

# Оценка качества пека вакуумной перегонки каменноугольной смолы\*

## Assessment of the coal tar pitch quality after vacuum distillation of coal tar

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2024-115-6-9>

### 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

### 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

В статье рассматриваются результаты исследований качества пека, полученного при вакуумной перегонке каменноугольной смолы. Полученный образец каменноугольного пека является побочным продуктом технологии получения мезофазного пека для производства углеродных волокон, разработанной в Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» совместно с АО «НИИГрафит». В качестве исходного сырья для получения пеков применялась каменноугольная смола производства ПАО «Кокс». Полученный образец каменноугольного пека подвергался исследованию по определению его качественных характеристик, которые включены в ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия». Результаты исследований показали, что качество полученного пека соответствует требованиям, предъявляемым к пеку для электродного производства.

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

**Для цитирования:** Неvedров А.В., Папин А.В., Черкасова Т.Г. Оценка качества пека вакуумной перегонки каменноугольной смолы // Уголь. 2024;(115):6-9. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-115-6-9.

### Abstract

The article discusses the results of studies of the quality of pitch obtained by vacuum distillation of coal tar. The resulting sample of coal pitch is a by-product of the technology for producing mesophase pitch for the production of carbon fibers, developed at the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev in cooperation with JSC NIIGrafit. Coal tar produced by PJSC "Koks" was used as a feedstock for the production of pitches. The resulting sample of coal tar was studied to determine its qualitative characteristics, which are included in GOST 10200-2017 "Coal tar electrode. Technical conditions". The research results showed that the quality of the resulting pitch meets the requirements for baking for electrode production.

### Keywords

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

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

### 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. Assessment of the coal tar pitch quality after vacuum distillation of coal tar. *Ugol'*. 2024;(115):6-9. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-115-6-9.



## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим специфическим характеристикам углеродные волокна имеют разнообразные области применения [1, 2, 3]. Углеродным волокнам присущи экстремально высокие значения модуля упругости и прочности, химическая и термическая стойкость, низкий коэффициент линейного термического расширения, повышенная (по сравнению с другими волокнами) тепло- и электропроводность и ряд других ценных свойств. Комплекс полезных характеристик углеродных волокон различного ассортимента определяется природой исходного материала и разнообразием структурных особенностей [4].

В РФ углеродные волокна в основном 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. Решением проблемы, связанной с отсутствием в РФ дешевого и качественного сырья для получения углеродного волокна, является разработка технологии производства мезофазных каменноугольных пеков [5].

Процесс получения углеволоконистых материалов из пеков отличается от получения других углеродных волокон тем, что в качестве исходного сырья используют не готовые полимерные волокна, а разнообразные продукты переработки нефти и угля, прежде всего каменноугольной смолы. Процесс получения волокнообразующих пеков из каменноугольной смолы может быть условно разбит на три стадии [6]:

- получение или выделение полупродукта, способного при последующей термополиконденсации образовывать сырьевой мезофазный пек;
- термополиконденсация полупродукта, сопровождающаяся увеличением в молекуле содержания углерода, повышением ее молекулярной массы и приводящая к образованию сырьевого пека с определенным соотношением алифатических, циклоалифатических и ароматических компонентов;
- очистка сырьевого мезофазного пека путем фильтрации, экстракции, отгонки летучих продуктов или другими методами с целью получения волокнообразующего пека с заданными свойствами.

## ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Каменноугольная смола является побочным продуктом производства металлургического кокса, образуется в результате коксования каменных углей. Смола содержит алифатические, циклоалифатические и ароматические компоненты. Выход и состав смолы зависят от качества используемых для коксования углей, а также от технологических условий коксования. В ходе коксования угля протекает большое число параллельных и последовательных реакций, которые сопровождаются образованием и разрушением ароматических и циклоалифатических соединений [6, 7].

В основе переработки смолы лежит ее однократное испарение с последующей фракционной конденсацией получаемых паров. Фракции смолы и остаток однократного испарения (каменноугольный пек) под-

Качественная характеристика каменноугольного пека

Qualitative characteristics of the coal tar pitch

Наименование показателя	Значение показателя	Значение показателя по ГОСТ 10200-2017
Температура размягчения ( $T_p$ ), °C	104,2	65-95
Содержание веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %	40,56	Не менее 24
Содержание веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), %	10,63	7-16
Зольность ( $A^d$ ), %	0,04	Не более 0,3
Выход летучих веществ ( $V^{daf}$ ), %	47,1	Не более 63
Коксовое число, %	64,15	Не менее 49

вергаются дальнейшей специальной переработке с целью приготовления товарных продуктов [8].

Каменноугольный пек представляет собой смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероароматических соединений с числом колец в молекуле четыре и более (их доля в пеке 25-30%). Пек представляет собой сложную полидисперсную систему, включающую переохлажденные истинные и коллоидные растворы. Этим объясняются отсутствие у пека четко выраженной температуры перехода в твердое состояние, а также очень резкое изменение вязкости пека при колебаниях температуры.

Качество пеков оценивается такими показателями, как выход летучих веществ, зольность, температура размягчения, выход коксового остатка, а также групповой состав и др. Эти характеристики определяются стандартными методами анализа и позволяют оценить пригодность пека для использования в той или иной области применения [9].

На способность каменноугольного пека образовывать мезофазу, необходимую для производства углеродных волокон оказывает большое влияние групповой (или фракционный) состав пека [10, 11]. Содержание  $\beta$ -фракции однозначно определяет температуру размягчения,  $\beta$ -фракция проявляет меньше способности к коксообразованию, чем  $\gamma$ -фракция. При коксовании у  $\gamma$ -фракции получается наименьший выход коксового остатка,  $\alpha$ -фракция обеспечивает спекание и коксующие свойства пеков,  $\alpha_1$ -фракция увеличивает выход углерода и механическую прочность остатка, полученного в результате коксования пека. Увеличение концентрации  $\alpha_1$ -фракции снижает пластифицирующие свойства связующего [12, 13]. От соотношения фракций дисперсной системы пеков зависят их волокнообразующие свойства [10, 11, 12, 13].

В Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» проводятся исследовательские работы по разработке технологии получения из каменноугольной смолы мезофазного пека, пригодного для получения из него углеродных волокон. Разработанная технология получения мезофазного пека из каменноугольной смолы состоит из нескольких стадий [14].

Согласно данной технологии, сначала исходная каменноугольная смола подвергается перегонке под вакуумом для получения различных ее фракций при температуре 440°C. Тяжелая фракция в виде каменноугольного пека для дальнейшей переработки не используется. Для синтеза мезофазного пека применяется дистиллят, состоя-

щий из различных высокомолекулярных фракций. Все эти фракции загружаются в реактор и подвергаются воздействию высоких температур – вплоть до 500°C и давлений (до 100 атмосфер). Синтез мезофазного пека проводится в атмосфере аргона. По окончании процесса синтеза проводится отгонка низкомолекулярных фракций из мезофазного пека.

Исследования по получению образцов каменноугольного мезофазного пека проводились с использованием в качестве исходного сырья каменноугольной смолы производства ПАО «Кокс», имеющей следующие качественные характеристики:

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

Поскольку, полученный при вакуумной перегонке смолы каменноугольный пек в дальнейшем для получения мезофазного пека не применяется, то необходимо было определиться с возможной областью применения данного полученного побочного продукта.

С целью определения возможности применения данного пека в электродной промышленности были определены основные показатели качества полученного каменноугольного пека, которые включены в ГОСТ 10200-2017 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия»<sup>1</sup>: температура размягчения, растворимость в толуоле и хинолине, зольность, выход летучих веществ, коксовое число.

Важнейшей характеристикой каменноугольного пека является его температура размягчения, определяемая в специальных приборах по ГОСТ 9950-2020<sup>2</sup>. Этот показатель является основным для отнесения пека к тому или иному виду или марке.

В зависимости от назначения каменноугольный электродный пек выпускают следующих марок<sup>1</sup>:

– А (температура размягчения 65-70°C) – пек для конструкционных углеродных материалов, допускается использовать для производства электродной продукции и изделий электротехнического назначения;

<sup>1</sup> ГОСТ 9950-20. Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. М.: Стандартинформ, 2020. 12 с.

<sup>2</sup> ГОСТ 9950-20. Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. М.: Стандартинформ, 2020. 12 с.

– Б (температура размягчения 67-73°C, среднетемпературный пек) – пек для электродной продукции широкого назначения;

– Б и В – пек для алюминиевой промышленности.

Результаты исследования качественных характеристик полученного образца каменноугольного пека представлены в *таблице*.

Согласно данным, представленным в *таблице*, качество каменноугольного пека, полученного при вакуумной перегонке каменноугольной смолы, по всем основным показателям соответствует требованиям, предъявляемым к пекам для электродного производства в соответствии с ГОСТ 10200-2017. Высокое значение коксового числа обеспечивает увеличение выхода готовой товарной продукции из данного пека.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная в Институте химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева» технология переработки каменноугольной смолы позволяет помимо основного целевого продукта – мезофазного пека для производства углеродных волокон в качестве побочного продукта получать каменноугольный пек, пригодный для применения в электродном производстве. Данная технология может быть востребована на коксохимических производствах, имеющих смолоперегонные отделения, а также на коксохимических производствах, не перерабатывающих каменноугольную смолу.

### Список литературы • References

1. Marsh H., Diez M. Mesophase of graphitizable carbons. In: Shibaev V.P., Lam L., editors. *Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers*. New York: Springer-Verlag New York Inc, 1994, pp. 231-257. DOI: 10.1007/978-1-4613-8333-8-7.
2. Mochida I., Korai Y., Ku C. et al. Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. *Carbon*. 2000;(2):305-328. DOI: 10.1016/S0008-6223(99)00176-1.
3. Hurt R.H., Chen Z.Y. Liquid crystals and carbon materials. *Physics Today*. 2000;53(3):39-44. DOI: 10.1063/1.883020.
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.
5. Черкасова Т.Г., Неvedров 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. 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.
6. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2007. 500 с.
7. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Санкт-Петербург: Недра, 2009. 827 с.
8. Кауфман А.А., Харлампович Г.Д. Технология коксохимического производства. Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. 288 с.

9. Угапов А.А., Дошлов О.И. Нефтяной пек дезинтегрированный – альтернативное связующее для анодов нового поколения // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2013. № 6 (77). С. 151-156. Ugayev A.A., Doshlov O.I. Disintegrated petroleum pitch – an alternative binder for new generation anodes. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2013;6(77): 151-156. (In Russ.).
10. Набиуллина Э.Р. Хроматография нефтяных пеков и их структурно-групповой состав: дис. ... канд. хим. наук. Уфа: Башкир. гос. ун-т, 1990. 152 с.
11. 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.).
12. Матвейчук Л.С. Разработка технологии получения нефтяного изотропного волоконобразующего пека в реакторах проточного типа: дис. ... канд. тех. наук. Уфа: Башкир. науч.-иссл. ин-т по перераб. нефти, 1991. 215 с.
13. Мухамедзянова А.А. Разработка технологии получения волоконобразующих пеков на основе нефтяного сырья: дис. ... доктора техн. наук. Уфа: Башкир. гос. ун-т, 2013. 288 с.
14. Неvedров А.В., Черкасова Т.Г., Папин А.В. Факторы, влияющие на формирование мезофазной структуры каменноугольных пеков // *Уголь*. 2024;(7):34-37. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-34-37. Nevedrov A.V., Cherkasova T.G., Papin A.V. Factors affecting formation of the mesophase structure of coal tar pitches. *Ugol'*. 2024;(7):34-37. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-34-37.

### 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