

Сравнительная характеристика качества пеков, полученных при атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонках каменноугольной смолы*

Comparative characteristics of the coal tar pitch quality obtained by atmospheric and atmospheric-vacuum distillation of coal tar

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-11S-10-14>

НЕВЕДРОВ А.В.

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

ПАПИН А.В.

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

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по получению образцов каменноугольного пека путем атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы. Для полученных образцов каменноугольных пеков были определены следующие их качественные характеристики: элементный состав, температура размягчения, растворимость в толуоле и хинолине, зольность, выход летучих веществ, коксовое число. Результаты исследований показали, что качество полученных образцов пека соответствует требованиям, предъявляемым к пеку для электродного производства. Однако качественные характеристики полученных образцов каменноугольных пеков не соответствуют требованиям, предъявляемым к пековому сырью для производства углеродных волокон. Сравнительный анализ качества образцов пека показал, что каменноугольный пек, полученный при атмосферно-вакуумной перегонке смолы, имеет лучшее качество, чем пек, полученный при атмосферной перегонке смолы.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каменноугольный пек, атмосферно-вакуумная перегонка, вакуумная перегонка, электродное производство, углеродные волокна.

Для цитирования: Неvedров А.В., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Сравнительная характеристика качества пеков, полученных при атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонках каменноугольной смолы // Уголь. 2024;(11S):10-14. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-11S-10-14.



НОЦ
КУЗБАСС-
ДОНБАСС

Научно-образовательный
центр «Кузбасс-Донбасс»

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

Abstract

At the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, research was conducted to obtain samples of coal tar by atmospheric and atmospheric vacuum distillation of coal tar. The following qualitative characteristics were determined for the obtained samples of coal pitches: elemental composition, softening temperature, solubility in toluene and quinoline, ash content, yield of volatile substances, coke number. The research results showed that the quality of the obtained pitch samples meets the requirements for baking for electrode production. However, the qualitative characteristics of the obtained samples of coal pitches do not meet the requirements for baking raw materials for the production of carbon fibers. A comparative analysis of the quality of pitch samples showed that coal tar obtained by atmospheric vacuum distillation of resin has a better quality than pitch obtained by atmospheric distillation of resin.

Keywords

Coal tar, coal pitch, atmospheric vacuum distillation, vacuum distillation, electrode production, carbon fibers.

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

Nevedrov A.V., Papin A.V., Cherkasova T.G. Comparative characteristics of the coal tar pitch quality obtained by atmospheric and atmospheric-vacuum distillation of coal tar. *Ugol'*. 2024;(11S):10-14. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-11S-10-14.

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

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

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольный пек является важнейшим сырьевым компонентом для целого ряда высокотехнологичных уникальных продуктов для электродной промышленности, углеродистых, конструкционных, полупроводниковых материалов и др. [1, 2, 3, 4, 5].

Для производства крупнотоннажных электродных масс и многих видов современных углеродных материалов каменноугольный пек применяется в качестве основного связующего материала. Рынок электродного производства включает достаточно большое количество участвующих в нем предприятий, относящихся главным образом к черной и цветной металлургии. Основными потребителями электродных пеков являются цветная металлургия, в которой пек применяется для изготовления анодной массы и анодов для алюминиевой промышленности и собственно производства электродов различного назначения [6, 7, 8].

Другим важным направлением применения каменноугольного пека является производство углеродных волокон. Особенностью волокна из каменноугольного мезофазного пека является предельно высокая ориентация графитовых кристаллов по направлению длины волокна, что приближает пековое волокно по свойствам к графиту и придает ему чрезвычайно высокий модуль упругости (теоретически достижима величина в 1000 ГПа). Также волокна на основе пеков обладают высокой теплопроводностью (до 900 Вт/м×К) и хорошими трибологическими и абляционными свойствами [9, 10, 11], вследствие чего находят широкое применение. Они используются в аэрокосмической промышленности, в самолетостроении, в производстве автомобилей и др. [5, 6].

Каменноугольный пек при комнатной температуре представляет собой однородное по внешнему виду твердое тело, состав которого представлен сложной смесью в основном конденсированных ароматических углеводородов и гетероциклических ароматических соединений [9].

Состав и свойства пеков зависят от их происхождения и могут изменяться в широких пределах [10, 11]. Пек обладает высокой степенью ароматичности составляющих его соединений и способен к развитию слоистой графеноподобной структуры за счет межмолекулярной упаковки при термообработке.

Качество пеков оценивается такими показателями, как выход летучих веществ, зольность, а также групповой (фракционный) состав. От соотношения фракций пеков зависят их волокнообразующие свойства.

Каменноугольный пек получают путем разгонки каменноугольной смолы на фракции [12]. Данный процесс может осуществляться либо при атмосферном давлении, либо путем атмосферно-вакуумной перегонки. При протекании данных процессов из каменноугольной смолы удаляются низкомолекулярные углеводороды в составе отдельных фракций. Остатком дистилляции (перегонки) смолы является каменноугольный пек, в состав которого входят в основном тяжелые углеводороды.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования по получению и исследованию качества каменноугольного пека атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонками каменноугольной смолы.

Исследования по получению образцов каменноугольного пека проводились на лабораторной установке, представленной на рисунке.

В качестве исходного сырья использовалась каменноугольная смола, имеющая следующие качественные харак-

теристики: массовая доля воды – 2%; массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле – 11%; массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине – 6,7%; зольность – 0,1%.

Атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонки каменноугольной смолы осуществлялись следующим образом.

В медную колбу для перегонки помещалось 500 г каменноугольной смолы. Затем колба устанавливалась в колбонагреватель и присоединялась к дистилляционной колонне. С помощью блока управления задавались значения температурного режима, а при атмосферно-вакуумной перегонке – и значения требуемого разряжения. В процессе дистилляции, опираясь на данные информационных термометров, вручную регулировались поток теплоносителя и его температура путем управления насосом и вентиляторами. Этим достигалась необходимая температура в дефлегматоре и холодильнике.

По мере нагревания из смолы удалялись легкокипящие фракции, а пек накапливался в колбе. Конечная температура перегонки смолы (температура кубового остатка) составляла 420°C.

При осуществлении атмосферной перегонки каменноугольной смолы на лабораторной установке отсоединялся блок оборудования, используемого для создания вакуума в лабораторной установке (см. рисунок, поз. 15, 16, 17).

Для полученных образцов каменноугольного пека и исходной каменноугольной смолы был определен элементный состав. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Представленные в табл. 1 результаты исследований показывают, что дистилляция смолы для получения пека значительно сокращает содержание азота в образцах, содержание серы фактически не изменяется. Увеличивается содержание углерода, снижается содержание водорода, вероятно, в результате процессов конденсации ароматических соединений.

Схема лабораторной установки

для атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы:

- 1 – колбонагреватель; 2 – медная колба;
- 3 – насадочная колонна; 4 – дефлегматор;
- 5 – холодильник; 6 – расширительный бак;
- 7 – нагревательный элемент; 8 – радиатор;
- 9 – система воздушного охлаждения;
- 10 – циркуляционный насос; 11 – сливной кран;
- 12, 13, 14 – запорный кран; 15 – вакуумный насос;
- 16 – предохранительная емкость; 17 – защитный фильтр;
- 18, 19 – датчик температуры;
- 20 – датчик давления; 21 – блок управления;
- 22, 23, 24 – термометр; 25 – электронные весы;
- 26 – сборник жидких фракций

A schematic diagram of the laboratory unit for atmospheric and atmospheric-vacuum distillation of coal tar: 1 – flask heater; 2 – copper flask; 3 – absorption chamber; 4 – fractional distilling tube; 5 – refrigerator; 6 – expansion tank; 7 – heating element; 8 – radiator; 9 – air cooling system; 10 – circulating pump; 11 – drain cock; 12, 13, 14 – stop cock; 15 – vacuum pump; 16 – safety vessel; 17 – protective filter; 18, 19 – temperature sensor; 20 – pressure sensor; 21 – control unit; 22, 23, 24 – thermometer; 25 – electronic scales; 26 – liquid fraction collector

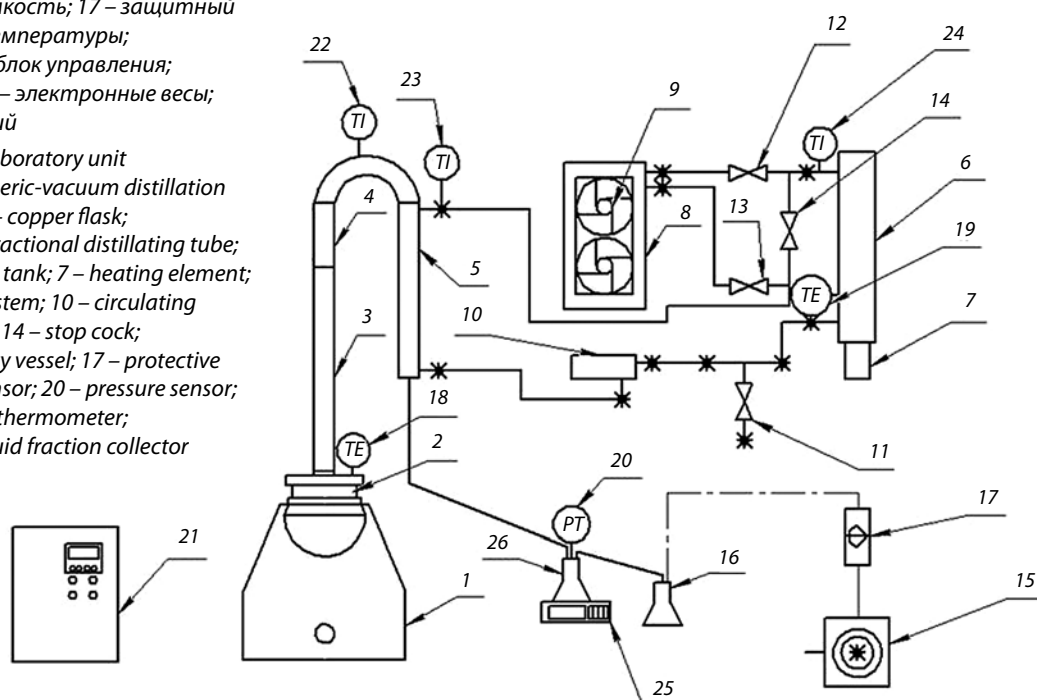


Таблица 1

Элементный состав каменноугольной смолы и полученных из нее каменноугольных пеков

Ultimate composition of the coal tar and coal tar pitch obtained from it

Образец	Элемент	Содержание элемента, мас. %
Исходная каменноугольная смола	C	86,9
	H	4,9
	N	1,5
	S	0,1
	O	6,5
Пек, полученный атмосферной перегонкой исходной каменноугольной смолы	C	91,3
	H	4,0
	N	0,0
	S	0,0
	O	4,7
Пек, полученный вакуумной дистилляцией из исходной каменноугольной смолы	C	91,1
	H	4,0
	N	0,4
	S	0,1
	O	4,4

К основным показателям, регламентирующим качество каменноугольного пека для электродного производства, относятся температура размягчения, растворимость в толуоле и хинолине, зольность, выход летучих веществ, коксовое число, которые включены в ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия».

Для полученных в результате атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы образцов каменноугольного пека были определены данные показатели качества (представлены в табл. 2).

Из табл. 2 следует, что качественные характеристики образцов каменноугольного пека, полученных при атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонках каменноугольной смолы, соответствуют требованиям, предъявляемым к электродному пеку в соответствии с ГОСТ 10200-2017.

Сравнивая показатели качества каменноугольных пеков, полученных при атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонке каменноугольной смолы (см. табл. 2), видно, что пек, полученный при атмосферно-вакуумной перегонке смолы, имеет более высокую температуру размягчения, меньшую зольность и выход летучих веществ, меньшее содержание α_1 -фракции, большее значение коксового числа.

Высокое содержание летучих веществ в пеке приводит к значительной усадке и уменьшению выхода готовой продукции в электродном производстве. Увеличение концентрации α_1 -фракции снижает пластифицирующие свойства пека как связующего [13, 14, 15]. Высокая зольность пека снижает прочность электродной продукции. Высокое значение коксового числа обеспечивает увеличение выхода готовой товарной продукции из данного пека. Таким образом, качество пека, полученного при атмосферно-вакуумной перегонке смолы, лучше, чем качество пека, полученного при атмосферной перегонке смолы.

Технология получения углеродных волокон предъявляет особые требования к качеству каменноугольного пека, который должен обладать способностью образовывать мезофазу. Пековое сырье для производства углеродных волокон должно содержать мало серы и золы, нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции), давать высокий выход кокса. Для получения мезофазного пека в производстве углеродных волокон пригоден исходный пек с содержанием α_1 -фракции не более 0,5%, зольностью не более 0,1% [16]. Однако представленные в табл. 2 качественные характеристики полученных образцов каменноугольных пеков не соответствуют требованиям, предъявляемым к пековому сырью для производства углеродных волокон. Для получения качественного пекового сырья для волокон требуется удаление из каменноугольной смолы или каменноугольных пеков нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции), которые препятствуют развитию мезофазы в процессе карбонизации.

жанием α_1 -фракции не более 0,5%, зольностью не более 0,1% [16]. Однако представленные в табл. 2 качественные характеристики полученных образцов каменноугольных пеков не соответствуют требованиям, предъявляемым к пековому сырью для производства углеродных волокон. Для получения качественного пекового сырья для волокон требуется удаление из каменноугольной смолы или каменноугольных пеков нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции), которые препятствуют развитию мезофазы в процессе карбонизации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования качественных характеристик образцов каменноугольного пека показали, что атмосферная и атмосферно-вакуумная перегонки каменноугольной смолы позволяют получать пек, соответствующий требованиям, предъявляемым к качеству каменноугольного пека для электродного производства в соответствии с ГОСТ 10200-2017.

Таблица 2

Качественные характеристики каменноугольных пеков

Qualitative characteristics of the coal tar pitches

Наименование показателя	Вид каменноугольного пека		Значения показателя для электродного пека в соответствии с ГОСТ 10200-2017
	Пек, полученный при атмосферной перегонке смолы	Пек, полученный атмосферно-вакуумной перегонкой смолы	
Температура размягчения (T_p), °C	65,4	74,1	65-95
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	28,6	25,4	Не менее 24
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	9,1	7,5	7-16
Зольность (A^d), %	0,26	0,14	Не более 0,3
Выход летучих веществ (V_{daf}), %	62,1	59,9	Не более 63
Коксовое число, %	49,87	55,82	Не менее 49

Каменноугольный пек, полученный в результате атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы, обладает лучшими качественными характеристиками по сравнению с пеком, полученным при атмосферной перегонке смолы.

В связи с тем, что полученные образцы пеков обладают высокой зольностью и высоким содержанием нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции), они не пригодны для применения в качестве сырья для производства углеродных волокон.

Список литературы • References

- Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Buryukin F.A., Marakushina E.N., Frizorger V.K. Methods for the preparation of coal tar pitch. *Solid Fuel Chemistry*. 2015;49(4):213-225.
- Miloshenko T.P., Fetisova O.Y., Shchipko M.L., Kuznetsov B.N. Use of coal tar pitch and petroleum bitumen in the production of thermally expanded graphite (short communication). *Soil Fuel Chem*. 2008;42(3):163-164.
- Feng Wei, Han-fang Zhang, Xiao-jun He, Hao Ma, Shi-an Dong, Xiao-yu Xie. Synthesis of porous carbon carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors. *New Carbon Materials*. 2019;34(2):132-139.
- Li L., Lin X., He J., Zhang Y., Wang Y. Preparation of mesocarbon microbeads from coal tar pitch with blending of biomass tar pitch. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;(155):105039.
- Коротеева Л.И. Технология и оборудование для получения волокон и нитей специального назначения. М.: ИНФРА-М, 2019. 288 с.
- Получение высокотехнологичных продуктов из каменноугольной смолы / И.С. Ветошкина, В.С. Солодов, В.С. Васильева и др. // Кокс и химия. 2019. № 2. С. 51-53.
Vetoshkina I.S., Solodov V.S., Vasilyeva V.S., Subbotin C.P., Cherkasova T.G., Nevedrov A.V. Obtaining high-tech products from coal tar. *Koks i khimiya*. 2019;(2):51-53. (In Russ.).
- Губанов С.А., Букка А.А., Иващенко Е.Ю. Технологические особенности производства каменноугольного пека из низкопиролизированных каменноугольных смол и варианты совершенствования процесса // Кокс и химия. 2017. № 11. С. 37-42.
Gubanov S.A., Bukka A.A., Ivashchenko E.Yu. Technological features of the production of coal pitch from low-pyrolyzed coal tar and options for improving the process. *Koks i khimiya*. 2017;(11):37-42. (In Russ.).
- Кисельков Д.М., Москалев И.В., Стрельников В.Н. Углеродные материалы на основе каменноугольного сырья // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. 2013. № 2. С. 13-22.
Kiselkov D.M., Moskalev I.V., Strelnikov V.N. Carbonaceous materials based on coal raw materials. *Vestnik Permskogo federal'nogo issledovatel'skogo tsentra*. 2013;(2):13-22. (In Russ.).
- Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков / А.А. Мухамедзянова, М.И. Абдуллин, А.Т. Мухамедзянов и др. // Вестник Башкирского университета. 2012. Т. 17. № 4. С. 1722-1725.
Mukhamedzyanova A.A., Abdullin M.I., Mukhamedzyanov A.T., Gimaev R.N. Kinetics of mesophase formation during thermopolycondensation of highly aromatized oil residues. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. 2012;17(4):1722-1725. (In Russ.).
- Тесаловская Т.М., Андрейков Е.И., Карпин Г.М. Способы управления качеством электродного пека // Кокс и химия. 1992. № 6. С. 27-33.
Tesalovskaya T.M., Andreikov E.I., Karpin G.M. Methods of quality management of electrode pitch. *Koks i khimiya*. 1992;(6):27-33. (In Russ.).
- Управление качеством пека / Г.М. Карпин, Т.М. Тесаловская, В.А. Евстигнеев и др. // Кокс и химия. 1990. № 4. С. 28-31.
Karpin G.M., Tesalovskaya T.M., Evstigneev V.A., Stepanova L.A. Quality management of pitch. *Koks i khimiya*. 1990;(4):28-31. (In Russ.).
- Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Патраков Ю.Ф. Анализ компонентного состава групповых фракций каменноугольной коксохимической смолы // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2010. № 5. С. 135-139.
Semenova S.A., Gavrilyuk O.M., Patrakov Yu.F. Analysis of the component composition of group fractions of coal coke chemical resin. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2010;(5):135-139. (In Russ.).
- Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Структурно-групповой состав волоконобразующих нефтяных пеков // Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 7. С. 62-65.
Valinurova E.R., Kudasheva F.H. Structural and group composition of fiber-forming oil pitches. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2015;58(7):62-65. (In Russ.).
- Крутский Ю.Л. Производство углеграфитовых материалов. Новосибирск: Издательство НГТУ, 2012. 116 с.
- Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Санкт-Петербург: Недра, 2009. 832 с.
- Черкасова Т.Г., Неvedров А.В., Папин А.В. Оценка качества каменноугольного пека, полученного при дистилляции каменноугольной смолы // Уголь. 2023. № S12. С. 94-97. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-94-97.
Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Quality assessment of the coal tar pitch produced by distillation of coal tar. *Ugol'*. 2023;(S12):94-97. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-94-97.

Authors Information

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

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

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

Информация о статье

Поступила в редакцию: 15.09.2024

Поступила после рецензирования: 21.10.2024

Принята к публикации: 31.10.2024

Paper info

Received September 15, 2024

Reviewed October 21, 2024

Accepted October 31, 2024