

Исследование содержания в каменноугольной смоле и каменноугольном пеке веществ, нерастворимых в хинолине*

Studies of quinoline-insoluble substances in coal tar and coal tar pitch

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-6-62-65>

ЧЕРКАСОВА Т.Г.

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

Одной из наиболее важных характеристик качества каменноугольной смолы и каменноугольных пеков является содержание веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракции). Были проведены исследования качества каменноугольной смолы производства ПАО «Кокс» и полученных из нее образцов каменноугольных пеков. Каменноугольные пеки получали методами атмосферной и вакуумной перегонки смолы. Конечная температура перегонки смолы (температура кубового остатка) составляла 400°C. Полученные образцы каменноугольного пека подвергались исследованию по определению их качественных характеристик: температуры размягчения, зольности, выхода летучих веществ, содержания нерастворимых в толуоле веществ, содержания нерастворимых в хинолине веществ. Исследовано влияние условий перегонки каменноугольной смолы на содержание α_1 -фракции в получаемых каменноугольных пеках.

Ключевые слова: каменноугольная смола, каменноугольный пек, электродное производство, углеродное волокно, перегонка смолы.

Для цитирования: Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Исследование содержания в каменноугольной смоле и каменноугольном пеке веществ, нерастворимых в хинолине // Уголь. 2024;(6):62-65. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-6-62-65.

Abstract

One of the most important quality characteristics of coal tar and coal pitches is the content of substances insoluble in quinoline (α_1 fractions). Quality studies of coal tar produced by PJSC "Koks" and samples of coal pitches obtained from it were carried out. Coal tar pakes were obtained by atmospheric and vacuum distillation of resin. The final distillation temperature of the resin (the temperature of the cubic



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

residue) was 400 °C. The obtained samples of coal tar were studied to determine their qualitative characteristics: softening temperature, ash content, yield of volatile substances, content of substances insoluble in toluene, content of substances insoluble in quinoline. The influence of coal tar distillation conditions on the α_1 fraction content in the resulting coal pitches has been studied.

Keywords

Coal tar, coal pitch, electrode production, carbon fiber, resin distillation.

For citation

Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Studies of quinoline-insoluble substances in coal tar and coal tar pitch. *Ugol'*. 2024;(6):62-65. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-6-62-65.

Acknowledgements

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

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

ВВЕДЕНИЕ

Каменноугольная смола образуется в качестве побочного продукта при производстве каменноугольного кокса и является сырьем для получения многих химических и углеродных продуктов.

Переработкой легких фракций каменноугольной смолы получают разнообразные химические продукты, такие как бензол, фенолы, нафталин, антрацен, пиридиновые основания и другие востребованные химические вещества [1, 2, 3]. Остатком дистилляции смолы является каменноугольный пек, используемый для производства разнообразных углеграфитовых материалов [4].

В последнее время особый интерес проявляется к инновационным углеродным материалам, таким как углеродное волокно, сырьем для производства которых может быть использован пек, получаемый из каменноугольной смолы.

Углеродные волокна применяют для производства композиционных, теплозащитных, химически стойких и других видов новых материалов. В РФ углеродные волокна производятся на основе вискозы и полиакрилонитрила. Вискозное волокно имеет низкие физико-механические свойства (прочность, модуль упругости), а полиакрилонитрильное волокно – высокую стоимость. Кроме того, общий объем производства отечественного углеродного волокна очень мал и не обеспечивает потребностей различных отраслей промышленности. Решение проблемы, связанной с отсутствием в РФ дешевого и качественного сырья для получения углеродного волокна, заключается в разработке технологии производства мезофазных каменноугольных пеков.

Технология получения углеродных волокон предъявляет особые требования к качеству каменноугольного пека. Пековое сырье для производства углеродных волокон должно содержать мало серы и золы, нерастворимых в хинолине веществ, давать высокий выход кокса. Наиболее значимой проблемой при получении качественного сырья для волокон является удаление из каменноугольной смолы или каменноугольных пеков нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции), которые препятствуют развитию мезофазы в процессе карбонизации.

В составе каменноугольной смолы обнаружены ароматические, гетероциклические, гетероатомные, в том числе сера, азот, и кислородсодержащие соединения, парафиновые, циклоалкановые и алкилароматические соединения [5, 6].

Полиароматические углеводороды, присутствующие в смоле и пеке, легко полимеризуются при термообработке, давая углеродные слои, пористые углеродные слои, которые обеспечивают получение различных материалов – от игольчатого кокса до графенов и графеноподобных структур [7, 8, 9].

Качество смолы определяется плотностью, выходом дистиллятных фракций при разгонке, содержанием воды, нерастворимых в толуоле и хинолине веществ и другими параметрами [10]. Анализ группового состава камен-

Таблица 1

Характеристика исходной каменноугольной смолы

Characteristics of the initial coal tar

Наименование показателя	Значения
Внешний вид	Черная, вязкая, тяжелая жидкость
Плотность при 20°C, г/см ³	1,198
Массовая доля воды, %	2,0
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	11,0
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	6,7
Зольность, %	0,1

Таблица 2

Качественные характеристики каменноугольных пеков

Qualitative characteristics of the coal tar pitches

Наименование показателя	Вид каменноугольного пека	
	Пек, полученный при атмосферной перегонке смолы	Пек, полученный вакуумной перегонкой смолы
Температура размягчения (T_p), °C	56,8	74,1
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракция), %	34,1	25,4
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракция), %	13,0	7,5
Зольность (A^d), %	0,28	0,14
Выход летучих веществ (V^{daf}), %	66,9	59,9

мического производства ПАО «Кокс», характеристики которой представлены в табл. 1.

Обезвоженная каменноугольная смола подвергалась разгонке на фракции на лабораторных установках [12, 13] путем ее нагревания до заданной температуры при атмосферном давлении или под вакуумом. По мере нагревания из смолы удалялись легкокипящие фракции, а пек в виде высококипящего остатка накапливался в колбе. Конечная температура дистилляции смолы (температура кубового остатка) составляла 400°C.

Из каменноугольной смолы методами атмосферной и вакуумной перегонки были получены образцы каменноугольных пеков, для которых были определены следующие характеристики: зольность; температура размягчения; содержание веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине; выход летучих веществ.

Определение зольности каменноугольной смолы и пека выполнялось в соответствии с ГОСТ 70542-2022¹. Температура размягчения пеков определялась по ГОСТ 9950-2020².

ноугольной смолы является важным, так как именно он непосредственно связан с эксплуатационными характеристиками смолы [11].

По аналогии с каменноугольной смолой каменноугольный пек можно разделить на четыре основные фракции по растворимости в различных растворителях:

- γ -фракция, растворимая в изооктане, (мальтены), определяет вязкость и смачиваемость пека;
- β -фракция, нерастворимая в изооктане, но растворимая в бензоле и толуоле, (асфальтены), определяет связующие и спекающие свойства пека;
- α_2 -фракция, нерастворимая в толуоле, но растворимая в хинолине, определяет спекание и условия коксования пека, а также его восприимчивость к графитизации;
- α_1 -фракция, нерастворимая в хинолине и неакционноспособная по отношению к растворителям. Она предотвращает образование блочных структур при графитизации, тем самым ограничивая образование анизотропных структур. Для получения анизотропного пека, пригодного для производства углеродного волокна, пек должен иметь минимальное содержание α_1 -фракции (менее 1%).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» были проведены исследования содержания в каменноугольной смоле и полученных из нее каменноугольных пеках нерастворимых в хинолине веществ (α_1 -фракции). В качестве исходного сырья использовалась каменноугольная смола коксохи-

мического производства ПАО «Кокс», характеристики которой представлены в табл. 1.

Обезвоженная каменноугольная смола подвергалась разгонке на фракции на лабораторных установках [12, 13] путем ее нагревания до заданной температуры при атмосферном давлении или под вакуумом. По мере нагревания из смолы удалялись легкокипящие фракции, а пек в виде высококипящего остатка накапливался в колбе. Конечная температура дистилляции смолы (температура кубового остатка) составляла 400°C.

Из каменноугольной смолы методами атмосферной и вакуумной перегонки были получены образцы каменноугольных пеков, для которых были определены следующие характеристики: зольность; температура размягчения; содержание веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине; выход летучих веществ.

Определение зольности каменноугольной смолы и пека выполнялось в соответствии с ГОСТ 70542-2022¹. Температура размягчения пеков определялась по ГОСТ 9950-2020². Содержание веществ, нерастворимых в толуоле (α -фракции) в каменноугольной смоле и пеке определялось в соответствии с ГОСТ 7847-2020³. По ГОСТ 10200-2017⁴ осуществлялось определение массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине (α_1 -фракции). Выход летучих веществ определялся по ГОСТ 70547-2022⁵.

¹ ГОСТ 70542-2022. Пек каменноугольный. Метод определения зольности. М.: РИС, 2023. 12 с.

² ГОСТ 9950-2020. Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. М.: Стандартинформ, 2020. 20 с.

³ ГОСТ 7847-2020. Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, не растворимых в толуоле. М.: Стандартинформ, 2020. 9 с.

⁴ ГОСТ 10200-2017. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2018. 16 с.

⁵ ГОСТ 70547-2022. Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. М.: РИС, 2022. 8 с.

и для производства электродной продукции. В каменноугольном пеке, полученном вакуумной перегонкой смолы содержание нерастворимых в хинолине веществ соответствует требованиям, предъявляемым к пеку для получения электродной продукции, но не соответствует требованиям к пеку для производства углеродных волокон.

ВЫВОДЫ

Содержание в каменноугольном пеке нерастворимых в хинолине веществ в значительной степени зависит от условий перегонки каменноугольной смолы. При вакуумной перегонке смолы в получаемом каменноугольном пеке содержание α_1 -фракции меньше, чем в пеке, получаемом при атмосферной перегонке смолы.

В процессе дистилляции каменноугольной смолы основная часть присутствующих в ней веществ, нерастворимых в хинолине, переходит в кубовый остаток (каменноугольный пек).

Для того, чтобы снизить содержание нерастворимых в хинолине веществ в каменноугольном пеке, необходимо: либо подвергать очистке от α_1 -фракции полученный каменноугольный пек либо подвергать предварительной очистке от α_1 -фракции исходную каменноугольную смолу.

Список литературы • References

- Blumer G., Collin G., Hoke H. Tar and Pitch. Industrial Carbon and Graphite Materials. Vol. I. Raw Materials, Production and Applications. 2021, pp. 172-210.
- Diez M.A., Garcia R. Coal tar: a by-product in cokemaking and an essential raw material in carbochemistry // New trends in coal conversion. Woodhead Publishing. 2019:439-487.
- Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J., Menendez, R. Chemicals from coal coking. *Chemical Reviews*. 2014;114(3):1608-1636.
- 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. *Bulletin of the Perm Federal Research Center*. 2013;(2):13-22. (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. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2010;(5):135-139. (In Russ.).
- Gai H., Qiao L., Zhong C., Zhang X., Xiao M., Song H. A solvent based separation method for phenolic compounds from low-temperature coal tar. *Journal of cleaner production*. 2019;(223):1-11.
- He X., Ma H., Wang J., Xie Y., Xiao N., Qiu J. Porous carbon nanosheets from coal tar for high-performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2017;(357):41-46.
- Wang D., Wang Y., Chen Y., Liu W., Wang H., Zhao P., Li Y., Zhang J., Dong Y., Hu S., Yang J. Coal tar pitch derived N-doped porous

carbon nanosheets by the in-situ formed g-C₃N₄ as a template for supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 2018;(283): 132-140.

- Fernandez-Garcia L., Alvarez P., Perez-Mas A.M., Blanco C., Santamaria R., Menendez R., Granda M. Role of quinoline insoluble particles during the processing of coal tars to produce graphene materials. *Fuel*. 2017;(206):99-106.
- Семенова С.А., Гаврилюк О.М., Федорова Н.И., Исмагилов З.Р. Окислительное модифицирование каменноугольной смолы озонем в различных средах // Химия твердого топлива. 2012. № 6. С. 23. Semenova S.A., Gavrilyuk O.M., Fedorova N.I., Ismagilov Z.R. Oxidative modification of coal tar by ozone in various media. *Chemistry of solid fuels*. 2012;(6):23. (In Russ.).
- Zhu Y., Zhao X., Gao L., Jun L., Cheng J., Lai S. Properties and morphology of primary quinoline insoluble and mesocarbon microbeads. *Journal of Materials Science*. 2016;(51):8098-8107.
- Неведров А.В., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Характеристика пека, полученного при атмосферной перегонке каменноугольной смолы // Уголь. 2023. № S12. С. 98-102. DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-98-102. Nevedrov A.V., Papin A.V., Cherkasova T.G. Characteristics of pitch produced by atmospheric distillation of coal tar. *Ugol*. 2023;(S12): 98-102. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2023-S12-98-102.
- Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Каменноугольный пек атмосферно-вакуумной перегонки каменноугольной смолы // Уголь. 2024. № 4. С. 27-30. Cherkasova T.G., Nevedrov A.V., Papin A.V. Coal tar pitch from atmospheric-vacuum distillation of coal tar. *Ugol*. 2024;(4):27-30. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-4-27-30.

Authors Information

Cherkasova T.G. – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Science Supervision of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, 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 of the T.F. Gorbachev State Technical University, 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 State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: pav.httt@kuzstu.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию: 4.05.2024

Поступила после рецензирования: 16.05.2024

Принята к публикации: 26.05.2024

Paper info

Received May 4, 2024

Reviewed May 16, 2024

Accepted May 26, 2024