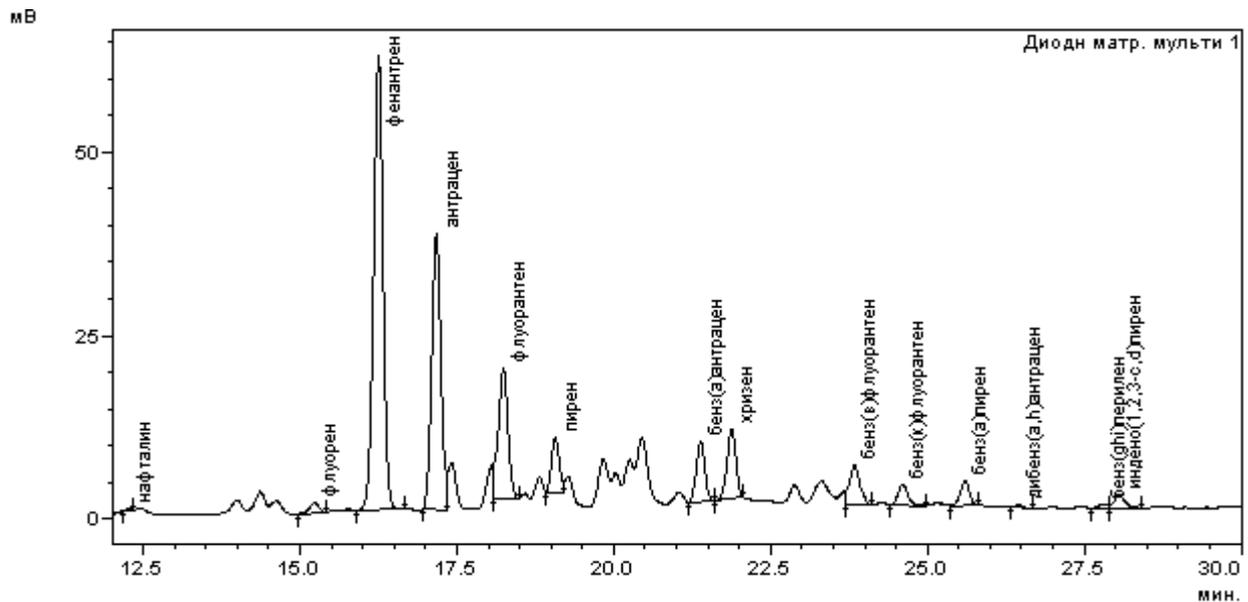


Рисунок 4.2 – Хроматограмма толуольного экстракта образца пека УП6

Таблица 4.4 - Содержание экологически опасных ПАУ в полученных экстрактивных пеках

| Пек  | Условия получения пека |                 |          | Бенз[а]пирен, мг/г | БЭ, мг/г |
|------|------------------------|-----------------|----------|--------------------|----------|
|      | уголь                  | температура, °С | время, ч |                    |          |
| УП 1 | ГЖ                     | 350             | 1        | 6,2                | 15,7     |
| УП 2 | ГЖ                     | 350             | 1        | 6,4                | 15,9     |
| УП 3 | ГЖ                     | 350             | 1        | 5,6                | 15,5     |
| УП 4 | ГЖ                     | 350             | 1        | 5,5                | 15,1     |
| УП 5 | ГЖ                     | 350             | 1        | 5,7                | 16,0     |

|       |    |     |   |     |      |
|-------|----|-----|---|-----|------|
| УП 6  | ГЖ | 380 | 1 | 5,0 | 14,6 |
| УП 7  | ГЖ | 400 | 1 | 4,6 | 13,6 |
| УП 8  | Г  | 380 | 3 | 5,4 | 15,7 |
| УП 9  | Ж  | 380 | 1 | 4,6 | 13,6 |
| УП 10 | Г  | 380 | 1 | 5,8 | 16,0 |

#### **4.4 Сопоставление состава, структурных и технических характеристик экстрактивных пеков с каменноугольным и нефтяным пеками**

Проведены сопоставительные определения состава, структурных и технических характеристик полученных экстрактивных пеков с соответствующими характеристиками промышленных каменноугольных, нефте-каменноугольных и нефтяных пеков. Образец каменноугольного пека был произведен на ПАО «Запорожжкокс», образец нефтекаменноугольного пека произведен компанией Ruetgers, образец нефтяного пека получен в лабораторных условиях атмосферной дистилляцией тяжелого газойля каталитического крекинга.

##### ***4.4.1 Технические характеристики***

Технические характеристики экстрактивных пеков сравнили с образцами промышленных каменноугольного, нефтяного и нефте-каменноугольного пеков. Сравнение результатов технического анализа полученных экстрактивных пеков с качеством традиционного каменноугольного пека (таблица 4.5) в целом указывает на повышенную температуру размягчения, более высокий выход летучих веществ и низкий коксовый остаток. Повышенная зольность в отдельных экстрактивных пеках требует совершенствования стадии обеззоливания. Содержание  $\alpha$  и  $\alpha_1$ -фракции сопоставимо с каменноугольным пеком и значительно выше, чем в нефтяном пеке.

Таблица 4.5 - Сопоставление технических показателей различных пеков

| Показатель   | Каменно-угольный | Нефте-каменно-угольный | Нефтяной | Экстрактивные |
|--|------------------|------------------------|----------|---------------|
| Температура размягчения «Кольцо и стержень», °С    | 88               | 103                    | 89       | 83-120        |
| Нерастворимые в толуоле ( $\alpha$ - фракция), %   | 35               | 24                     | 28,6     | 35-40         |
| Нерастворимые в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), % | 10,5             | 4,4                    | 0,4      | 0,9-7,8       |
| Коксовый остаток, %                                | 58               | 57                     | 48,5     | 40-44         |
| Выход летучих веществ, %                           | 54               | 58,5                   | 75       | 59-73         |
| Зольность, %                                       | 0,1              | 0,14                   | 0,06     | 0,1-1,3       |
| Сера, %  | 0,5              | 0,3                    | 0,4      | 0,3-0,4       |

Технические характеристики экстрактивных пеков слабо зависели от марки угля, использовавшегося для терморазложения. Существенное влияние на показатели качества оказывали условия дистилляции экстрактов и окислительная обработка пека воздухом.

#### **4.4.2 Элементный состав**

По данным элементного анализа, экстрактивные пеки содержат больше водорода и меньше углерода, чем каменноугольные и нефте-каменноугольные пеки (таблица 4.6). По содержанию углерода, водорода и серы они близки к нефтяным пекам. Атомное отношение углерода к водороду выше, чем для нефтяного пека, но ниже, чем для каменноугольного, приближается к нефте-каменноугольному. Экстрактивные пеки имеют повышенное содержание кислорода (2,3-3,3%) и азота (1,5-2,1%), по сравнению с промышленно выпускаемыми пеками.

Таблица 4.6 - Сопоставление химического состава экстрактивных пеков с каменноугольными и нефтяными

| Пек                   | Содержание, масс.% |         |         |         |         | С/Н     |
|-----------------------|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                       | С                  | Н       | N       | S       | O       |         |
| Экстрактивный         | 87,3-89,7          | 5,0-5,1 | 1,5-2,1 | 0,7-0,8 | 2,2-3,3 | 1,4-1,5 |
| Каменно-угольный      | 91-94              | 4,0-4,5 | 1,0-1,9 | 0,3-0,7 | 1,0     | 1,7-1,9 |
| Нефтекаменно-угольный | 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 |

#### 4.4.3 ИК-спектроскопия

На рисунке 4.3 сопоставлены ИК-спектры экстрактивных пеков со спектрами промышленных каменноугольного и нефтяного пеков. Наличие слабых полос поглощения в области 3420-3450 и в области 3800  $\text{см}^{-1}$  указывает на присутствие в пеках незначительного количества соединений с гидроксильными группами (фенолами, спиртами), а также азотсодержащих соединений со связями N-H. Судя по слабой полосе при 1700  $\text{см}^{-1}$  (в виде плеча при 1600  $\text{см}^{-1}$ ) в незначительном количестве присутствуют также производные альдегидов, ароматических кислот, сложных эфиров. В каменноугольном пеке данные соединения практически отсутствуют. Для каменноугольного, как и для нефтяного пеков, более характерно присутствие некоторого количества производных спиртов, простых и сложных эфиров и фенолов (полосы при 1035, 1150, 1180, 1240, 1250  $\text{см}^{-1}$ ), их присутствие в экстрактивных пеках слабо выражено.

В спектрах видны характеристичные полосы поглощения с максимумами при 2854, 2923  $\text{см}^{-1}$  и при 1452 и 1376  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные, соответственно, валентными колебаниями и деформационными колебаниями С-Н связей в насыщенных алифатических соединениях. Интенсивные полосы поглощения в области 1600  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям ароматического скелета, и при 700-900  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные внеплоскостными колебаниями С-Н связей в

ароматических кольца, указывают на значительное содержание в пеках ароматических структур.

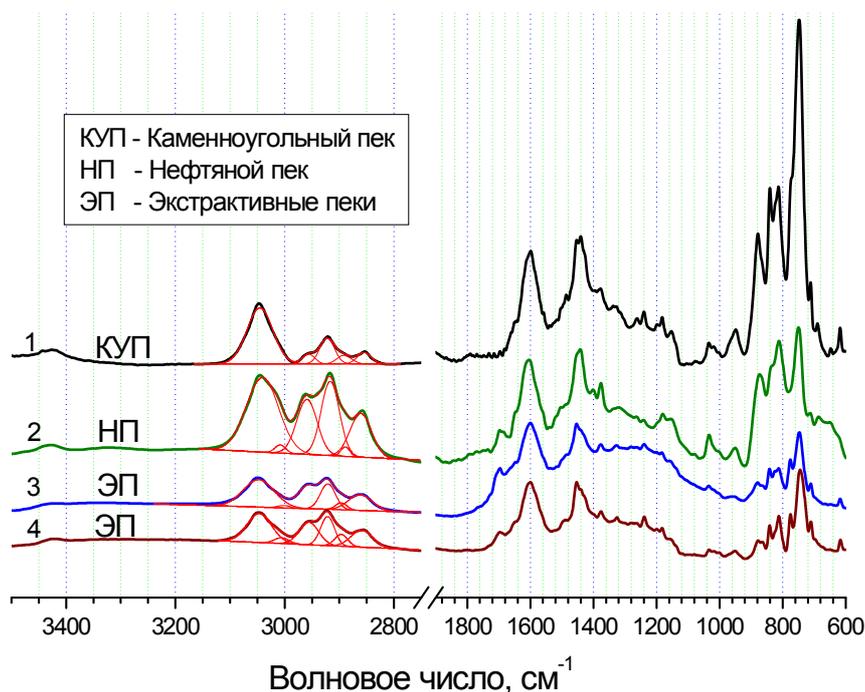


Рисунок 4.3 - ИК-Фурье спектры для каменноугольного (1), нефтяного (2) и экстрактивных пеков (3,4).

Асимметричная полоса поглощения с максимумом при  $3040\text{ см}^{-1}$  может быть связана как с валентными колебаниями С-Н связей в олефиновых соединениях, так и с валентными колебаниями ароматических С-Н связей. Для ИК-спектров пеков поглощение в этой области обычно относят к ароматическим С-Н связям [118, 112]. Разложение данной асимметричной полосы с максимумом при  $3040\text{ см}^{-1}$  на гауссовы составляющие показало, что имеется два типа ароматических атомов водорода с максимумами при  $3010$  и  $3047\text{ см}^{-1}$ , что может указывать на различные структурные позиции атомов водорода в поликонденсированных ароматических кольцах, рисунок 4.4.

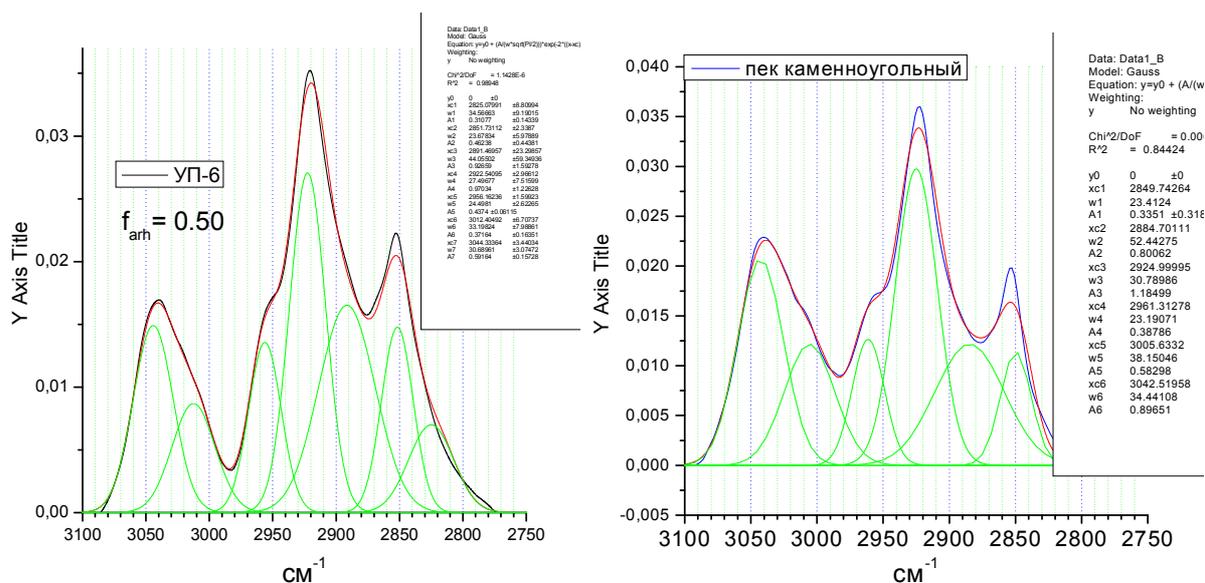


Рисунок 4.4 - Пример разложения ИК-полос в области 2750-3100  $\text{cm}^{-1}$  для экстрактивного и каменноугольного пеков

Ароматичность пеков является важным показателем их состава, характеризующим способность спекаться. Обычно степень ароматичности  $f_{\text{арН}}$  ИК-спектров характеризуют по соотношению интенсивностей полос поглощения валентных колебаний ароматических С-Н связей ( $3040 \text{ cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний метиленовых С-Н связей ( $2920 \text{ cm}^{-1}$ ). Сопоставление показало, что наибольшей долей ароматического водорода  $f_{\text{арН}}$  отличался каменноугольный пек: отношение интегральной интенсивности полосы при  $3040 \text{ cm}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос  $3040$  и  $2920 \text{ cm}^{-1}$  составляло 0,60. Нефтяной и экстрактивные пеки имели более низкую и близкую ароматичность по водороду ( $f_{\text{арН}}=0,42-0,50$ ). Таким образом, экстрактивные пеки имеют меньшую степень ароматичности по водороду, чем каменноугольный, и близки к нефтяному, что согласуется с данными элементного анализа.

По характеру спектра поглощения в области  $700-900 \text{ cm}^{-1}$ , отвечающей за внеплоскостные колебания С-Н связей в ароматических кольцах, можно судить также о степени замещенности (или конденсированности) ароматических колец. Из ИК-спектров следует, что для всех пеков наибольшую интенсивность в указанной области имеет полоса при  $747 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленная внеплоскостными колебаниями С-Н связей в ароматических кольцах с четырьмя соседними атомами

водорода (т.е. в незамещенных ароматических кольцах ароматических кластеров). Наименее интенсивна полоса при  $880\text{ см}^{-1}$ , отвечающая за внеплоскостные колебания изолированных С-Н связей в ароматических кольцах. Это указывает на невысокую степень замещенности ароматических колец во всех пеках. Заметим, что экстрактивные пеки отличаются от каменноугольного более сложной спектральной картиной в данной области, что указывает на некоторые особенности характера замещения в ароматических кольцах, возможно, из-за присутствия нафтен-ароматических циклов.

#### ***4.4.4 ЯМР-спектроскопия***

По спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  получены сравнительные данные по распределению атомов водорода и углерода по различным углеводородным структурам в экстрактивных пеках, каменноугольном и нефтяном пеках. Анализу подвергали фракцию, растворимую в  $\text{CDCl}_3$ .

##### **Спектры ЯМР $^1\text{H}$**

На рисунке 4.5 показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для двух образцов экстрактивных пеков. Вид спектров указывает на присутствие водорода, главным образом, в ароматических кольцах (область от 6.7 до 9.0 м.д). Значительно меньше водорода в различных алифатических группах (область менее 4.5 м.д).

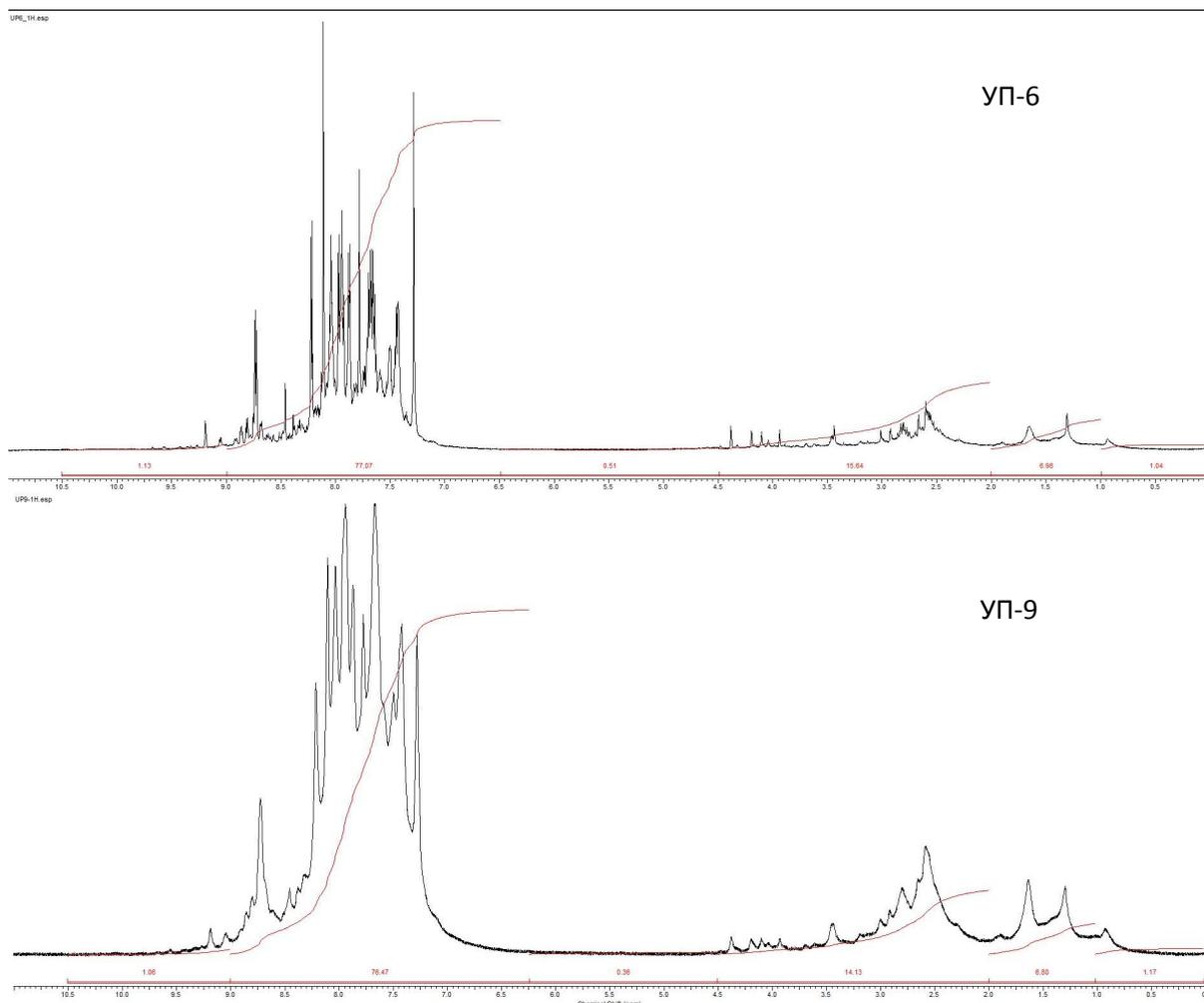


Рисунок 4.5 - Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  экстрактивных пеков УП-6 и УП-9

### Расчет структурных параметров молекул пеков

Для расчета структурных параметров использовали модель, в которой структура исследуемых соединений принималась совокупностью конденсированных ароматических колец, имеющих алкильные заместители и соединенных алкильными мостиками различной степени разветвленности. При расчете характеристик молекул пеков использовались данные ЯМР  $^1\text{H}$  по распределению водорода по различным позициям (таблица 4.7) и данные элементного анализа (атомные отношения углерод-водород). Были рассчитаны следующие характеристики молекул пеков: степень замещенности ароматических колец, средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах, степень ароматичности.

Расчет проводили по следующим формулам [119, 120, 121].

Степень замещенности ароматических колец:

$$\sigma = \frac{\frac{H_{\alpha}}{2}}{\frac{H_{\alpha}}{2} + H_{ar}} \quad (4.2)$$

Средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах:

$$n = \frac{\frac{H_{\alpha}}{2} + \frac{H_{\beta}}{2} + \frac{H_{\gamma}}{3}}{\frac{H_{\alpha}}{2}} \quad (4.3)$$

Ароматичность молекул:

$$F_{ar} = \frac{C - \frac{H_{\alpha}}{2} - \frac{H_{\beta}}{2} - \frac{H_{\gamma}}{3}}{C/H} \quad (4.4)$$

Численные данные обработки спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в соответствии с принятыми отнесениями приведены в таблице 4.7. Видно, что в состав ароматических структур входят 76-77 % атомов водорода. Незначительная доля (0,4-0,5%) приходится на олефиновые соединения, что подтверждает принятое выше отнесение полосы 3040 см $^{-1}$  в ИК-спектрах к ароматическому водороду.

Таблица 4.7 - Распределение водорода по структурным группам в пеках по данным спектров ЯМР $^1\text{H}$

| Интервал интегрирования, м.д. | Отнесение         | Распределение протонов, % |                       |              |
|-------------------------------|-------------------|---------------------------|-----------------------|--------------|
|                               |                   | экстрактивный пек УП9     | экстрактивный пек УП6 | нефтяной пек |
| 9,0-6,7                       | H <sub>Ar</sub>   | 76,5                      | 75,9                  | 46,2         |
| 6,7-4,5                       | H <sub>Olef</sub> | 0,4                       | 0,5                   | 3,4          |
| 4,5-2,0                       | H <sub>α</sub>    | 14,1                      | 15,6                  | 32,6         |
| 2,0-1,0                       | H <sub>β</sub>    | 6,8                       | 7,0                   | 15,9         |
| 1,0-0,0                       | H <sub>γ</sub>    | 1,2                       | 1,0                   | 0,6          |

*Примечание.* H<sub>γ</sub> - протоны метильных групп, не связанные с ароматическими кольцами или находящиеся к ним в γ-положении и далее; H<sub>β</sub> – протоны метильных, метиленовых и метиновых групп, находящиеся в β-положении по

отношению к ароматическому кольцу и двойной связи, а также метиленовые группы в насыщенных структурах;  $H_{\alpha}$  – протоны во всех алкильных группах в  $\alpha$ -положениях при ароматических кольцах и двойных связях;  $H_{Olef}$  – протоны олефиновых структур;  $H_{Ar}$  – протоны ароматических групп.

На основе полученных данных были рассчитаны показатели строения средней молекулы экстрактивных пеков и промышленных образцов, которые приведены в таблице 4.8. Видно, что в соответствии с рассчитанной моделью молекулы экстрактивных пеков характеризуются высокой ароматичностью, низкой степенью замещенности ароматических колец и короткими алкильными группами. По указанным показателям средней молекулы экстрактивные пеки близки к каменноугольным и нефтекаменноугольным.

Таблица 4.8 - Сопоставление структурных параметров молекул пеков по данным ЯМР  $H^1$

| Образец                     | C/H атом | $F_{ar}$ | $\sigma$ | n   |
|-----------------------------|----------|----------|----------|-----|
| Экстрактивный пек           |          |          |          |     |
| 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 пек         | 1,80     | 0,93     | 0,10     | 2,0 |
| Нефтекаменноугольный пек    | 1,60     | 0,87     | 0,17     | 2,0 |
| Нефтяной пек                | 1,25     | 0,80     | 0,26     | 1,5 |

*Примечание.*  $F_{ar}$  - ароматичность молекул,  $\sigma$  - степень замещенности ароматических колец, n - средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах.

### Данные спектров ЯМР $^{13}C$

На рисунке 4.6 показаны спектры ЯМР  $^{13}C$  для двух экстрактивных пеков. Полученные характеристики химического строения молекул экстрактивных пеков

подтверждены прямыми данными спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , которые показали, что доля атомов углерода в ароматических структурах составляла 90-95% (таблица 4.9). При этом преобладающая их часть (75-80%) входила в состав периконденсированных ароматических циклов (область 129,5-108 м.д.), значительно меньшая часть в катаконденсированные (область 160-129,5 м.д.). Доля углерода в алифатических углеводородных структурах (в алкильных группах) составляла всего 3-4%, в кислородсодержащих группах - 3-6 %.

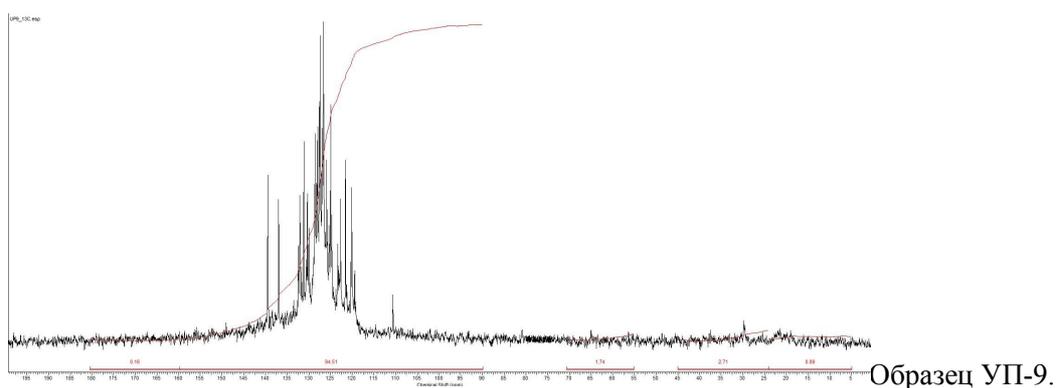
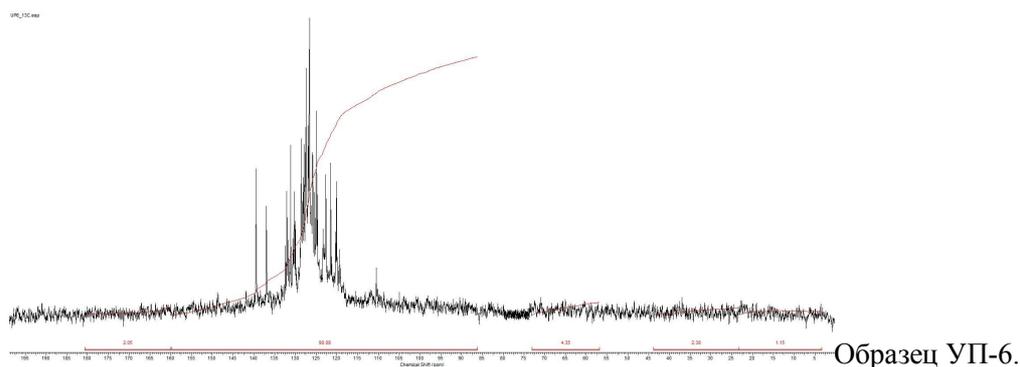


Рисунок 4.6 - Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  экстрактивных пеков УП-6 и УП-9

Таблица 4.9 - Распределение углерода по структурным позициям в молекулах экстрактивных пеков по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$

| Пек  | Интервал интегрирования, м.д. | Отнесение            | Интегральная интенсивность, % |
|------|-------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| УП-9 | 180-160                       | C=O                  | <1                            |
|      | 160-90                        | C <sub>ar</sub>      | 95                            |
|      | 70-55                         | C-O                  | 2                             |
|      | 45-25                         | CH <sub>2</sub> ; CH | 3                             |

|             |         |                                       |    |
|-------------|---------|---------------------------------------|----|
|             |         | алифатические                         |    |
|             | 25-0    | CH <sub>3</sub>                       | 1  |
| <b>УП-6</b> | 180-160 | C=O                                   | 2  |
|             | 160-90  | Car                                   | 90 |
|             | 70-55   | C-O                                   | 4  |
|             | 45-25   | CH <sub>2</sub> ; CH<br>алифатические | 2  |
|             | 25-0    | CH <sub>3</sub>                       | 1  |

#### 4.4.5 Структурные свойства

По данным, полученным методом рентгеновской дифракции, установлены особенности надмолекулярной организации молекул экстрактивных пеков в сравнении с промышленными образцами. На дифрактограммах образцов всех пеков наблюдали широкие асимметричные рефлексы в области  $2\Theta$  от 8 до 35° с максимумом около 25° и от 34 до 60 с максимумом при  $2\Theta$  около 43°. В соответствии с литературными данными [122, 114, 112] первый дифракционный рефлекс обусловлен определенной межмолекулярной упорядоченностью молекул пеков, второй - наличием внутримолекулярного упорядочения. Широкие асимметричные рефлексы отражали гетерогенность пеков и слабую упорядоченность пространственного структурирования молекул.

Компьютерное разложение широкого асимметричного рефлекса показало, что для всех пеков он хорошо описывался суперпозицией трех гауссиан. Положение гауссианы при 25° (соответствующее периоду идентичности 0,35 нм) и её сравнительно малая полуширина позволяют в соответствии с литературными данными интерпретировать её как отражение 002 от пакетов, образованных параллельно упакованными поликонденсированными ароматическими планарными молекулами, преимущественно не имеющими заместителей. Максимумы гауссиан проявлялись при близких углах отражения ( $2\Theta=25,3-25,5^\circ$ ),

что указывало на близкие расстояния между слоями, т.е. на их сравнительно упорядоченную упаковку в пакеты.

На рисунке 4.7 приведены в качестве примеры фрагменты дифрактограмм, отвечающие за межмолекулярную упорядоченность различных пеков

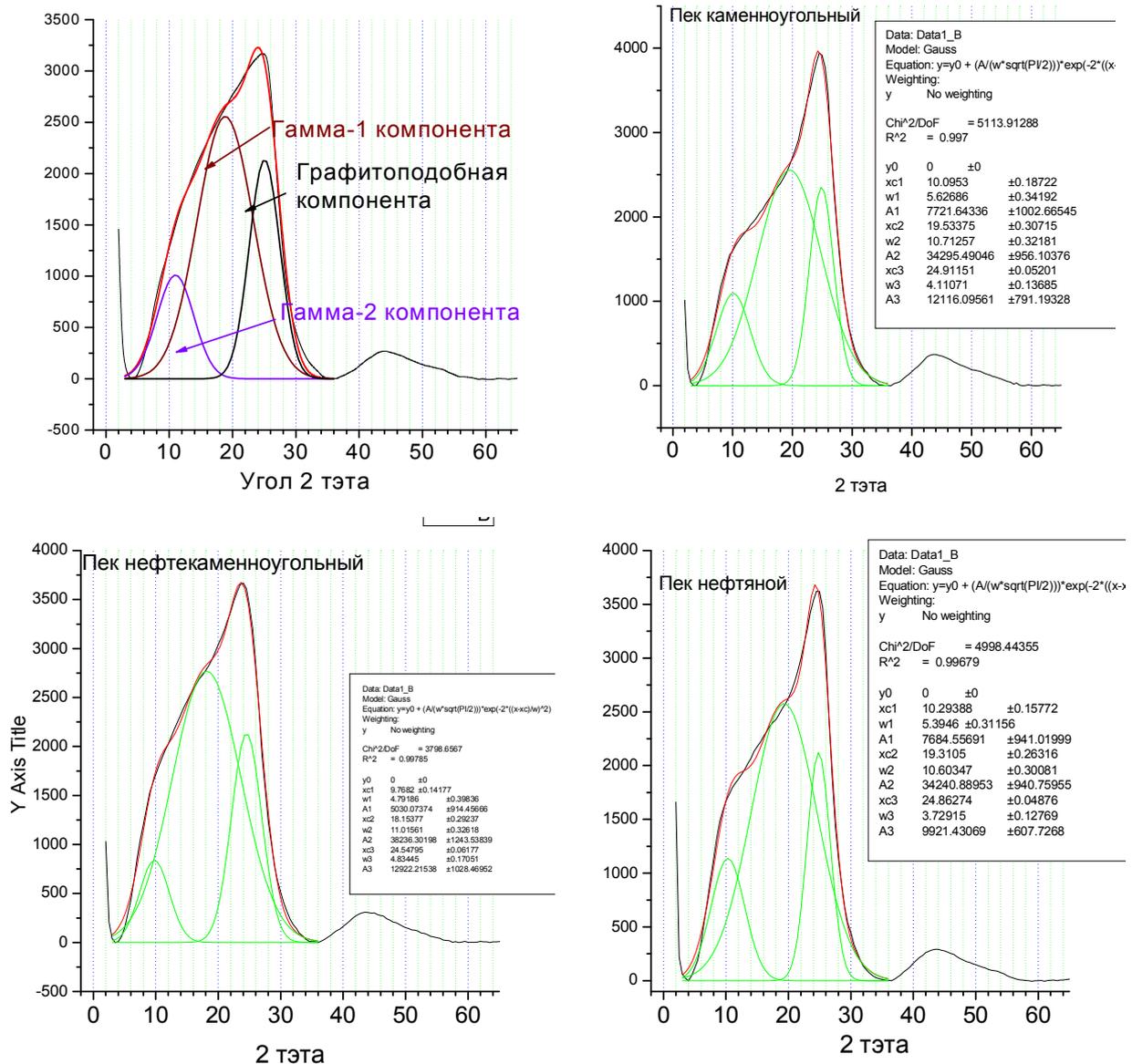


Рисунок 4.7 – Фрагменты типичных дифрактограмм экстрактивного пека и пеков сравнения

Две другие гауссианы с максимумами при  $19^\circ$  и  $11^\circ$  (периоды идентичности около 0,6 и 1,0 нм) в соответствии с [122, 114, 115] связаны с рассеянием на неупорядоченной части структуры пеков, которые обычно условно обозначают как гамма-компоненты. Принято считать, что  $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -компоненты состоят из

нафтенароматических молекул, поликонденсированных ароматических молекул с объемными заместителями, а также алифатических цепей молекул.

Относительную долю выделенных рентгенографических составляющих вычисляли по отношению площади под соответствующей гауссовской кривой к сумме площадей всех гауссовских составляющих рефлекса. В таблице 4.10 приведены данные по содержанию пространственных структур в экстрактивных, каменноугольном, нефте-каменноугольном и нефтяном пеках.

Из данных таблицы следует, что в составе экстрактивных пеков преобладает  $\gamma_1$ -компонента (56-62%), соответствующая мало упорядоченным фрагментам, содержащим ароматические и нафтенароматические молекулы. На долю «графитоподобной» компоненты ( $H_a$  – компоненты) в пеках приходилось 25-35%. В целом состав слабо зависел от марки угля. Повышенное содержание  $H_a$ -компоненты (35%) наблюдалось для пека из экстракта угля ГЖ, полученном при 350°C.

Таблица 4.10 - Состав рентгеноструктурных компонент в различных пеках

| Образец пека                     | Доля компоненты, % |            |            |
|----------------------------------|--------------------|------------|------------|
|                                  | $H_a$              | $\gamma_1$ | $\gamma_2$ |
| Экстрактивный пек                |                    |            |            |
| УП5, из угля ГЖ в АФ, 350°C, 1 ч | 35                 | 56         | 9          |
| УП6, из угля ГЖ в АФ, 380°C, 1 ч | 27                 | 61         | 11         |
| УП7, из угля ГЖ в АФ, 400°C, 1 ч | 27                 | 58         | 15         |
| УП9, из угля Ж в АФ, 380°C, 1 ч  | 25                 | 62         | 13         |
| УП10, из угля Г в АФ, 380°C, 1 ч | 25                 | 61         | 14         |
| Каменноугольный                  | 22                 | 63         | 14         |
| Нефтекаменноугольный             | 23                 | 68         | 9          |
| Нефтяной                         | 19                 | 66         | 15         |

Данные, приведенные в таблице 4.10, показывают, что по содержанию различных рентгеноструктурных компонент экстрактивные пеки близки к каменноугольным и нефтекаменноугольным.

Структурные параметры компонент пеков, рассчитанные по формулам 3.3-3.6, показаны в таблице 4.11 и на рисунке 4.8. Видно, что межслоевое расстояние в полиароматических пакетах в экстрактивных пеках близки и находятся в пределах 3,53-3,64 А. Толщина  $L_c$  пакетов составляет от 11,3 до 14,2 А, число слоев – от 4,1 до 5,0, диаметр слоя – от 20,4 до 24,8 А.

Таблица 4.11 - Структурные параметры графитоподобной  $H_a$ -компоненты пеков

| Образец пека                     | $d_{Ha}$ , А | $L_c$ , А | М   | $L_a$ , А |
|----------------------------------|--------------|-----------|-----|-----------|
| Экстрактивный пек                |              |           |     |           |
| УП5, из угля ГЖ в АФ, 350°C, 1 ч | 3.64         | 11.3      | 4.1 | 24.1      |
| УП6, из угля ГЖ в АФ, 380°C, 1 ч | 3.58         | 13.2      | 4.7 | 24.8      |
| УП7, из угля ГЖ в АФ, 400°C, 1 ч | 3.55         | 13.9      | 4.9 | 22.1      |
| УП9, из угля Ж в АФ, 380°C, 1 ч  | 3.53         | 14.2      | 5.0 | 20.4      |
| УП10, из угля Г в АФ, 380°C, 1 ч | 3.55         | 13.9      | 4.9 | 22.2      |
| Каменноугольный                  | 3.57         | 16.4      | 5.6 | 23.9      |
| Нефтекаменноугольный             | 3.62         | 14.0      | 4.8 | 21.9      |
| Нефтяной                         | 3.58         | 18.10     | 6.2 | 23.5      |

*Примечание.*  $d_{Ha}$  – расстояние между слоями;  $L_c$  – средняя толщина ароматической пачки; М – среднее число слоев в пачке;  $L_a$  - средний диаметр ароматического слоя.

На рисунке 4.8 сопоставлены структурные характеристики наиболее упорядоченной «графитоподобной» компоненты экстрактивных пеков с каменноугольным, нефте-каменноугольным и нефтяным пеками.

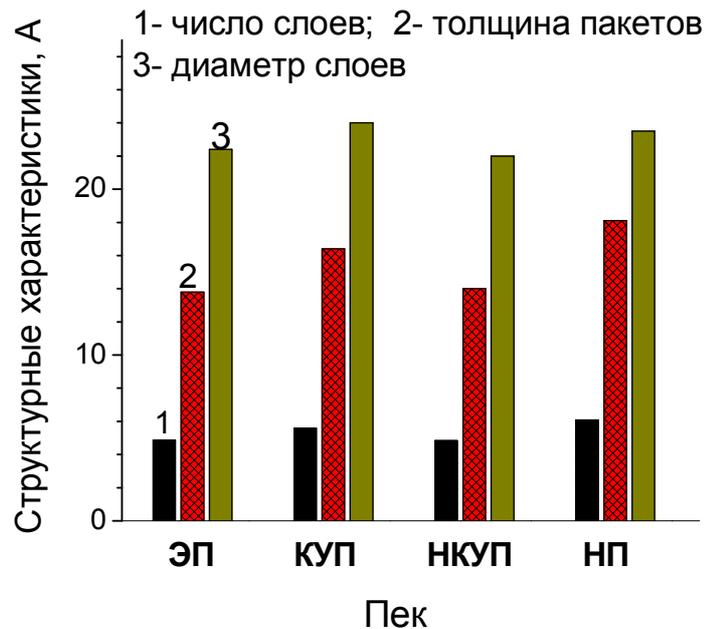


Рисунок 4.8 – Сопоставление структурных характеристик «графитоподобных» компонент экстрактивных (ЭП), каменноугольного (КУП), нефте-каменноугольного (НКУП) и нефтяного (НП) пеков

Таким образом, на основе результатов анализа дифракционных данных установлено, что экстрактивные пеки, как и пеки сравнения, представляли преимущественно аморфную (мало упорядоченную) гетерофазную матрицу, образованную в основном нафтен-ароматическими и ароматическими молекулами, имеющими заместители. В небольшом количестве в аморфной матрице были распределены сравнительно упорядоченные наноразмерные графеновые пачки. По составу структурных групп, содержанию графитоподобной компоненты и ее характеристикам экстрактивные пеки приближались к каменноугольным и нефте-каменноугольным.

#### ***4.4.6 Канцерогенность пеков***

По результатам хроматографического анализа на содержание ПАУ были определены концентрации бенз[а]пирена и по формуле 4.1 рассчитаны бенз[а]пиреновые эквиваленты для экстрактивных пеков и для промышленных образцов сравнения. Полученные данные приведены в таблице 4.12. Было

установлено, что экстрактивные пеки содержали более чем в 2 раза меньше бенз[а]пирена, чем каменноугольные. Бенз[а]пиреновые эквиваленты, рассчитанные из данных по содержанию других канцерогенных ПАУ, были также в 2 раза меньше, чем для каменноугольных. По этим показателям экстрактивные пеки близки к нефтекаменноугольному пеку. Нефтяной пек отличается наиболее низким содержанием канцерогенных ПАУ. Полученные значения бенз[а]пирена и бенз[а]пиренового эквивалента для промышленных пеков находятся в диапазоне, известном по литературным данным [35, 117, 123-125].

Таблица 4.12 - Сопоставление результатов анализа на содержание экологически опасных ПАУ в полученных экстрактивных пеках и традиционных пеках

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

## **5 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОКСО-ПЕКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА**

В данном разделе приведены результаты исследований поведения экстрактивного пека в ходе карбонизации в составе анодной массы с точки зрения применения для приготовления анодов для алюминиевой промышленности.

В электролизном производстве алюминия используются два основных типа промышленных анодов, которые готовят из коксо-пековой композиции: обожженный анод и самообжигающийся анод Содерберга. Основное отличие заключается в способе высокотемпературного обжига коксо-пековой массы (зеленого анода). Обожженные аноды подвергают высокотемпературному обжигу перед установкой в электролизер. Обжиг анодной массы в технологии Содерберга

осуществляется непосредственно в электролизере за счет выделяемого при электролизе тепла.

Анод должен иметь высокую прочность, обладать низким электрическим сопротивлением, низкой теплопроводностью и низкой реакционной способностью по отношению к воздуху и  $\text{CO}_2$ . Качество анода определяется качеством исходного нефтяного кокса и качеством кокса, образовавшегося из связующего пека.

Важным общим свойством пека в формировании качественных анодов и других углеродных композиционных материалов является его способность играть роль связующего для твердых частиц наполнителя. В качестве наполнителя при приготовлении анодных масс в большинстве способов используют нефтяной кокс. Измельченный кокс с определенным гранулометрическим составом смешивают с расплавленным пеком-связующим. При смешении пек смачивает частицы кокса, заполняет пространство между зернами и доступные поры наполнителя. С помощью вибрации или экструзии получают формованную зеленую коксо-пековую композицию, которую затем подвергают тепловой обработке при температуре от 1000 до 3000 °С. В процессе обжига пек, находящийся между зернами и в порах наполнителя, коксуется и в результате выполняет роль связующего материала между отдельными частицами наполнителя.

### **5.1 Методика приготовления анодной коксо-пековой композиции**

Приготовление лабораторного образца анода осуществляли по процедуре, принятой в производстве анодной массы для алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами. Для приготовления коксо-пековой композиции была наработана укрупненная лабораторная партия 1,2 кг экстрактивного пека из угля марки ГЖ. Показатели качества пека приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Показатели качества партии экстрактивного пека

| Показатель                                  | Значение |
|---|----------|
| Температура размягчения методом «КиС», °С   | 114      |
| Плотность действительная, г/см <sup>3</sup> | 1,25     |
| Коксовый остаток, %                         | 46,8     |
| Летучие вещества, %                         | 62,5     |
| М. д. веществ нерастворимых в толуоле, %    | 43,7     |
| М. д. веществ, нерастворимых в хинолине, %  | 7,8      |
| Зольность, %                                | 0,4      |
| Бенз[а]пирен, мг/г                          | 4,8      |

Для приготовления коксо-пековой композиции использовали прокаленный нефтяной кокс электродного качества, отобранный в анодном производстве алюминиевого завода, качество кокса, определенное стандартными методами анализа, приведено в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Качество прокаленного нефтяного кокса-наполнителя

| Показатель                                   | Значение характеристики | Метод испытаний |
|--|-------------------------|-----------------|
| Удельное электрическое сопротивление, мкОм*м | 460                     | ГОСТ 4668       |
| Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>  | 2,053                   | ГОСТ 22898      |
| М. д. серы, %                                | 2,90                    | ГОСТ 8606       |
| Зольность, %                                 | 0,15                    | ГОСТ 22692      |
| М. д. кремния, %                             | 0,005                   | ГОСТ 22898      |
| М. д. железа, %                              | 0,022                   | ГОСТ 22898      |
| М. д. ванадия, %                             | 0,040                   | ГОСТ 22898      |
| М. д. натрия, %                              | 0,004                   | ГОСТ 3213       |

Прокаленный нефтяной кокс подвергали измельчению с рассевом на фракции, полученные фракции использовали для составления коксовой шихты. Приготовленная коксовая шихта имела следующий гранулометрический состав, соответствующий промышленному составу:

фракция (-12,5+4,75) мм – 14%;

фракция (-4,75+1,18) мм – 24%;  
фракция (-1,18+0,212) мм – 17%;  
фракция (-0,212 мм) мм – 45%.

Смешение сухой коксовой шихты осуществляли в вУ-образном смесителе (рисунок 5.1), после чего нагревали в течение 2 ч в сушильном шкафу при 230 °С. Нагретую шихту загружали в бак лабораторного смесителя Eirich (рисунок 5.2) при 230°С. После стабилизации температуры к сухой нагретой шихте добавляли разогретый до температуры 230°С угольный экстрактивный пек. Содержание экстрактивного пека составляло 28% от всей композиции. Время смешения составляло 10 мин при температуре 230°С. Масса приготовленной таким способом коксо-пековой композиции составила 3 кг.



Рисунок 5.1 - У-образный смеситель шихты



Рисунок 5.2 - Смеситель Eirich

Горячую гомогенизированную коксо-пековую композицию запрессовывали (усилие 200 кгс) в предварительно нагретую металлическую гильзу с газопроницаемой углеродной пробкой в нижней части (рисунок 5.3 и 5.4). Внутренний диаметр гильзы составлял 65 мм, высота 700 мм.



Рисунок 5.3 - Металлические гильзы  
для запрессовки коксо-пековой  
композиции



Рисунок 5.4 - Гидравлический  
пресс для подготовки коксо-  
пековой композиции к обжигу

Сформованную коксо-пековую композицию подвергали обжигу по специальной программе в шахтной печи, оборудованной подвесным механизмом. Программа включала подъем температуры со скоростью  $15^{\circ}\text{C}/\text{час}$  с опусканием гильзы в шахту печи со скоростью  $6\text{ мм}/\text{час}$  (рисунок 5.5). При опускании гильзы в шахту и подъеме температуры композиция послойно проходила через пластичное состояние с конечной изотермической выдержкой при  $960^{\circ}\text{C}$  в течение 3 часов для формирования обожженного анодного материала.



Рисунок 5.5 - Металлические гильзы с коксопековой композицией в  
шахтной печи обжига

Приготовленный образец обожженного анодного материала на основе экстрактивного пека подвергли оценке технологических свойств по стандартной методике, изложенной в разделе 2.12.

## 5.2 Исследование морфологических характеристик обожженного анода

Анализ морфологических признаков приготовленной углерод-углеродной композиции показал, что в обожженном материале сохраняются границы между исходным обожженным коксом и образовавшимся коксом из экстрактивного пека. Структура частиц нефтяного кокса представлена упорядоченными вытянутыми волокнами, узкими усадочными трещинами (область А на рисунке 5.6) и округлыми порами (область D). Образовавшийся в результате пиролиза пековый кокс заполнял доступные поры и межзеренное пространство, выполняя роль связующего материала между отдельными частицами нефтяного кокса (область В). Он, в отличие от волокнистой структуры нефтяного кокса, имел мелкозернистую структуру (область С). Помимо пор, характерных для нефтяного кокса, в анодном материале присутствовали поры неправильной формы (область Е), которые, по-видимому, образовывались в результате эвакуации летучих веществ при коксовании пека.

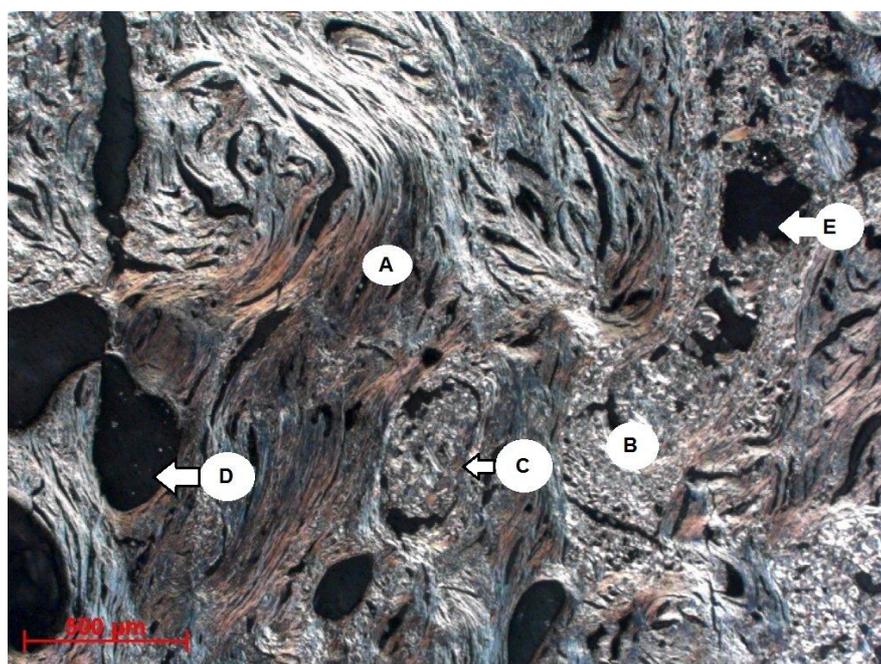


Рисунок 5.6 – Микрофотография обожженной коксопековой композиции с областями нефтяного кокса (А), порами в нефтяном коксе (D) и закоксовавшимся экстрактивным пеком (B,C,E)

### 5.3 Рентгенодифракционный анализ коксов и обожженного анода

На рисунке 5.7 показана рентгенограмма исходного нефтяного кокса, использованного в качестве наполнителя, и обожженного анодного образца, приготовленного с использованием экстрактивного пека в качестве связующего. На дифрактограмме присутствует пик с центром около  $2\theta$ , равном  $25,7^\circ$ , обусловленный межмолекулярным упорядочением углерода. Обработка этого рефлекса показала, что структура прокаленного нефтяного кокса представлена в основном графитоподобными пачками. Небольшая асимметрия малоуглового хвоста рефлекса может быть связана с наличием некоторого количества менее упорядоченных компонент (около 10%). Графитоподобные пачки содержали 8.6 слоев-графенов с межслоевым расстоянием 3.48 А (против 3.35 А в графите) со средним диаметром 24,7 А и общей толщиной пачки 26,4 А (таблица 5.3). При термической обработке коксо-пековой композиции графитоподобные пачки в полученном обожженном анодном композите отличались несколько меньшим числом слоев (8,0) и меньшим диаметром (22,7 А) при неизменном межплоскостном расстоянии.

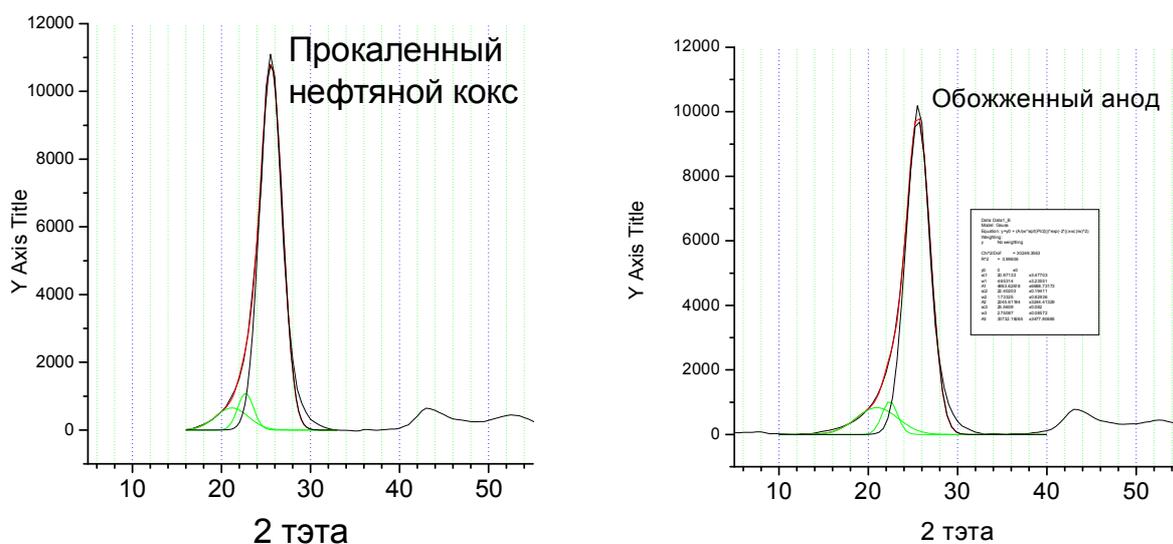


Рисунок 5.7 - Рентгенограмма прокаленного нефтяного кокса и приготовленного образца обожженного анода

Таблица 5.3 - Рентгеноструктурные характеристики прокаленного нефтяного кокса и приготовленного на его основе обожженного анода.

| Образец         | $d_{002}$ , А | $L_c$ , А | М   | $L_a$ , А |
|-----------------|---------------|-----------|-----|-----------|
| Нефтяной кокс   | 3,48          | 26,4      | 8,6 | 24,7      |
| Обожженный анод | 3,48          | 24,5      | 8,0 | 22,7      |

*Примечание.*  $d_{002}$  – расстояние между слоями;  $L_c$  – средняя толщина ароматической пачки; М – среднее число слоев в пачке;  $L_a$  - средний диаметр ароматического слоя.

#### 5.4 Физико-механические свойства

Результаты физико-механических испытаний обожженного анодного композита приведены в таблице 5.4, исходный протокол испытаний приведен в Приложении 1. Для сравнения в таблице приведены требования к анодной массе, используемой в производстве алюминия.

Таблица 5.4 - Результаты испытаний обожженной коксо-пековой композиции, приготовленной на основе экстрактивного пека из угля марки ГЖ

| Показатель  | Значение | Требования к промышленной анодной массе по ТУ 48-5—80-86 |
|---|----------|--|
| УЭС, мкОм*м   | 73       | $\leq 75$  |
| Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>                 | 297      | $\geq 300$   |
| Общая пористость, %                                     | 26,3     | $\leq 30$  |
| Разрушаемость в СО <sub>2</sub> , мг/см <sup>2</sup> ч  | 48,2     | $\leq 60$  |
| Реакционная способность в воздухе, мг/см <sup>2</sup> ч | 140,4    | $\leq 150$   |
| Зольность, %  | 0,4      | $\leq 0,5$   |

Результаты испытаний показали, что по основным показателям качество приготовленного обожженного анодного образца с использованием экстрактивного пека в качестве связующего отвечает требованиям промышленной анодной массы, используемой при производстве алюминия. Удельное электросопротивление, общая пористость образца находилась в пределах нормы (таблица 5.3). Реакционная способность по отношению к воздуху и разрушаемость в  $\text{CO}_2$  соответствовали нормативным показателям. Предел механической прочности на сжатие находится на нижнем допустимом уровне, что, вероятно, объясняется низкой смачивающей способностью экстрактивного пека по отношению к прокаленному нефтяному коксу.

Таким образом, полученные данные показывают, что альтернативный пек, приготовленный методом терморастворения углей, по основным техническим показателям приближается к каменноугольному пеку. Он может применяться либо самостоятельно в составе коксо-пековой композиции, либо в виде добавки к каменноугольному пеку для изготовления анодной массы для производства алюминия электролитическим способом.

Полученные результаты и выводы представляют интерес также для использования пеков при производстве электродов для электродугового производства стали, в катодных блоках алюминиевых электролизеров, в производстве углеволоконных композитов, графитированного углерода, строительных материалов, леточной массы и других ценных углеродных изделий.

## **6 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА**

### **6.1 Материальный баланс процесса получения экстрактивного пека**

В таблице 6.1 приведен материальный баланс отдельных этапов и в целом процесса получения экстрактивного пека методом терморастворения углей. Для

составления материального баланса использовали эксперимент с углем марки ГЖ и антраценовой фракцией в качестве растворителя.

Таблица 6.1. - Материальный баланс процесса получения экстрактивного пека растворением угля ГЖ в АФ при температуре 380°C и длительности 1 ч. Отделение зольной части методом отстаивания при 250°C, дистилляция экстракта до температуры 350°C с выдержкой 10 мин.

|                                    |                                  |       |       |
|------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|
| Растворение                        | Уголь                            | г     | 250   |
|                                    | Растворитель                     | г     | 550   |
|                                    | Суспензия                        | г     | 800   |
|                                    | Газ                              | г     | 1,1   |
|                                    | Дистилляты                       | г     | 7,4   |
|                                    | Экстракт                         | г     | 768   |
|                                    | Массовый баланс экстракции       | %     | 96,9  |
| Фильтрация                         | Поступило на фильтр              | г     | 768   |
|                                    | Обеззоленный продукт экстракции  | г     | 612   |
|                                    | Зольная часть                    | г     | 156   |
|                                    | Массовый баланс фильтрации       | %     | 79,7  |
| Дистилляция                        | Поступило на дистилляцию         | г     | 612   |
|                                    | Отогнано                         | г     | 130   |
|                                    | Пек (Остаток)                    | г     | 481   |
|                                    | Выход пека,                      | %     | 78,6  |
|                                    | Масс баланс дистилляции          | %     | 99,8  |
| Баланс растворителя                | Загружено (вход)                 | г     | 550   |
|                                    | Отогнано (выход)                 | г     | 137,4 |
|                                    | Вход-Выход                       | г     | 412,6 |
|                                    | Баланс растворителя (выход/вход) | %     | 24,9  |
| В целом                            | Уголь ГЖ                         | г     | 250   |
|                                    | Растворитель                     | г     | 550   |
|                                    | Всего на входе                   | г     | 800   |
|                                    | Газ                              | г     | 1,1   |
|                                    |                                  | %     | 0,1   |
|                                    | Обеззоленный экстракт, от сырья  | г     | 612   |
|                                    |                                  | %     | 76,5  |
|                                    | Зольный остаток, от сырья        | г     | 156   |
|                                    |                                  | %     | 19,5  |
|                                    | Пек (выход) от сырья             | г     | 481   |
|                                    | %                                | 60,1  |       |
| Всего дистиллятов (выход) от сырья | г                                | 137,4 |       |
|                                    | %                                | 17,2  |       |

|                     |   |      |
|---------------------|---|------|
| Всего на выходе     | г | 774  |
| Масс баланс в целом | % | 96,8 |

## 6.2 Схема производственного процесса

Принципиальная схема производственного цикла по выпуску партии угольного пека представлена на рисунке 6.1.

Технологию осуществляют следующим образом в периодическом режиме.

Готовят угольную шихту. Используют высокометаморфизованные марки углей Г или ГЖ после обогащения.

Выполняют следующие операции:

1. Дробление угля до крупности 0,1 – 1,0 мм с использованием известного дробильного оборудования, например, валковых (двухвалковых) и молотковых дробилок. Возможно использование иного оборудования, позволяющего провести измельчение до размера частиц необходимой крупности.

После завершения процесса дробления угля желательно проведение дополнительного подготовительного тонкого или особо тонкого грохочения на ситах с отверстиями размером 1; 0,5; 0,25; 0,1 мм или классификации с отбором нижнего класса (подрешеточный продукт) крупностью — 1 + 0,1 мм.

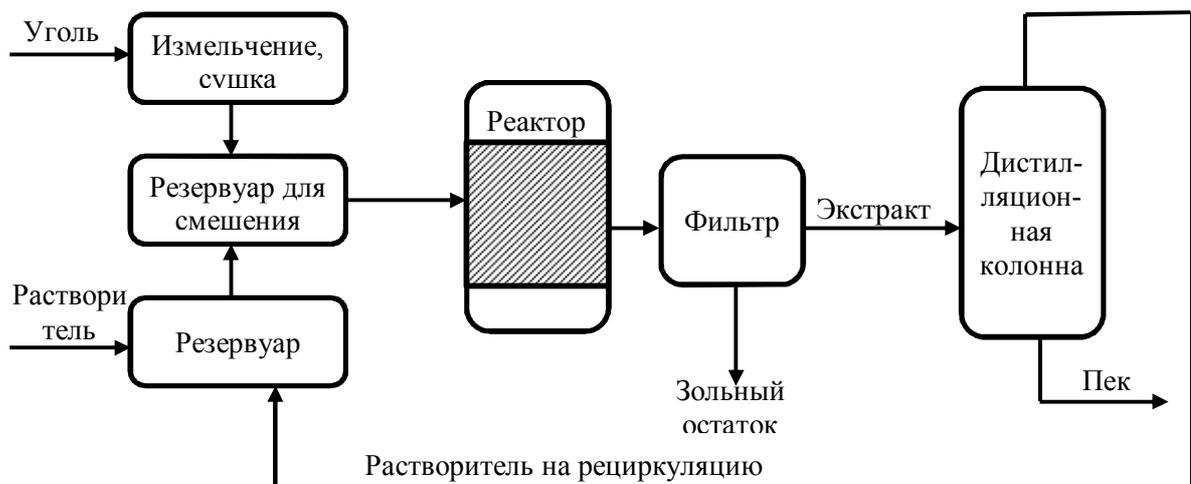


Рисунок 6.1 - Принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения экстрактивного пека

## 2. Сушка дроблёного угля.

Сушка угля выполняется с использованием известного сушильного оборудования - трубчатые паровые сушилки, вихревые камеры, трубы-сушилки, в которых теплоносителем служат горячие дымовые газы с минимальным содержанием кислорода (0,1-0,2%), для предотвращения окисления, до остаточной влажности не более 1,5 %.

Температура процесса – 150-200 °С;

Продолжительность – зависит от типа сушильного аппарата.

Получают угольную шихту.

3. Смешивание угольной шихты с антраценовой фракцией в соотношении 1:2 по массе в реакторе-смесителе (аппарате ёмкостного типа) с нижней разгрузкой, оборудованном центральной механической мешалкой якорного типа с электрическим приводом.

Материал реактора – сталь. Объем реактора зависит от производительности реактора (от 1000 до 3000 дм<sup>3</sup>).

Продолжительность – 0,25-0,5 часа.

Скорость перемешивания – 30-60 об/мин.

Получают угольно- масляную смесь/суспензию.

Выгружают из реактора-смесителя и направляют в реактор-автоклав

4. Высокотемпературная экстракция проводится в реакторе-автоклаве. Реактор-автоклав оборудован центральной якорной мешалкой с электрическим приводом, системой вывода газообразных продуктов реакции.

В автоклав загружают угольно-каменноугольно-масляную смесь/суспензию, включают принудительное перемешивание. Давление в системе создается за счет паров реакционной массы.

Поддерживают технологические параметры:

Температура 350-380 °С;

Давление: до 1,4 МПа;

Продолжительность 1-3 часа.

Получают угольный экстракт. Экстракт выгружают и направляют в отстойник.

5. Разделение твердой и жидкой фракции методом горячего отстаивания. Отстойник представляет собой вертикальный цилиндрический стальной аппарат с системой нижней выгрузки и с рубашкой для поддержания температуры.

Параметры операции:

Температура 200 °С;

Продолжительность 3 часа.

Происходит первичное разделение продукта на растворимую и нерастворимую фракции. Нерастворимую фракцию (зольную часть) направляют в приёмник зольного продукта и далее утилизируют. Растворимую фракцию – угольный экстракт направляют на фильтрование.

6. Фильтрование выполняют в промышленном друк-фильтре с обогревом обечайки. Первый, второй и третий слои фильтрующей перегородки выполнены из металлической сетки с размером ячейки, соответственно – 0,5 мм, 70 мкм, 70 мкм. Четвёртый нижний слой выполнен из стекловолокна. Поддерживают технологические параметры:

Температура 200 °С;

Давление: 1,0-2,0 МПа;

Продолжительность около 3 часов.

Происходит окончательное разделение твердой фракции зольного продукта и жидкой фракции угольного экстракта. Получают обеззоленный экстракт. Направляют его на дистилляцию.

7. Перегонка. Обеззоленный экстракт нагревают в трубчатой печи до 375-405 °С и подают в перегонный куб или на питающую тарелку ректификационной колонны. Отбирают фракции к.к. –350 °С (легкокипящая фракция), 350 °С – н.к. (высококипящая фракция).

Легкокипящую фракцию (к.к. –350 °С) направляют на рециркуляцию для смешения с первичным сырьем, либо реализуют как сырье для производства технического углерода.

Высококипящая фракция (350 °С – н.к.) представляет собой экстрактивный пек. Полученный экстрактивный пек направляют на гранулирование.

### 6.3 Использование побочных продуктов

#### 6.3.1. Легкая фракция

Легкая фракция продуктов терморастворения углей может быть направлена на рециркуляцию с целью снижения расхода первичного сырья. Химический состав суммарной легкой фракции (таблица 6.2), определенной методом хромато-масс-спектрометрии, идентичен составу исходной антраценовой фракций.

Согласно приведенному в таблице 6.1 массовому балансу, при реализации процесса в промышленных условиях возможна регенерация 20-25% растворителя посредством перегонки при остаточном давлении.

Таблица 6.2 - Содержание основных компонентов в легкой фракции угольного экстракта после вакуумной перегонки

| Наименование компонента | Химическая формула               | Молекулярная масса, а.е.м. | T <sub>кипения</sub> , °С | Содержание, мас. % |
|-------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------|
| Нафталин                | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>   | 121,17                     | 217,7                     | 0,08               |
| Хинолин                 | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N  | 129,16                     | 238                       | 0,12               |
| 1-Метилнафталин         | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>  | 142,20                     | 244,7                     | 0,11               |
| 2-Метилнафталин         | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>  | 142,20                     | 241                       | 0,17               |
| Индол                   | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N  | 117,15                     | 254                       | 0,07               |
| Дифенил                 | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>  | 154,21                     | 254-255                   | 0,05               |
| Аценафтен               | C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>  | 154,20                     | 279                       | 1,63               |
| Флуорен                 | C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>  | 166,20                     | 293-295                   | 3,31               |
| 1-Нафтол                | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O | 144,17                     | 288                       | 0,82               |
| 2-Нафтол                | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O | 144,17                     | 295                       | 1,14               |

|           |                                 |        |         |       |
|-----------|---------------------------------|--------|---------|-------|
| Фенантрен | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> | 178,23 | 338-340 | 14,08 |
| Антрацен  | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> | 178,23 | 340     | 3,16  |

### 6.3.2 Зольный остаток растворения углей

Испытания зольного остатка термического растворения углей в антраценовой фракции показали, что по своему химическому составу данный продукт близок к исходным углям – сырью процесса термического растворения. Зольность нерастворившейся части угля марки ГЖ составила от 5,5 до 9,2% в зависимости от условий терморазложения и способа отделения. Содержание серы 0,53-0,61 %, содержание бенз[а]пирена – не более 2,0 мг/г остатка. Результаты химического анализа состава золы остатка приведены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Состав золы исходного угля и зольной части экстракта

| Уголь                                   | Содержание в золе, мас. % |                                |                                |      |     |                   |                  |                 |                  |      |      |
|---|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|------------------|-----------------|------------------|------|------|
|   | SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SrO  | BaO  |
| Исходный уголь                          | 13,1                      | 15,4                           | 21,1                           | 22,7 | 3,4 | 2,0               | 0,77             | 18,7            | 1,00             | 0,48 | 0,61 |
| 1 (нижний) слой зольной части экстракта | 10,6                      | 9,9                            | 27,0                           | 26,1 | 4,3 | 1,47              | 0,5              | 17,4            | 0,33             | 0,48 | 0,68 |
| 2 слой зольной части экстракта          | 12,3                      | 12,9                           | 21,4                           | 17,1 | 3,4 | 2,5               | 0,7              | 24,1            | 1,2              | 0,7  | 1,3  |

Полученные результаты показывают, что наиболее легко происходит отставание веществ, содержащих железо, серу, щелочные и щелочноземельные металлы, труднее осаждаются соединения алюминия и кремния. Как видно из таблицы 6.3, химический состав зольного остатка термического растворения углей обусловлен химическим составом исходных углей.

В качестве прототипа для разработки рекомендаций по использованию зольного остатка растворения углей представляется перспективным рассмотрение

золошлаковых отходов, образующихся после сжигания углей на ТЭЦ. Состав золошлаковых отходов значительно различается в зависимости от применяемого сырья и способов улавливания и хранения. На основе анализа литературных данных, наиболее близкими по составу к исследуемому зольному остатку растворения углей является сухая зола уноса, получаемая из циклонов и электрофильтров на ТЭЦ.

Возможные области применения зольного остатка растворения углей следующие:

- В строительной индустрии: производство асфальтовых смесей, силикатного кирпича, газосиликатобетонных блоков и изделий, сухих строительных смесей, вяжущих и добавок к цементу и пр.;
- В химической промышленности: производство катализаторов, резинотехнических изделий реактопластов и термопластичных материалов и пр.;
- В других областях: производство тонких ультрадисперсных наполнителей.

Зольная часть термического растворения угля, содержащего следы растворителя за счет наличия в составе углеводородных компонентов и смол, характеризуется повышенной теплотворной способностью. После добавки мазута такой продукт можно использовать в качестве топлива для собственных нужд предприятия или ТЭЦ.

Другим возможным направлением переработки зольной части продуктов термического растворения угля, содержащей углеводородную составляющую, является переработка совместно с «отходами» угольной отрасли, такими как низкосортные, высокозольные, окисленные, по размеру кусков класса штыб 0-6 мм, влажные мелкодисперсные угли (кек) – трудно поддающимися переработке для дальнейшего использования и продвижению на рынок. Такими технологиями являются, например, получение топливного генераторного газа одним из способов газификации, сжигание водоугольной суспензии.

В последнее время предложено значительное количество проектов по переработке угля и отходов угледобычи и углеобогащения с применением

газогенераторных технологий для получения кокса и генераторного газа, используемого для получения тепла и электроэнергии, в том числе российскими разработчиками. Например, технологический процесс слоевой газификации некондиционного угля на воздушном дутье происходит в режиме «обратной тепловой волны». Газификации подвергаются летучие компоненты угля, в том числе остатки растворителя. Основным продуктом является среднетемпературный кокс с низким остаточным выходом летучих веществ (2-6 %) и горючий газ, который используется в качестве энергетического топлива.

Таким образом, в настоящее время имеют направления эффективного использования и утилизации зольного остатка процесса термического растворения углей, основными из которых являются:

- использование в качестве топлива для собственных нужд предприятия;
- использование в качестве сырья для установок по выработке энергетического газообразного топлива;
- использование в качестве сырья для строительной, дорожной и химической промышленности.

#### **6.4 Экономическая оценка производства**

Замена традиционного каменноугольного пека пеком, полученным экстракцией углей решает ряд экологических и экономических проблем. С экологической точки зрения использование экстрактивного пека при производстве углеродной продукции позволит снизить более чем в два раза выбросы канцерогенных полиароматических веществ, что положительно скажется на состоянии окружающей среды и здоровье людей, а также будет способствовать снижению экологических штрафов предприятий, использующих сегодня каменноугольный пек. С экономической точки зрения при налаженном производстве экстрактивного пека исчезнет необходимость приобретения импортного каменноугольного пека производства Китая и Украины, цена которого достигает 550 долларов США за тонну, а доля составляет 40-45% от

всего объема, потребляемого в России. При стоимости производства экстрактивного пека равном или меньшем стоимости ввозимого импортного каменноугольного можно говорить о рентабельности разработанной технологии.

Для расчета себестоимости производства 1 т пека использовали данные материального баланса, таблица 6.1. Предполагается размещение опытного производства на территории действующего коксохимического производства, что позволит использовать действующие мощности базового предприятия для проведения стадий измельчения угля, дистилляции экстракта, гранулирования пека, улавливания и утилизация образующихся газообразных продуктов. Размещение производства на действующем предприятии, например на Кузбассе, позволит также оптимизировать логистические затраты, поскольку необходимое сырье, антраценовая фракция, вырабатывается этим же предприятием, а стоимость доставки угля минимальна. На начальном этапе целесообразно рассчитать себестоимость производства экстрактивного пека без учета капитальных затрат на оснащение дополнительным оборудованием цеха смолоперегонки коксохимического производства.

В таблице 6.4 в соответствии с материальным балансом представлена потребность в сырье для производства 1 т экстрактивного пека.

Таблица 6.4 - Потребность в сырье на выпуск 1 т экстрактивного пека

| Наименование сырья                             | Потребность в сырье (в расчете на выпуск 1 т), т | Стоимость 1 т сырья |
|--|--|---------------------|
| Уголь марки ГЖ                                 | 0,521  | 1500 руб.           |
| Антраценовое масло<br>с учетом возврата<br>24% | 1,146<br>0,871                                   | 17 000 руб.         |

Себестоимость производства складывается из затрат на приобретение сырья, его транспортировку и переработку:

$C_{\text{эп}} = (T_y + C_y) \cdot M_y + C_{\text{аф}} \cdot M_{\text{аф}} + П$ , где

$C_{\text{эп}}$  – себестоимость 1 т экстрактивного пека;

$T_y$  – транспортные расходы на доставку угля на расстояние не более 200 км, 300 руб./т;

$C_y$  – стоимость 1 т угля, таблица 6.2;

$M_y$  – масса угля для выпуска 1 т пека, таблица 6.2;

$C_{\text{аф}}$  – стоимость 1 т антраценовой фракции, таблица 6.2;

$M_{\text{аф}}$  – масса антраценовой фракции для выпуска 1 т пека с учетом рециклинга, таблица 6.2;

$П$  – стоимость переработки сырья в пек, 50% от стоимости сырья.

Себестоимость производства 1 т экстрактивного пека:

$$C_{\text{эп}} = (300 + 1500) \cdot 0,521 + 17000 \cdot 0,871 + 50\% = 23\ 618 \text{ руб.}$$

При пересчете на курс доллара (65 руб./долл.) стоимость 1 т пека составит 363 долл. США/т, что меньше стоимости импортного китайского пека.

Таким образом, рассчитанная плановая стоимость экстрактивного пека позволяет использовать его в производстве углеродной продукции взамен импортного каменноугольного. 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучен процесс растворения углей различной степени метаморфизма от бурого до каменного жирного в антраценовой фракции каменноугольной смолы 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 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 экстрактов с высоким выходом. Показано, что они могут быть получены при терморастворении углей марок ГЖ и Ж в среде антраценовой фракции при температуре 350-380 °С, давлении не более 2 МПа без применения молекулярного водорода.
3. Впервые проведено сравнительное исследование химического состава и структурных характеристик экстрактивного, каменноугольного, нефтекаменноугольного и нефтяного пека. 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 антраценовой фракцией она может использоваться для переработки каменного угля в экстракты.
5. Впервые установлено, что экстрактивные пеки по сравнению с каменноугольным пеком характеризуются значительно более низким содержанием канцерогенных ПАУ (в 2-3 раза).
6. Показано, что экстрактивный пек может быть использован в качестве альтернативного связующего для приготовления анодной массы при производстве алюминия электролитическим способом.
7. Предложена промышленная производственная схема для выпуска экстрактивного пека.

### Список сокращений и условных обозначений

|  |   |
|--|---|
| АФ   | антраценовая фракция                                      |
| БЭ   | бенз[а]пиреновый эквивалент                               |
| ВАК  | высшая аттестационная комиссия                            |
| К.О.   | коксовый остаток  |
| КЖ, К, Ж, ГЖ, ОС,<br>ГЖО, КО, Г, КС,<br>КСН, ДГ, ТС, СС, Д | марки углей в соответствии с ГОСТ 25543                   |
| КУП  | каменноугольный пек                                       |
| М.д.   | массовая доля   |
| Н/С  | атомное отношение водорода к углероду                     |
| НКУП   | нефтекаменноугольный пек                                  |
| НП   | нефтяной пек  |
| $H_a$  | дифракционный рефлекс, приписываемый графитоподобной фазе |
| ОМУ  | органическая масса углей                                  |
| ПАУ  | полиароматические вещества                                |
| СПК  | тяжелая смола полукоксования                              |
| $T_{\text{кип}}$   | температура кипения                                       |
| $T_{\text{КиС}}$   | температура размягчения методом «Кольцо и стержень»       |
| $T_{\text{ок}}$  | температура окисления                                     |
| $T_{\text{пер}}$   | температура дистилляции                                   |
| $T_{\text{реакции}}$                                       | температура реакции                                       |
| $T_{\text{тр}}$  | температура терморастворения                              |
| УЭС  | удельное электросопротивление                             |
| $\gamma$ -фракция  | фракция, растворимая в гептане                            |
| $A^d$  | зольность угля в пересчете на сухое состояние             |
| $C^{\text{daf}}$   | массовая доля углерода в пересчете на сухое беззольное    |

|                     |  |
|---------------------|--|
|                     | состояние  |
| $H^{daf}$           | массовая доля водорода в пересчете на сухое беззольное состояние   |
| $R_Q$               | показатель отражения витринита   |
| $S^{daf}$           | массовая доля серы в пересчете на сухое беззольное состояние   |
| $V^{daf}$           | массовая доля летучих веществ в пересчете на сухое беззольное состояние  |
| $\alpha$ -фракция   | фракция, нерастворимая в толуоле   |
| $\alpha_1$ -фракции | фракция, нерастворимая в хинолине  |
| $\alpha_2$ -фракция | фракция, растворимая в хинолине, но не растворимая в толуоле   |
| $\beta$ -фракция    | фракция, растворимая в толуоле, но нерастворимые в гептане   |
| $\gamma_1$          | дифракционный рефлекс, приписываемый отражению от насыщенных циклических и нафтенароматических углеводородных структур |
| $\gamma_2$          | дифракционный рефлекс, приписываемый отражению от парафиновых и кислородсодержащих соединений.                         |
| $\tau_{пер}$        | время выдержки при максимальной температуре дистилляции  |
| $\tau_{тр}$         | длительность термоокисления  |
| $F_{ар}$            | ароматичность молекул  |
| $\sigma$            | степень замещенности ароматических колец   |
| $n$                 | средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах   |

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров, О. Ф. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков [Текст] / О. Ф. Сидоров, А. Н. Селезнёв // Российский химический журнал. – 2006. – Т. № 1. – С. 16–24.
2. Бейлина, Н. Ю. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы [Текст] / Н. Ю. Бейлина, Г. С. Догадин, А. В. Насибулин, А. В. Петров. // Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. - № 5. – С. 25-28.
3. Костиков, В.И. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий [Текст] / В. И. Костиков, В. М. Самойлов, Н. Ю. Бейлина, Б. Г. Остронов // Рос. хим. ж. – 2004. – Т. 48. – № 5. – С. 64-75.
4. Rabah, M. Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces [Text] / M. Rabah, E. M. M. Ewais // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35. Issue 2. – P. 813–819/
5. Wang, Z. Structural characterization of the thermal extracts of lignite [Text] / Z. Wang, H. Shui, C. Pan // Fuel Processing Technology. – 2014. – V. 120. – P. 8–15.
6. Абрамов, О. Н. Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья [Текст] / О. Н. Абрамов Т. Л. Апухтина Д. В., Сидоров, В. А. Храмова // Химическая технология неорганических и органических веществ. – 2015. – Т. 58. - № 5. – С. 86-89.
7. He, X. Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template [Text] / X. He, R. Li, J. Qiu, K Xie, P. Ling, M. Yu, X. Zhang, M. Zheng // Carbon. – 2012. – Vol. 50. Issue 13. – P. 491–492.
8. Petrova, B. Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol [Text] / B. Petrova, B. Tsyntsarski, T. A. Budinova, N. Petrov, L. F. Velasco, C. O. Ania // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 172. Issue 1. – P. 102–108.
9. Alcañiz-Monge. CO<sub>2</sub> separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. [Text] / Alcañiz-Monge, J. P. Marco-Lozar, M. A. Lillo-Ródenas // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. Issue 5. – P. 915–919.
10. Обзор рынка каменноугольной смолы в СНГ. Издание 2-ое, дополненное и переработанное [Текст] – Москва, 2010. – 18 с.

11. Чистяков, А. Н. Химия и технология переработки каменноугольных смол [Текст] : учеб.пособие для вузов / А. Н. Чистяков. – Челябинск : Metallurgy, 1990. – 160 с.
12. Шмалько, В. М. Мезофаза каменноугольных пеков [Текст] / В. М. Шмалько, В. В. Карчакова, Ф. Ф. Чешко // Углекимический журнал. – 2013. – № 12. – С. 42–48.
13. Meier, M. W. Anodes: The Impact of Raw Material Quality and Anode Manufacturing Parameters on the Behaviour in Electrolysis [Text] / M. W. Meier // In The 23rd International Course on Process Metallurgy of Aluminium. Oye H.A. Tapir Uttrykk, Trondheim. – 2004. – P. 203.
14. Zander, M. A review of the significance of polycyclic aromatic chemistry for pitch science [Text] / M. Zander, G. A. Collin // Fuel. – 1993. – Vol. 72. – P. 1281–1285.
15. Хьюм, Ш.М. Реакционная способность анода. Пер с англ. [Текст] / Ш. М. Хьюм. – Красноярск: Изд-во «Кларетианум», 2003. – 460 с.
16. Янко, Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров [Текст] / Э. А. Янко. – М. : Руда и металлы, 2001. – 671 с.
17. Madshus, S. Thermal reactivity and structure of carbonized binder pitches [Text] : Doctoral thesis for the degree of Doktor Ingenior / S. Madshus. – Trondheim, 2005. – 133 p.
18. Андрейков, Е. И. Термоокисление смесей пиролизного и каменноугольного пеков [Текст] / Е. И. Андрейков, О. В. Красникова // Химия твердого топлива. – 2006. – №5. – С. 30–39.
19. Куркин, В. В. О влиянии термоокисления и термовыдержки на качество электродного пека [Текст] / В. В. Куркин, Е. И. Андрейков // Кокс и химия. – 2006. – № 11. – С. 26–31.
20. William, E. Coal tar using high efficiency evaporative distillation method and hydrocarbon mixed pitch product [Text] : Pat. JP 2002338967 / William E., Mc Henry Ronald E. – 27.11.2002.
21. Thomas, A. Coal tar and hydrocarbon mixture pitch and the preparation and use of thereof [Text] : Pat. EP 1401960 / Thomas A. ; applicant and patentee the Koppers Industries, Inc. – claimed 09.06.2002 ; published 31.03.2004.
22. Xiajun, L. Effects of pitches modification on properties of TiB<sub>2</sub>-C composite cathodes [Text] / L. Xiajun, X. Jian, L. Yanqing, F. Zhao // Light Metals. – 2009. – Vol. 4. – P. 1145–1149.

23. Wombles, R. Laboratory anode comparison of Chinese modified pitch and vacuum distilled pitch [Text] / R. Wombles, J. Baron // *Light metals*. – 2006. – Vol. 3. – P. 535–540.
24. Сидоров, О. Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков. 1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека [Текст] / О. Ф. Сидоров // *Кокс и химия*. – 2002. – № 9. – С. 35–43.
25. Mochida, I. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch [Text] / I. Mochida, Y. Korai, C. H. Ku, F. Watanabe, Y. Sakai // *Carbon*. – 2000. – Vol. 38. – P. 305–328.
26. Андрейков, Е. И. Низкотемпературное окисление пекового, нефтяного и сланцевого полукоксов [Текст] / Е. И. Андрейков, О. В. Красникова, О. В. Корякова // *Химия твердого топлива*. – 2010. – № 1. – С. 22–30.
27. Андрейков, Е. И. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза [Текст] / Е. И. Андрейков, О. В. Красникова, И. С. Амосова // *Кокс и химия*. – 2010. – № 8. – С. 39–46.
28. McHenry, E. R. Coal-Tar/Petro Industrial Pitches [Text] / E. R. McHenry // *Light Metals*. – 1997. – P. 543–548.
29. Machado, M. L. Evaluation of the Relationship between PAH Content and Mutagenic Activity of Fumes from Roofing and Paving Asphalts and Coal Tar Pitch. [Text] / M. L. Machado, P. W. Beatty, J. C. Fetzer, A. H. Glickman, E. L. McGinnis // *Fundamental and Applied Toxicology*. – 1993. – Vol. 21. – P. 492–499.
30. Угапьев, А. А. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения [Текст] / А. А. Угапьев, О. И. Дошлов // *Вестник ИрГТУ*. – 2013. – № 6. – С. 151–156.
31. Mannweiler, U. C. Reduction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in anodes by using petroleum pitch as binder material / U. Mannweiler, R. C. Perruchoud // *Light Metals*. – 1997. – P. 555–558.
32. Хайрутдинов, И. Р. Опыт производства и применения нефтяных пеков [Текст] : Тематический обзор / И. Р. Хайрутдинов [и др.]. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1994. – 48 с.
33. Хайрутдинов, И. Р. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья [Текст] / И. Р. Хайрутдинов, М. М. Ахметов, Э. Г. Теляшев // *РХЖ*. – 2006. – Т. L № 1. – С. 25–28.

34. Красникова, О. В. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза [Текст] : автореф. дис. канд. техн. наук / О. В. Красникова. – Уфа: ИОС им И. Я. Постовского, 2013. – 20 с.
35. Wombles, R. H. Developing Coal Tar/Petroleum Pitches [Text] / R. H. Wombles, M. D. Kiser // *Light Metals*. – 2000. – P.537–541.
36. Perez, M. Formulation, structure and properties of carbon anodes from coal tar pitch/ petroleum pitch blends [Text] / M. Perez, M. Granda, R. Santamaria, J.A. Vina, R. Menendes // *Light Metals*. – 2003. – Vol. 4. – P. 495–501.
37. Coal tar pitch blend having low polycyclic aromatic hydrocarbon content and method of making thereof [Text] ; Pat. US 5746906 A. US 08/513,329 / E. Ronald McHenry, William E. Saver ; applicant and patentee the Koppers Industries, Inc.– claimed 10.08.1995 ; published 05.05.1998.
38. Low PAH pitch and process for same [Text] ; Pat. CA2136376 A1 / William R. Roder, Eric F. V. Scriven. ; applicant and patentee the Reilly Industries, Inc. – claimed 22.11.1994 ; published 24.05.1995.
39. Alvarez, P. Characterization and Pyrolysis Behavior of Novel Anthracene Oil Derivatives [Text] / P. Alvarez, M. Granda, J Sutil, R Menendez, J. J. Fernandez, J. A. Vina // *Energy and fuel*. – 2008. – Vol. 22. – P. 4077–4086.
40. Alvarez, P. Preparation of Low Toxicity Pitches by Thermal Oxidative Condensation of Anthracene Oil [Text] / P. Alvarez, M. Granda, R. Menendez, J. J. Fernandez, J. A. Vina // *Environ. Sci. Technol.* – 2009. – Vol. 43. – P. 8126–8132.
41. Diez, N. Optimisation of the melt-spinning of anthracene oil-based pitch for isotropic carbon fibre preparation. [Text] / N. Diez, P. Alvarez, R. Santamaria, C Blanco, R Menendez, M Granda // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – Vol. 93. – P. 99–104.
42. Москалев, И. В. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы / И.В. Москалев, Т.Г. Тиунова, Д.М. Кисельков, А.П. Петровых, В.А. Вальцифер, В.Н. Стрельников // *Кокс и химия*. – 2014. - №11. –С. 19-29.
43. Калечиц, И. В. Химические вещества из угля [Текст] / И. В. Калечиц; пер. с нем. Под ред. И.В.Калечица. – М. : Химия, 1980. – 616 с.
44. Юровский, А. З. Минеральные компоненты твердых горючих ископаемых [Текст] / А. З. Юровский. – М. : Недра, 1968. – 214с.

45. Jonathan, P. The molecular representations of coal – A review [Text] / P. Jonathan, J. P. Mathews, L. Alan, A. Chaffee // Fuel. – 2012. – Vol. 96. – P. 1–14.
46. Redlich, P. I. Studies related to the structure and reactivity of coals. 14. Chemical characterization of a suite of Australian coals [Text] / P. I. Redlich, W. R. Jackson, F. P. Larkins // Fuel. – 1989. – Vol. 68. – № 2. – P. 222–230.
47. Yoshida, T. Liquefaction reaction of coal. 2. Structural correlation between coal and its liquefaction products [Text] / T. Yoshida, K. Tokuhashi, H. Narita // Fuel. – 1985. – Vol. 64. – № 7. – P. 897–901.
48. Скрипченко, Г. Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов [Текст] / Г. Б. Скрипченко // ХТТ. – 2009. – № 6. – С. 7–14.
49. Krichko, A. A. New ideas of coal organic matter chemical structure and mechanism of hydrogenation processes [Text] / A. A. Krichko, S. G. Gagarin // Fuel. – 1990. – V. 69. – P.885–891.
50. Given, P. H. The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals: a debate [Text] / P. H. Given, A. Marzec, W. A. Barton, L. J. Lynch, B. C. Gerstein // Fuel. – 1986. – V. 65. – № 2. – P. 155–163.
51. Neil, P. H. Dependence of coal liquifaction behaviour on coal characteristics. 9. Liquefaction of a large set of high-sulphur coal samples [Text] / P. H. Neil, L. J. Shadle, P. H. Given // Fuel. – 1988. – V. 67. – № 11. – P. 1459–1464.
52. Larsen, J. W. The role of non-covalent interactions in coal structure [Text] / J. W. Larsen, M. Nishioka, C. S. Pan // Int. Coal Science Conference. – 1989. – V. 1. – P. 9–12.
53. Ndaji, F. E. Effects of solvent steric properties on the equilibrium swelling and kinetics of solvent swelling of coal [Text] / F. E. Ndaji, R. V. Thomas // Fuel. – 1995. – V. 74. – № 6. – P. 842–845.
54. Green, T. K. Coal swelling in binary solvent mixtures: pyridine-chlorobenzene and N,N-dimethylaniline-alcohol [Text] / T. K. Green, J. W. Larsen // Fuel. – 1984. – V. 63. – № 11. – P. 1538–1543.
55. Калечиц, И. В. Об изменении реакционной способности органической массы канско-ачинского бурого угля в процессе ожижения [Текст] / И. В. Калечиц, В. В. Ченец, В. Г. Липович // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С. 67–72.
56. Ченец, И. И. О роли стабилизации первичных продуктов деструкции при ожижении канско-ачинских углей [Текст] / И. И. Ченец, Н. И. Смирнов, В. Н.Кротова, И. В. Калечиц // Химия твердого топлива. – 1986. – № 5. – С. 45–48.

57. Бирюков, Ю. В. Термическая деструкция спекающихся углей [Текст] / Ю. В. Бирюков. – М. : Metallurgy, 1980. – 117 с.
58. Мирошниченко, А. М., Степаненко М.А. Томашевская М.К.. Улановский М.Л. // ХТТ. 1978. №1. С.21.
59. Школлер, М. Б. Полукоксование каменных и бурых углей [Текст] / М. Б. Школлер. – Новокузнецк : Инженерная Академия России, Кузбасский филиал, 2001. – 232 с.
60. Головин, Г. С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования [Текст] : Каталог-справочник / Г. С. Головин, А. С. Малолетнев. – М. : НТК «Трек», 2007. – 292 с.
61. Молчанова И.В., Казаков З.С., Смуткина З.С., Егорова О.И. // ХТТ. 1971. №4. С. 107.
62. Привалов, В. Е. Каменноугольный пек [Текст] / В. Е. Привалов, М. А. Степаненко. – М. : Metallurgy, 1981. – 208 с.
63. Вихорев А.А., Кротова В.Н., Рохина В.Ф. // Кокс и химия. 1990. №10. С.32-33.
64. Бруер, Г. Г. Сборник. Научные технологии угледобычи и углепереработки [Текст] / Г. Г. Бруер, С. В. Ивкин // Межд. науч-практ. конференция. – Кемерово : ИУХМ СО РАН. Кузбассвузиздат, 1998. – С. 25.
65. Чалик С.М., Свердлин В.А., Шмагин Я.Г. и др. // ХТТ. 1977. №2. С. 84.
66. Медяник, В. С. Полукоксование углей в Кузбассе: состояние и перспективы [Текст] / В. С. Медяник // Материалы Международного симпозиума «Углекислота и экология Кузбасса». Кемерово. – 2011. – С. 17–21.
67. Блохин, А. «Нефти» на триста лет [Текст] / А. Блохин, М. Петров, Р. Салихов // Нефть России. – 2008. – № 11. – С. 67–71.
68. Бейлина, Н. Ю. Получение и промышленное использование коксов изотропной структуры на основе сланцевых смол [Текст] / Н. Ю. Бейлина, Н. И. Петрович, А. Н. Селезнев, А. А Свиридов // ХТТ. – 2005. – № 4. – С. 54–60.
69. Русьянова, Н. Д. Углекислота [Текст] : научное издание / Н. Д. Русьянова. – М. : Наука, 2003. – 320 с.
70. Bockrath, V. C. Chemistry of hydrogen donor solvents [Text] / V. C. Bockrath, C. Bradley // In Coal Science, ed. by M.L. Gorbaty, J.W. Larsen and I. Wender. New York : Acad. Press. – 1983. – V. 2. – P. 65.

71. Whitehurst, D.D. Coal Liquefaction. The Chemistry and Technology of Thermal Processes [Text] / D.D. Whitehurst, T. O. Mitchel, M. Farcassiu. – N.-Y.-London-Toronto-Sydney-San Francisco: Acad. Press, 1980. – 370 p.
72. Kuznetsov, P. N. The nature of the synergistic effect of binary tetralin-alcohol solvents in Kansk-Achinsk brown coal liquefaction [Text] / P. N. Kuznetsov, J. Bimer, P. D. Salbut // Fuel Processing Technology. – 1997. – V. 50. I. 2–3. – P. 139–152.
72. Малолетнев, А. С. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей [Текст] / А. С. Малолетнев, М. Я. Шпирт // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LI. № 6. – С. 44–53.
73. Дьякова, М. К. Термическое растворение твердых топлив [Текст] / М. К. Дьякова, Н. В. Мелентьева // ЖПХ. – 1943. – Т. XVI. № 7–8. – С. 296–.
74. Кричко, А. А. Нетопливное использование углей [Текст] / А. А. Кричко, В. В. Лебедев, И. Л. Фарберов. – М. : Недра, 1978. – 215 с.
75. Филиппов Б.С., Горовой Г.П. // Кокс и химия. 1957. №8. С.46.
76. Станкевич В.В., Демидова А.И, Рогайлин М.И. и др // ХТТ. 1976. № 5. С.108.
77. Забавин, В. И. Каменные и бурые угли [Текст] / В. И. Забавин. – М.: Наука, 1964. – 195 с.
78. Школлер, М. Б. О производстве специальных каменноугольных связующих [Текст] / М. Б. Школлер, Ю. Е. Прошунин // Кокс и химия. – 2008. – № 1. – С. 12–15.
79. Ichnatowicz M., KulczyckaI. // Proceedings of the Fifth Ann. Inter. Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh (PA), 1988. P.613.
80. Хренкова, Т. М. Механохимическая активация углей [Текст] / Т. М. Хренкова. – М. : Недра, 1993. – 176 с.
81. Кузнецов, П. Н. Новые способы получения жидких углеводородов из бурых углей с применением активационных воздействий и железосодержащих катализаторов [Текст] / П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, С. М. Колесникова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18. № 3. – С.283–298.
82. Кузнецов, П. Н. Свойства бурых углей как сырья для технологической переработки [Текст] / П. Н. Кузнецов // ХТТ. – 2013. – № 6. – С.19–24.
83. Li, C. Effect of acid treatment on thermal extraction yield in ashless coal production [Text] / C. Li, T. Takanohashi, T. Yoshida // Fuel. – 2004. – V. 83. – P. 727–732.

84. Noriyuki Okuyama, Atsushi Furuya, Nobuyuki Komatsu, Takuo Shigehisa. // Proceedings Intern. Conf. on Coal Science and Technology, Okinawa, October. 2005. Report 4B02.
85. Takanohashi, T. Effects of hyper coal Addition on coke strength and thermoplasticity of coal blends [Text] / T. Takanohashi, T. Shishido, I. Saito // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – P. 1779–1783.
86. Stansberry, P. G. Development of binder pitches from coal extract and coal tar pitch blends [Text] / P. G. Stansberry, J. W. Zondlo // Light Metals. – 2001. – P. 581–586.
87. Technical and economical assessment of mild coal extraction [Text] : Subcontract No 2691-UK-DOE-1874. Final report. – University of Kentucky, Center for Applied Energy Research and New Carbon LLC, Consortium for premium carbon products from coal, 2005. – 30 p.
88. Yang, J. Characteristics and carbonization behaviors of coal extracts / J. Yang, Stansberry P., Zondlo J., Stiller A. // Fuel Processing Technology. 2002. V. 79. P. 205-222.
89. Suriyapraphadilok, U. Comparison of Alternative coal derived binder pitches for carbon materials [Text] / U. Suriyapraphadilok, C. Jennis-McGroarty, J Andersen // Prep. Pap.-am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. – 2004. – V. 49(2). – P. 636.
90. Heredy, L. A. Phenanthrene Extraction of Bituminous Coal [Text] / L. A. Heredy, F. Fugassi // Phenanthrene extraction of bituminous coal. In Coal science, ed. by P. Given. Washington, DC: Advances in Chemistry, American Chemical Society. – 1966. – V. 55. – P. 448–459.
91. Andrews, R. Mild coal extraction for the production of anode coke [Text] / R. Andrews, D. Jacques, T. Rantell // Light metals. – 2009. – P. 963–968.
92. Andrews, R. Mild coal extraction for the production of anode coke from Blue Gem coal [Text] / R. Andrews, T. Rantell, D. Jacques, J. Hower // Fuel. – 2010. – V. 89. – P. 2640–2647.
93. Shui, H. Effect of hydrothermal treatment on the extraction of coal in the CS<sub>2</sub>/NMP mixed solvent [Text] / H. Shui, Z. Wang, G. Wang // Fuel. – 2006. – V. 85. – P. 1798–1802.
94. Iino, M. Characterization of the extracts and residues from CS<sub>2</sub>- N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent extraction [Text] / M. Iino, T. Takanohashi, S. Osuga, H. Tsueta, Y. Sanokawa // Fuel. – 1989. – V. 68. – P. 1588–1593.

95. Iino, M. Extraction of coals with CS<sub>2</sub>- N-methyl-2-pyrrolidinone mixed solvent at room temperature [Text] / M. Iino, T. Takanohashi, S. Osuga, K. Toda // Fuel. – 1988. – V. 67. – P. 1639–1647.
96. Shui, H. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents [Text] / H. Shui, Y. Zhou, H. Li, Z. Wang, Z. Lei, S. Ren, C. Pan, W. Wang // Fuel. – 2013. – V. 108. – P.385–390.
97. Bartle, K. D. Chemical nature of a supercritical-gas extract of coal at 350 °C [Text] / K. D. Bartle, T. G. Martin, D. F Williams // Fuel. – 1975. – V. 54. – № 4. – P. 226–235.
98. Kershaw, J. R. Supercritical gas extraction of south African Coals [Text] / J. R. Kershaw, J. Jezko // Separation Science and Technology. – 1982. – V. 17. № 1. – P. 151–166.
99. Kershaw, J. R. Supercritical gas extraction of Victorian brown coals: The effect of coal properties [Text] / J. R. Kershaw, J. Overbeek, L. J. Bagnell // Fuel. – 1985. – V. 64. № 8. – P. 1070–1074.
100. Sangon, S. Supercritical Coal Extraction with Toluene-Tetralin and Toluene-Ethanol Mixtures [Text] / S. Sangong, S. Ngamprasertsith, P. Prasassarakich // 12th International Conference on Coal Science. Cairns, Australia. – 2003. – Paper 3B5/1–10.
101. Makgato, M. Alkali-assisted coal extraction with polar aprotic solvents [Text] / M. Makgato, I. Moitsheki, L. Shako // Fuel Processing Technology. – 2009. – V. 90. – P. 591–598.
102. Garcia, R. Supercritical gas extracts from low-quality coals: on the search of new precursors for carbon materials [Text] / R. Garcia, A. Arenillas, F. Rubiera // Fuel Processing Technology. – 2004. – V. 86. – P. 205–222.
103. Papole, G. Characterization of medium-temperature Sasol-Lurgi gasifier coal tar pitch [Text] / G. Papole, W. Focke, N. Manyala // Fuel. – 2012. – Vol. 98. – P. 243–248.
104. Исобаев, М. Д. Получение технического пека из смолянистых отходов производства генераторного газа и его токсические свойства [Текст] / М. Д. Исобаев, Ш. Мингобаев, М. Турдиалиев, Э. Х. Пулатов // Сб. «Углекимия и экология Кузбасса». Международный российско-казахстанский симпозиум. Кемерово. – 2014. – С. 40.
105. Winschel, R. A. An analysis of the accomplishments of the DOE direct coal liquefaction program, 1976-2000 [Text] : Preprints / R. A. Winschel, F. P. Burke, D.

- Gray, G. Tomlinson // American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. – 2003. – V. 48. – P. 149–152.
106. Zhang, Y. Construction and operation of Shenhua's modern coal- to-liquid and chemicals demonstration projects [Text] / Y. Zhang // Journal of China Coal Society. – 2011. – V. 36. № 2. – P. 179–184.
107. Скрипченко, Г. Б. Результаты основных исследований в институте горючих ископаемых по разработке научных основ технологии углеграфитовых материалов [Текст] / Г. Б. Скрипченко // ХТТ. – 2005. – № 1. – С. 61–75.
108. Smook, D. Removal of mineral material from solvent-refined coal by solvent extractions [Text] / D. Smok // Fuel Processing Technology. – 2007. – V. 88. – P. 795–798.
109. Poot, M. Extraction of coal-tar pitches with toluene near the critical point: gasification and coal hydrogenated pitches [Text] / M. Poot, R. Everson // Fuel. - 1999. - V. 78. - P. 1017-1025.
110. Сянлинь, Чэн Получение игольчатого кокса из остатка ожижения угля [Текст] / Чэн Сянлинь, Ли Гонин, Пэн Яоли [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – № 5. – С.11–15.
111. Королев, Ю.М. Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение низкометаморфизованных углей / Ю.М.Королев, С.Г. Гагарин, В.И. Фриесен, Микаэлан // Кокс и химия. – 1997. - № 12. - С. 2-8.
112. Королев, Ю.М. Рентгенографическое исследование аморфных углеродных систем / Ю. М.Королев // Химия твердого топлива, 1995. - № 5. - С.99-103.
113. Королев, Ю.М. Рентгенографическое исследование гумусового органического вещества / Ю. М.Королев // Химия твердого топлива, 1989. - № 6. - С.11-19.
114. Саранчук, В. И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля [Текст] / В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев. – Киев : Изд-во Наукова Думка, 1988. – 190 с.
115. Камьянов, В. Ф. Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западно-сибирской нефти [Текст] / В. Ф. Камьянов // Нефтехимия. – 1989. – Т.ХХІХ. – № 1. – С. 3–13.
116. Бейлина, Н. Ю. Новая концепция переработки коксохимической смолы [Текст] / Н. Ю. Бейлина, В. В. Заманов, А. А. Кричко [и др.] // ХТТ. – 2006. – № 5. – С. 22–29.

117. Boenigk, W. Production of low PAH pitch for use in Soederberg Smelters [Text] / W. Boenigk, G. H. Gilmet, D. Schnitzler, J Stiegert, M. Sutton // Light Metals. – 2002. – P.519–524.
118. Alkaniz-Monge, J. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation [Text] / J. Alkaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano // Fuel. - 2001. - V. 80. - P. 41-48.
119. Brown, I.K. A study of the hydrogen distribution in coallike materials by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy. The measurement and interpretation of the spectra / I.K. Brown, W.R. Lander // Fuel. - 1960. - V. 39. - P. 79-86.
120. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф.Камьянов, В.С.Аксенов, В.И. Титов // Новосибирск: Наука. - 1983. - 240 с.
121. Kanda, N. Mechanism of hydrogenation of coal-derived asphaltene / N.Kanda, H.Itoh, S.Yokoama, K. Ouchi // Fuel. - 1978. - V. 57. - No. 11. - P. 676-680.
122. Скрипченко Г.Б. // Химия твердого топлива. – 1994. – №6. – С.16-27.
123. Eidet, T. PAH Emissions from Soderberg Anodes with Standard and PAH-reduced Binder Pitches [Text] / T. Eidet, M. Sorlie // Light Metals. – 2004. – P. 527.
124. Маракушина, Е.Н. Выделение канцерогенных ПАУ при карбонизации каменноугольного пека [Текст] / Е. Н. Маракушина, С. А. Храменко, А. В. Голоунин // Кокс и химия. – 2010. - № 3. – С. 32-36.
125. Храменко, С. А. Оценка эмиссии полиароматических углеводородов с поверхности анодов Содерберга [Текст] / С. А. Храменко, А. Н. Анушенков, Е. Н. Маракушина, Я. А. Третьяков // Цветные металлы. – 2012. № 6. - С. 34-37.

*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».*

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1



РУСАЛ

ИТЦ

ЛАБОРАТОРИЯ УГЛЕРОДНЫХ и ФУТЕРОВОЧНЫХ  
МАТЕРИАЛОВРоссия, 660111, г. Красноярск, ул.  
Пограничников, 37, стр. 1Лист 1  
Всего листов 1

## ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ № 199 от 31 августа 2015 г.

Заказчик: проект «Разработка технологии альтернативного связующего»

Объект испытаний: анодная масса на угольном пеке, полученном терморазтворением углей.

Дата получения: 19.08.2015

Дополнительные сведения: связка 28% масс. Образец угольного пека получен от СФУ по акту приемки-передачи от 27.05.2015 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

| Наименование определяемой характеристики       | Обозначение единицы физической величины | Значение характеристики | Метод испытания |
|--|---|-------------------------|-----------------|
| Плотность кажущаяся                            | г/см <sup>3</sup>                       | 1,495                   | ISO 12985-1     |
| Удельное электросопротивление                  | мкОм*м                                  | 73                      | ГОСТ 23776      |
| Предел прочности на сжатие                     | кг/см <sup>2</sup>                      | 297                     | ГОСТ 23775      |
| Реакционная способность в токе CO <sub>2</sub> | мг/см <sup>2</sup> *ч                   | 48,2                    | СТО 9.76-2013   |
| Реакционная способность в токе воздуха         | мг/см <sup>2</sup> *ч                   | 140,4                   | СТО 9.76-2013   |
| Общая пористость                               | %                                       | 26,3                    | ТУ 48-580-86    |
| Зольность                                      | %                                       | 0,4                     | ГОСТ 22692      |
| Сера   | %                                       | 1,94                    | ГОСТ 8606       |

И.о.начальника ЛУФМ ДНТ ИТД АП

Менеджер ЛУФМ ДНТ ИТД АП

Сбитнев А. Г.

Гурьев Н. Н.