

УДК 665.7.032.56

ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ПЕКА МЕТОДОМ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ

¹Маракушина Е.Н., ²Кузнецов П.Н., ¹Бурюкин Ф.А., ¹Косицына С.С.

¹ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, e-mail: kositsyna_ss@mail.ru;

²ФГБУН «Институт химии и химической технологии»

Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск

Исследована технология термохимической переработки угля в среде антраценового масла (растворитель) при температуре, не превышающей 400 °С, давлении от 1,0 до 2,0 МПа, без катализаторов и гидрогенизационной обработки, с последующим обеззоливанием и вакуумной перегонкой. План эксперимента включал варьирование марок угля, а также параметров процесса – температуры, температуры и давления отгонки легких фракций. Установлено, что при температуре 350 °С и продолжительности процесса 1 час наибольшей степенью конверсии органической массы характеризуются угли марок Г и ГЖ. Полученный пековый продукт характеризовался повышенной температурой размягчения и массовой долей летучих веществ, при этом содержание канцерогенных полиароматических углеводородов и бенз[а]пирена существенно ниже, чем у традиционного каменноугольного пека.

Ключевые слова: каменноугольный пек, уголь, терморастворение, связующее для электродов

THE PRODUCTION OF ALTERNATIVE PITCH BINDER BY THERMOCHEMICAL PROCESSING OF COAL

¹Marakushina E.N., ²Kuznetsov P.N., ¹Buryukin F.A., ¹Kositsyna S.S.

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, e-mail: kositsyna_ss@mail.ru;

²Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk

The process of thermochemical dissolution of coal in an anthracene oil at temperatures below than 400 °С, at pressure 1,0–2,0 MPa, deashing and vacuum distillation was studied. Experiments were carried out for different grades of coal at different temperatures. Also changes the temperature and pressure fractional distillation products thermochemical processing of coal. It was found that the highest degree of conversion of the organic mass of coal characterized G and GZH coals. Prepared pitch products had a high softening point, contained a large mass fraction of volatiles and contained substantially less polycyclic aromatic hydrocarbons and benzo [a] pyrene than coal tar pitch.

Keywords: tar pitch, coal, thermal dissolution, binding matter for anodes

Одним из важнейших компонентов сырья при производстве различных видов углеродной продукции является каменноугольный пек (КУП). Около 90 % КУП используется в качестве связующего материала при производстве электродов, в частности в алюминиевой промышленности и при выплавке стали.

Традиционно КУП получают перегонкой каменноугольной смолы, выработкой которой тесно связана с производством металлургического кокса для нужд черной металлургии. Вследствие неуклонного снижения объемов производства чугуна в РФ и модернизации производств дефицит каменноугольного пека в последние годы неуклонно растет. Растущая с каждым годом потребность в пеке покрывается за счет его импорта из Китая, Украины и Казахстана, что приводит к увеличению себестоимости производства алюминия [1, 3].

В то же время использование КУП в качестве связующего при производстве анодной массы для алюминиевых производств, использующих технологию самообжигающегося анода с верхним токоподводом, свя-

зано с загрязнением воздуха рабочей зоны. В процессе обжига углерод-углеродных композиций и при перестановке токоподводящих штырей в воздух выделяется значительное количество канцерогенных полиароматических углеводородов (ПАУ), в том числе бенз[а]пирена [4].

Одним из перспективных направлений решения проблемы дефицита КУП является получение связующих материалов непосредственно из углей, минуя стадию коксования по традиционной технологии. Одним из вариантов является использование процессов термического растворения, сущность которых заключается в воздействии на органическую массу углей (ОМУ) различными растворителями при повышенных температуре и давлении.

В настоящее время пек, получаемый при ожигении и экстракции угля, считается отходом, поскольку процессы его облагораживания не разработаны. Специалистами лаборатории переработки углей и эффективного использования Китайского университета горного дела и технологии рассматривается возможность применения фракций

продуктов ожигения угля для получения игольчатого кокса [5, 9]. Имеются данные о применении продуктов автоклавной экстрактивной переработки угля для производства углеродных волокон, пропиточного пека, а также рассматривается возможность использования отдельных фракций угольного пека в качестве связующего для производства электродов. Научные разработки в данной области, проводившиеся в Новой Зеландии, США и Японии, указывают на принципиальную возможность получения продукта, удовлетворяющего требованиям алюминиевой промышленности [8, 10]. Тем не менее все существующие технологии термохимической переработки углей в жидкие продукты сопряжены с использованием достаточно высоких температур и давления, а также водорода и катализаторов (Fe, Ni, Mo, Co), что способствует увеличению финансовой нагрузки на предприятие, реализующее их в промышленном масштабе.

Проведенное исследование направлено на разработку технологии прямой автоклавной термохимической переработки углей в пековые продукты, пригодные для использования в алюминиевой промышленности.

Материалы и методы исследования

В качестве сырья для экспериментов использовали угли разной степени углефикации, марок Д (Головинское месторождение), Г (разрез Каа-хемский), ГЖ (разрез Чаданский), Б (разрез Ирбейский), отобранные на разрезах En + group.

Угли подвергались измельчению в несколько стадий. Первичное измельчение осуществляли в щековой дробилке «Pulverisette 1», последующее измельчение до частиц класса меньше 1,0 мм проводили в дисковой мельнице «Pulverisette 13». Измельченный уголь подвергали мокрому рассеву на просеивающей машине Analysette 3 Spartan с комплектом сит $d = 200$ мкм, $h = 50$ мм. Для исследования отбирали фракцию угля крупностью менее 1,0 мм. Сушку измельченного угля проводили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 80°C и величине разряжения 80 мм рт.ст. до остаточного содержания влаги менее 1,0–1,5%.

Измерение размеров частиц измельченного угля проводили на анализаторе распределения размеров частиц (модель HORIBA LA-300). Методика измерения размеров частиц включала предварительное приготовление суспензии угля в 10% растворе спирта, выдерживание полученной суспензии в течение 24 часов, ультразвуковое перемешивание и измерение. Максимум распределения частиц угля по размерам приходился на 100–150 мкм.

Дополнительно проводили опыты по диспергированию угля ультразвуком в измерительной ячейке для разделения слипшихся частиц (энергия и частота ультразвука 15 Вт и 28 кГц) в течение 1 и 4 мин. При этом положение основного максимума распределения части по размерам не изменялось, однако снижалось общее их количество при увеличении содержания более мелких частиц с размером 20–40 мкм.

В качестве растворителей использовали фракцию каменноугольной смолы – антраценовое масло.

Предварительные эксперименты по термическому растворению углей проводили во вращающемся автоклаве объемом 80 мл; получение представительных образцов продуктов термического растворения проводилось в реакторе объемом 2 л, снабженном механической мешалкой. Реакторы изготовлены из нержавеющей стали с рабочими параметрами эксплуатации в процессах переработки углей (в том числе в водородсодержащей среде) при давлении до 50 МПа и температуре до 500°C. Для выгрузки пекового продукта в днище автоклава с мешалкой встроен вентиль, который после окончания процесса подключают к обогреваемому трубчатому приемнику-отстойнику с фильтром. Отделение непрореагировавшего угля проводили путем горячего отстаивания при температуре 200°C в течение 3 часов с последующей фильтрацией.

Обеззоленный экстракт термического растворения подвергали вакуумной перегонке при остаточном давлении 50 мм рт.ст. и температуре 250°C. Дистилляцию проводили на стандартной установке из лабораторного стекла. В качестве теплоносителя в обратном холодильнике использовалась смесь глицерин (95%) : вода (5%). Остаточное давление в системе создавалось с использованием вакуум-насоса 7 Vacuubrand PC 3001 Vario.

Конверсию ОМУ в жидкие продукты определяли по изменению зольности исходного угля и остатка, нерастворимого в хинолине. Для полученного пекового продукта определяли температуру размягчения по методу «Кольцо и стержень», коксовый остаток, массовую долю летучих веществ, содержание α - и $\alpha 1$ -фракций, а также содержание ПАУ и бенз[а]пирена – методом экстракции с последующей газовой или жидкостной хроматографией на жидкостном хроматографе Shimadzu LC20.

Результаты исследования и их обсуждение

Традиционно в качестве сырья для процесса термического растворения используются бурые и каменные угли марок Д, ДГ, Г и ГЖ, ограниченно – Б2, Б3, с повышенным соотношением С/Н и высоким выходом летучих веществ (более 30%) и низкой зольностью (не более 15% мас.). Выход растворимых продуктов также зависит от таких свойств угля, как степень углефикации и петрографический состав.

Образцы исследуемых образцов углей имели зольность от 5,2 до 21,6%, выход летучих веществ от 35,8 до 47,3%, содержание углерода от 73,4 до 85,9%. Содержание водорода составляло более 5%, в каа-хемском газовом угле оно достигало 6,2%. Образцы содержали небольшое количество серы. Результаты технического и элементного анализа углей с различной степенью метаморфизма представлены в табл. 1.

При проведении процесса в среде антраценового масла наблюдалось изменение активности каменных углей с ростом степени углефикации: чем выше степень углефикации, тем более высокую активность уголь проявлял при терморазтворении. Наибольшую активность среди исследованных

образцов показали угли ГЖ и Г. Для бурого угля получены более низкие показатели. Характеристики показателей эффективности процесса терморастворения различных углей в антраценовом масле представлены в табл. 2.

Экстракт термического растворения углей марки ГЖ при температуре 380°C в среде антраценового масла в течение 1 часа представляет собой черную твердую вязкую массу с характерным запахом и со слабым блеском на поверхности.

Таблица 1

Технический и элементный состав углей

№ п/п	Марка угля, месторождение	A^d , %	V^{daf} , %	Элементный состав, мас. % на daf , %				
				С	Н	N	S	O_{dif}
1	Г, Каа-Хемское месторождение	10,4	45,2	78,0	6,2	1,2	0,3	14,3
2	ГЖ, разрез Чаданский	5,2	35,8	85,9	5,4	1,1	0,6	7,0
3	Д, Головинское месторождение	19,7	43,7	76,2	5,5	1,4	0,7	16,2
4	Б2, Латынцевское месторождение	7,7	44,3	73,4	5,1	1,1	0,7	19,7

Таблица 2

Показатели процесса термического растворения различных углей в антраценовом масле при 380°C, время реакции 1 ч

Марка угля	Конверсия ОМУ, мас. %	Состав продукта, мас. % в расчете на пасту		
		толуол-растворимые	хинолин-растворимые	нерастворимый остаток
Б	38	68	80	20
Д	35	73	81	19
Г	46	74	83	17
ГЖ	62	77	88	12

Содержание целевых фракций экстрактов терморастворения углей Г и ГЖ, определенное сольвентным методом, показало, что содержание α -фракции составило около 30% (в т.ч. α_1 8–9%, α_2 21–22%), содержание β и γ -фракций суммарно составило около 70%. Зольность полученных экстрактов составляла от 0,2 до 0,6%, температура размягчения по методу «Кольцо и шар» – 76–81°C.

Процесс терморастворения каменных углей марок ГЖ и Ж в антраценовом масле достаточно эффективно протекал уже при температуре 350°C, величины конверсии составляли 49 и 72% соответственно. Полученные продукты на 84 и 91% представлены хинолин-растворимой фракцией, содержание нерастворимого остатка (α_1 -фракции) уменьшалось до 9 и 16%.

Повышение температуры до 380°C приводило к увеличению конверсии углей марок Г и ГЖ. Для углей марок Б, Д степень превращения мало изменялась. Дальнейшее повышение температуры до 400°C приводило к ухудшению показателей терморастворения для различных углей. Так, величина конверсии угля ГЖ при повышении температуры от 380 до 400°C уменьшалась от 62 до 24%, что вероятно, обусловлено термическим стимулированием конкурирующих реакций поликонденсации с образованием обуглероженных нерастворимых продуктов.

На предварительной стадии экспериментов были проведены исследования по степени влияния параметров перегонки на качество получаемых пековых продуктов (табл. 3). Отгонка легких фракций велась до прекращения выделения дистиллятной фазы.

Как следует из данных, представленных в табл. 3, оптимальные значения показателей качества пековых продуктов, зависящих от степени удаления остатков растворителя и легкокипящих продуктов термической деструкции углей из экстрактов, получены для образцов, подвергшихся перегонке в вакууме при температуре 250°C. В таких условиях выход пека из экстракта составил около 61%.

Визуально полученный продукт имеет неоднородную структуру по высоте слоя в перегонной колбе. Верхние слои имеют меньший характерный металлический блеск, поверхность в целом гладкая, матовая, со следами кипения. После переплавки поверхность пекового продукта приобретает глянцевый блеск. Полученное по предположенной технологии вещество – пековый продукт – представляет собой твердую при комнатной температуре массу черного цвета, на изломе имеющего металлический блеск; визуально – аналог каменноугольного пека. Внешний вид образцов угольного пека представлен на рисунке.

Таблица 3

Зависимость выхода и свойств пековых продуктов от условий перегонки

Марка угля	Температура перегонки, °С	Давление перегонки, мм рт.ст.	Температура перегонки в пересчете на атмосферное давление, °С	Выход угольного пека из экстракта, %	Температура размягчения по КИС, °С	Массовая доля летучих веществ, %
ГЖ	360	750	360	68,3	116	64,3
ГЖ	200	50	300	90,5	84	76,8
ГЖ	250	50	355	64,3	110	58,2
ГЖ	280	50	400	62,1	142	54,9
Г	360	750	360	67,5	121	61,8
Г	200	50	300	88,2	88	78,9
Г	250	50	355	62,2	109	60,1
Г	280	50	400	61,8	136	53,4



Внешний вид образцов угольного пека

Таблица 4

Результаты анализа образцов пекового продукта

Образец	$T_{\text{КИС}}, ^\circ\text{C}$	К.О., %	Летучие, %	α , %	α_1 , %	Б[а]п, мг/г	БЭ, мг/г
Из угля марки Г	108	45,6	59,2	40,4	3,1	4,6	13,6
Из угля марки ГЖ	111,5	44,3	60,7	39,5	0,9	5,8	16,0
Каменноугольный пек	85–90*	56–62 **	53–57*	$\geq 31^*$	$\leq 12^*$	10–20 **	25–45 **

Примечания:

*В соответствии с требованиями [2] для пека марки «В».

**Данные согласно [4, 6, 10, 11].

$T_{\text{КИС}}$ – температура размягчения методом «Кольцо и стержень».

К.О. – коксовый остаток.

Б[а]п – бенз[а]пирен.

БЭ – бенз[а]пиреновый эквивалент.

Результаты технического анализа образцов пековых продуктов, полученных на основе углей марок Г и ГЖ и антраценового масла, представлены в табл. 4.

Как видно из представленных данных, по сравнению с традиционным каменноугольным пеком, полученный продукт характеризуется повышенной температурой

размягчения и массовой долей летучих веществ, а также сравнительно низким выходом коксового остатка.

Температура размягчения характеризует пластические свойства пека. Данный показатель для полученных образцов превышает установленные значения для среднетемпературного пека и составляет около 110 °С по методу «Кольцо и стержень». Наряду со среднетемпературным пеком марки Б по ГОСТ 10200 при изготовлении электроугольных изделий и углеродистых конструкционных материалов в качестве связующего применяют также высокотемпературный (высокоплавления) пек по ТУ 14-6-84-72.

Коксуемость пеков является важным показателем, характеризующим способность спекаться при обжиге анодной массы, а также указывает на содержание конденсированных полиароматических углеводородов. Как следует из полученных результатов, ароматичность полученных пековых ниже, чем у традиционно применяемого связующего, но выше, чем у нефтяных связующих материалов.

Данные по содержанию бенз[а]пирена свидетельствуют о пониженном в 2–4 раза его содержании в сравнении с каменноугольным пеком. При этом общее количество идентифицированных ПАУ представлено в основном низкомолекулярными веществами фенантеном, антраценом, флуорантеном, пиреном, которые в соответствии с европейскими и североамериканскими стандартами [4] имеют низкие коэффициенты токсичности. Бенз[а]пиреновые эквиваленты пековых продуктов также ниже, чем для каменноугольных, для которых этот показатель составляет 25–45 мг/г [3, 4, 6, 7, 11]. Это явление можно объяснить тем, что при использовании мягких условий экстракции углей (температура до 400 °С) синтез канцерогенных полициклических углеводородов не происходит, следовательно, содержание бенз(а)пирена в пеках будет минимальным.

Заключение

Таким образом, в результате экспериментов по термическому растворению углей в среде антраценового масла в сравнительно мягких условиях (температура 350–400 °С, давление 1,0–2,0 МПа) и без использования водорода и катализаторов возможно получение связующего материала, который по своим свойствам приближается к дефицитному на рынке

продукту – каменноугольному пеку. Кроме того, достоинством рассматриваемой технологии является получение продукта с пониженным содержанием канцерогенных компонентов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Мероприятие 1.3 «Проведение прикладных исследований, направленных на создание опережающего научно-технологического задела для развития отраслей экономики» (Соглашение о предоставлении субсидии от 05.06.2014 г. № 14.578.21.0005, уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57814X0005).

Список литературы

1. Вершинина Е.П., Гильдебрандт Э.М., Селина Е.А. Тенденции развития производства связующего для анодов алюминиевых электролизеров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2012. – Т. 5. – № 7. – С. 752–759.
2. ГОСТ 10200-83 Пек каменноугольный электродный. Технические условия. – Взамен ГОСТ 10200-73. – введен: 28.12.1983. – М.: ИПК Изд-во стандартов. – 8 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.standards.ru/document/5288404.aspx> (дата обращения: 01.10.15).
3. Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1. – № 1. – С. 16–24.
4. Boenigk, W. Production of low PAH pith for use in Soederberg Smelters / W. Boenigk, G. H. Gilmet, D. Schnitzler, J. Stiegert, M. Sutton // Light Metals. – 2002. – P. 519–524.
5. Cheng X., Li G., Peng Y., Song Sh., Shi X., Wu J., Xie J., Zhou M., Hu G. Obtaining needle coke from coal liquefaction residue. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2012. – № 48(5). – P. 349–355.
6. Cutshall, E. Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend / E. Cutshall, L. Maillet // Light Metals. – 2006. – P. 547–552.
7. Eidet, T. PAH Emissions from Soderberg Anodes with Standard and PAH-reduced Binder Pitches / T. Eidet, M. Sorlie // Light Metals. – 2004. – P. 527.
8. Rahman M., Samanta A., Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction // Fuel Processing Technology. – 2013. – Vol. 115. – P. 88–98.
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. – Vol. 108. – P. 385–390.
10. Technical and economical assessment of mild coal extraction. 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. October 2005. – 30 с. – URL: [http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon_berkovichPitchassessment 8-16-04_3-02-09.pdf](http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon_berkovichPitchassessment%208-16-04_3-02-09.pdf).

11. Wombles R.H. Developing Coal Tar/Petroleum Pitches / R.H. Wombles, M.D. Kiser // *Light Metals*. – 2000. – P. 537–541.

References

1. Vershinina E.P., Gildebrandt Je.M., Selina E.A. Tendencii razvitija proizvodstva svjazujushhego dlja anodov aljuminievyh jelektrolizerov // *Zhurnal Sibirskogo federalnogo universiteta, Serija: Tehnika i tehnologii*. 2012. T. 5. no. 7. pp. 752–759.

2. GOST 10200-83 Pek kamennougolnyj jelektroodnyj. Tehnicheskie uslovija. Vzamen GOST 10200-73. vveden: 28.12.1983. M.: IPK Izd-vo standartov. 8 p. [Jelektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.standards.ru/document/5288404.aspx> (data obrashhenija: 01.10.15).

3. Sidorov O.F., Seleznev A.N. Perspektivy proizvodstva i sovershenstvovaniya potrebitelskih svojstv kamennougolnyh jelektroodnyh pekov // *Rossijskij himicheskij zhurnal*. 2006. T. L. no. 1. pp. 16–24.

4. Boenigk, W. Production of low PAH pitch for use in Soederberg Smelters / W. Boenigk, G.H. Gilmet, D. Schnitzler, J. Stiegert, M. Sutton // *Light Metals*. 2002. pp. 519–524.

5. Cheng X., Li G., Peng Y., Song Sh., Shi X., Wu J., Xie J., Zhou M., Hu G. Obtaining needle coke from coal liquefaction

residue. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2012. no. 48(5). pp. 349–355.

6. Cutshall, E. Vertical stud Soderberg emissions using a petroleum pitch blend / E. Cutshall, L. Maillat // *Light Metals*. 2006. pp. 547–552.

7. Eidet, T. RAN Emissions from Soderberg Anodes with Standard and RAN-reduced Binder Pitches / T. Eidet, M. Sorlie // *Light Metals*. 2004. pp. 527.

8. Rahman M., Samanta A., Gupta R. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 115. pp. 88–98.

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. Vol. 108. pp. 385–390.

10. Technical and economical assessment of mild coal extraction. 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. October 2005. 30 p. URL: [http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon_berkovichPitchassessment 8-16-04_3-02-09.pdf](http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon_berkovichPitchassessment%208-16-04_3-02-09.pdf).

11. Wombles R.H. Developing Coal Tar/Petroleum Pitches / R.H. Wombles, M.D. Kiser // *Light Metals*. 2000. pp. 537–541.