

Исследование процесса термического растворения угля марки Г*

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2023-7-68-71>

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

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

НЕВЕДРОВ А.В.

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

ПАПИН А.В.

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

В статье рассматривается процесс термического растворения органической массы каменного угля марки Г в антраценовом масле. Целевыми продуктами данного процесса являются пекоподобные продукты. Пековые продукты являются ценным сырьем для производства углеродных волокон, в производстве электродов и другой углеродистой продукции. При проведении исследований термического растворения угля марки Г в качестве растворителя применялось антраценовое масло – продукт переработки каменноугольной смолы. Конечная температура процесса термического растворения варьировалась в интервале 350–400°C. Для приготовления углемасляной смеси использовалось соотношение 30% угля марки Г и 70% антраценового масла. Для полученного пекоподобного продукта были определены его качественные характеристики. На основе полученных результатов дана оценка возможности применения данного продукта.

Ключевые слова: уголь, антраценовое масло, пекоподобный продукт, пек, термическое растворение, углеродные волокна.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Исследование процесса термического растворения угля марки Г // Уголь. 2023. № 7. С. 68–71. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-7-68-71.

ВВЕДЕНИЕ

Для покрытия дефицита каменноугольного пека на российском и мировом рынках для электродной промышленности и производства пековых углеродных волокон наиболее перспективным направлением развития промышленного производства является получение пекоподобных продуктов по технологии термического растворения углей [1, 2, 3, 4].

В процессе термического растворения углей их органическая масса распадается с образованием низкомолекулярных соединений, которые переходят в газовую и жидкую фазы. Термическое растворение угля включает последовательные стадии набухания угольных частиц, пептизации мицеллярной структуры, термической деструкции слабых валентных мостиковых связей и солюбилизации образующихся продуктов растворителем-пастообразователем.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Выход и состав пековых продуктов, получаемых при термическом растворении твердых горючих ископаемых, значительно зависят от температурного режима процесса, используемого растворителя, марки и качества угля.

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

Гумусовые угли различных марок по растворимости в органических растворителях располагаются в следующей последовательности: Г, Д, Ж, К, антрацит, графит. Растворимость углей снижается с увеличением содержания углерода. Петрографические макрокомпоненты по способности растворяться в органических растворителях располагаются в следующей последовательности: витрен > кларен > дюрен > фюзен.

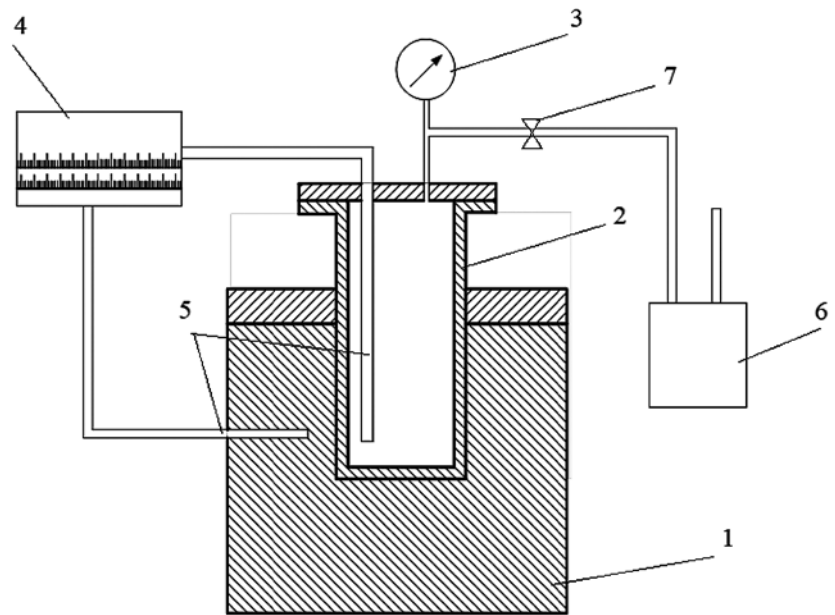
Вследствие сшитого полимероподобного строения органическая масса угля характеризуется ограниченной растворимостью в органических растворителях как при комнатной температуре, так и при температурах кипения [5]. Молекулы растворителя, проникая в объем органической массы угля и сольватируя отдельные функциональные группы, нарушают межмолекулярную ассоциацию, что приводит к раздвижению цепей олигомеров и муьтимеров, то есть к набуханию. При этом содержащиеся в полимероподобной матрице низкомолекулярные вещества (битумы) экстрагируются в раствор. На выход битумного экстракта большое влияние оказывает степень углефикации. Наибольший выход наблюдается у каменных углей средней стадии метаморфизма с содержанием углерода 80-82% [6].

Регулирование термических реакций возможно осуществлять путем подбора подходящего растворителя, который, стабилизируя радикальные частицы, способствует превращению органической массы углей в жидкие и растворимые вещества.

Эффективным растворителем углей является антраценовое масло, содержащее активные компоненты-сорастворители [7]. Его действие связано с присутствием доноров водорода (аценафтена, дигидроантрацена, флуорена, карбазола), переносчиков водорода (фенантрена, флуорантена), а также соединений с сольватирующими свойствами (хинолина, индола, фенола).

На качественные характеристики получаемых углемасляных пеков влияют свойства растворяемых углей и их концентрация в растворе [8, 9, 10, 11]. Чем больше угля растворяется, тем выше температура его размягчения.

По результатам исследований [12] было установлено, что наиболее надежными характеристиками свойств угля, которые можно использовать при прогнозировании величины конверсии его органической массы в хинолинрастворимые вещества, являются отражательная способность витринита, выход летучих веществ, содержание углерода и температура T_{max} , при которой происходит основное выделение летучих веществ при пиролизе. Зависимость конверсии от указанных параметров свойств углей носит экстремальный характер. Наиболее высокие показатели по конверсии имеют средне-метаморфизованные спекающиеся каменные угли с по-



Установка термического растворения углей: 1 – шахтная электрочень; 2 – реактор; 3 – манометр; 4 – контрольно-измерительные приборы; 5 – термопары; 6 – гидрозатвор; 7 – кран сброса избыточного давления
 Installation of thermal dissolution of coals: 1 – shaft electric furnace; 2 – reactor; 3 – pressure gauge; 4 – instrumentation; 5 – thermocouples; 6 – hydraulic seal; 7 – overpressure relief valve

казателем отражения витринита 0,80-0,90, содержанием витринита более 70%, углерода – 83-86%, выходом летучих веществ 35-39% и с температурой $T_{max} = 465-475^{\circ}\text{C}$.

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

В качестве исходного сырья использовались концентрат угля марки Г (шахта им. Кирова) и антраценовое масло. Образцы угольных концентратов подвергались исследованиям по определению следующих показателей их качества: содержание влаги на рабочее состояние угля W_r^r , %; зольность на сухое состояние угля A^d , %; выход летучих веществ на сухое беззольное состояние угля V^{daf} , %; индекс вспучивания угля I_v , мм; толщина пластического слоя угля V , мм; пластометрическая усадка X , мм; отражательная способность витринита R_o , %; содержание витринита V_r , %. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Качественные характеристики антраценового масла представлены в табл. 2.

Исходный высушенный и измельченный уголь смешивался с антраценовым маслом в соотношении 30/70 до однородного пастообразного состояния. Полученная углемасляная смесь после взвешивания загружалась в реактор 3, где осуществлялся процесс термического растворения угля при конечных температурах процесса 350-400 $^{\circ}\text{C}$. После окончания процесса терморазстворения образо-

Таблица 1

Показатели качества угольного концентрата угля марки Г
Quality indicators of coal concentrate of grade G

Наименование показателя качества угля	$W_r, \%$	$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	$I_b, \text{мм}$	$Y, \text{мм}$	$X, \text{мм}$	$R_o, \%$	$V_r, \%$
Значение	9,8	8,1	37,9	121	17	41	0,679	94,0

Таблица 2

Качественные характеристики антраценового масла
Qualitative characteristics of anthracene oil

Наименование показателя	Значение показателя
Плотность при 20°C, кг/м ³	1130
Массовая доля воды, %	1,6
Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле, %	0,25
Содержание золы, %	0,02
Компонентный состав, %:	
Нафталин	9,09
β-нафталин	1,03
α-нафталин	0,52
Диметил-нафталин	1,47
Аценафтен	3,16
Дифеленоксид	2,67
Флуорен	3,24
Антрацен	15,43

Таблица 3

Качественные характеристики пекоподобного продукта терморастворения угля
Qualitative characteristics of the baking-like product of thermal dissolution of coal

Температура процесса, °C	Показатели качества пекоподобного продукта					
	Выход продукта, %	$T_{\text{разм.}}, \text{°C}$	$A^d, \%$	$V^d, \%$	α-фракция, %	α ₁ -фракция, %
350	68,5	58	3,0	76,4	38,9	6,5
370	70,3	70	3,5	74,2	36,7	5,7
400	71,6	65	2,5	76,4	32,8	3,9

вавшаяся парогазовая смесь отводилась через гидрозатор 6. Образовавшийся пекоподобный продукт охлаждался и взвешивался на весах.

В ходе исследований изучалось влияние конечной температуры процесса термического растворения угля на выход и качество пекоподобного продукта. Для полученных образцов пекоподобного продукта были определены следующие качественные характеристики: зольность A^d , выход летучих веществ V^d , температура размягчения $T_{\text{разм.}}$, содержание α-фракции (веществ, не растворимых в толуоле), содержание α₁-фракции (веществ, не растворимых в хинолине). Данные характеристики представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из представленных в табл. 3 полученных результатов исследований выявлена следующая зависимость: с увеличением конечной температуры в реакторе с 350 до 400°C наблюдаются увеличение выхода пекоподобного продукта, снижение содержания α-фракции и α₁-фракции.

Такой пекоподобный продукт без дополнительной очистки может быть востребован в технологиях, не предъявляющих высоких требований к зольности пека (производство углеродистых огнеупоров и огнеупорных масс).

Для достижения качества пекоподобного продукта, соответствующего требованиям электродного пека, в дальнейшем требуется проведение научных исследований, направленных на снижение зольности этого продукта.

Список литературы

1. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы / И.В. Москалев, Т.Г. Тиунова, Д.М. Кисельков и др. // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 19-29.
2. Петров А. П., Абатуров А.Л., Москалев И.В. Термообработка антраценовой фракции под давлением // Кокс и химия. 2016. № 8. С. 24-37.
3. Получение альтернативных пеков из углей / П.Н. Кузнецов, Е.Н. Маракушина, Ф.А. Бурюкин и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 24. С. 325-333.
4. Терморастворение углей сырьевой базы ПАО «Кокс» в среде антраценовой фракции каменноугольной смолы / И.С. Ветош-

- кина, В.С. Солодов, Т.Г. Черкасова и др. // Кокс и химия. 2019. № 2. С. 28-31.
5. The molecular representations of coal – A review / P. Jonathan, J.P. Mathews, L. Alan et al. // Fuel. 2012. Vol. 96. P. 1-14.
 6. Терморастворение углей ряда метаморфизма в среде антраценовой фракции смолы коксования / П.Н. Кузнецов, Н.В. Перминов, Л.И. Кузнецова и др. // Кокс и химия. 2019. № 4. С. 27-35.
 7. Термическое растворение угля ГЖ в среде различных пастообразователей / П.Н. Кузнецов, А.В. Обухова, Л.И. Кузнецова и др. // Химия твердого топлива. 2018. № 5. С. 20-26.
 8. Базегский А.Е., Школлер М.Б., Казимиров С.А. О взаимодействии угольного концентрата ГЖ + Ж с добавкой антраценовой фракции // Кокс и химия. 2015. № 4. С. 2-6.
 9. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents / H. Shui, Y. Zhou, H. Li et al. // Fuel. 2013. Vol. 108. P. 385-390.
 10. Effect of coal soluble constituents on caking property of coal / H. Shui, M. Zheng, Z. Wang et al. // Fuel. 2007. No 86. P. 1396-1401.
 11. Wang Z., Shui H., Pan C. Structural characterization of the thermal extracts of lignite // Fuel Proc. Tech. 2014. Vol. 120. No. 4. P. 8-15.
 12. Терморастворение углей ряда метаморфизма в среде тетралина и антраценовой фракции смолы коксования / П.Н. Кузнецов, Н.В. Перминов, Л.И. Кузнецова и др. // Химия твердого топлива. 2020. № 2. С. 3-11.

Original Paper

UDC 662.749.33 © T.G. Cherkasova, A.V. Nevedrov, A.V. Papin, 2023
 ISSN 0041-5790 (Print) • ISSN 2412-8333 (Online) • Ugol' – Russian Coal Journal, 2023, № 7, pp. 68-71
 DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2023-7-68-71>

Title
INVESTIGATION OF THE PROCESS OF THERMAL DISSOLUTION OF COAL GRADE G

Authors

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

¹ T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Authors information

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

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

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

Abstract

The article discusses the process of thermal dissolution of the organic mass of coal grade G in anthracene oil. The target products of this process are baking-like products. Baking products are valuable raw materials for the production of carbon fibers, in the production of electrodes and other carbon products. When conducting studies of thermal dissolution of coal grade G, anthracene oil, a product of coal tar processing, was used as a solvent. The final temperature of the thermal dissolution process varied in the range of 350-400 °C. For the preparation of the coal-oil mixture, a ratio of 30% coal grade G and 70% anthracene oil was used. For the resulting baking-like product, its qualitative characteristics were determined. Based on the results obtained, the possibility of using this product is evaluated.

Keywords

Coal, Anthracene oil, Pitch-like product, Pitch, Thermal dissolution, Carbon fibers.

References

1. Moskalev I.V., Tiunova T.G., Kiselkov D.M., Petrov A.P., Valtsifer V.A. & Strelnikov V.N. Synthetic pakes based on anthracene fraction of coal tar. *Coke and chemistry*, 2014, (11), pp. 19-29. (In Russ.).
2. Petrov A.P., Abaturov A.L. & Moskalev I.V. Heat treatment of anthracene fraction under pressure. *Coke and chemistry*, 2016, (8), pp. 24-37. (In Russ.).
3. Kuznetsov P.N., Marakushina E.N., Buryukin F.A. & Ismagilov Z.R. Obtaining alternative pitches from coal. *Chemistry in the interests of sustainable development*, 2016, (24), pp. 325-333. (In Russ.).
4. Vetoshkina I.S., Solodov V.S., Cherkasova T.G., Subbotin S.P., Vasilyeva E.V. & Nevedrov A.V. Thermal dissolution of coals of the raw material base of PJSC

“Coke” in the medium of anthracene fraction of coal tar. *Coke and chemistry*, 2019, (2), pp. 28-31. (In Russ.).

5. Jonathan P., Mathews J.P., Alan L., Chaffee A. The molecular representations of coal – A review. *Fuel*, 2012, (96), pp. 1-14.

6. Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S., Pavlenko N.I. & Fetisova O.Yu. Thermal dissolution of coals of a series of metamorphism in the medium of anthracene fraction of coking resin. *Coke and chemistry*, 2019, (4), pp. 27-35. (In Russ.).

7. Kuznetsov P.N., Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Pavlenko N.I., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S. & Perminov N.V. Thermal dissolution of GJ coal in the medium of various paste-forming agents. *Chemistry of solid fuel*, 2018, (5), pp. 20-26. (In Russ.).

8. Bazegsky A.E., Shkoller M.B. & Kazimirov S.A. On the interaction of coal concentrate GJ + W with the addition of anthracene fraction. *Coke and chemistry*, 2015, (4), pp. 2-6. (In Russ.).

9. Shui H., Zhou Y., Li H., Wang Z., Lei Z., Ren S., Pan C. & Wang W. Thermal dissolution of Shenfu coal in different solvents. *Fuel*, 2013, (108), pp. 385.

10. Shui H., Zheng M., Wang Z. & Li X. Effect of coal soluble constituents on caking property of coal. *Fuel*, 2007, (86), pp. 1396.

11. Wang Z., Shui H. & Pan C. Structural characterization of the thermal extracts of lignite. *Fuel Proc. Technol.*, 2014, (120), pp. 8.

12. Kuznetsov P.N., Perminov N.V., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Kolesnikova S.M., Kamensky E.S. & Pavlenko N.I. Thermal dissolution of coal of a number of metamorphisms in the medium of tetraline and anthracene fraction of coking resin. *Chemistry of solid fuel*, 2020, (2), pp. 3-11. (In Russ.).

Acknowledgements

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

For citation

Cherkasova T.G., Nevedrov A.V. & Papin A.V. Investigation of the process of thermal dissolution of coal grade G. *Ugol'*, 2023, (7), pp. 68-71. (In Russ.). DOI: [10.18796/0041-5790-2023-7-68-71](https://doi.org/10.18796/0041-5790-2023-7-68-71).

Paper info

Received June 2, 2023

Reviewed June 14, 2023

Accepted June 26, 2023

COAL PREPARATION