

**УДК 662.7.032.57**

## **ПРОИЗВОДСТВО СЫРЬЯ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ**

Ветошкина И.С., аспирант гр. ХТа-201.

Научный руководитель: Черкасова Т.Г., д.х.н., профессор, директор  
ИХНТ.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.  
Горбачева  
г. Кемерово

В наше время большая доля угля используется как топливо для производства электроэнергии, а также для производства металлургического кокса, который является незаменимым материалом в производстве чугуна и стали.

Между тем, процесс коксования, помимо целевого металлургического кокса, также дает побочный продукт – каменноугольную смолу, которая является источником ценного сырья для углеродных материалов – каменноугольного пека. Последний широко используется для производства углеродных материалов и композитов различного назначения. Наряду с многотоннажной продукцией, такой как аноды для производства алюминия, электродная продукция, все большее значение приобретают прогрессивные виды углеродных материалов – углеродные волокна, композитные материалы и т.д.

В большинстве стран алюминиевая промышленность столкнулась с проблемами нехватки пека и низкого качества. И так как в России коксохимическая промышленность не обеспечивает потребность в пеке электродной и алюминиевой промышленности, для производства углеродных волокон существует дефицит сырья. [1]

В настоящее время в мире получение углеродных волокон базируется на сырье из полиакрилонитрила (ПАН) (лидеры - США, Германия, Япония), в значительно меньших масштабах производится углеволокно на основе каменноугольных мезофазных пеков. [2]

Рынок углеродных волокон в России находится на начальном этапе развития. Углеродное волокно получают небольшими партиями (0,3 % мирового объема) карбонизацией синтетических волокон (ПАН, гидратцеллюлозы). Для производства пековых углеродных волокон в настоящее время на территории России отсутствует сырье необходимого качества, ввиду чего данный вид волокон не производится. [3]

Перспективным, доступным и более дешевым источником сырья для углеродных волокон является каменноугольный пек. Особенностью волокна из 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). Так же волокна на основе пеков обладают высокой теплопроводностью. По сравнению с ПАН-волокнами пековое волокно более устойчиво к кислотным и щелочным средам, воздействию высоких температур в среде кислорода. Кроме того, пековое волокно может иметь нулевой и даже отрицательный коэффициент теплового расширения. [3]

В настоящее время получение сырья для углеродных материалов из углей в промышленном масштабе осуществляется в рамках коксохимических производств, путем переработки каменноугольной смолы. Однако, в последнее время наблюдается снижение выработки каменноугольной смолы, и как следствие - пека. [1] Возникает актуальный вопрос возможности альтернативного способа получения сырья для углеродных материалов, который не зависит от процесса коксования. Необходимость решения этой задачи аргументируется так же недостатком каменноугольной смолы из-за высокого содержания канцерогенного бенз(а)пирена.

Переработка угля в среде растворителя считается наиболее перспективной альтернативой. В течении последнего десятилетия термическое растворения угля с целью получения пекоподобных продуктов привлекло большое внимание, так как они могут найти широкое применение.

Особенностью термического растворения углей является то, что процесс проводится при температуре начала термического разложения угольного вещества. Образующиеся при этом свободные радикалы взаимодействуют с растворителем, благодаря чему тормозятся вторичные реакции поликонденсации и накапливаются растворимые продукты реакции. [1] Эффективным растворителем, близким по химической природе к продуктам термического растворения, является антраценовая фракция переработки каменноугольной смолы. Эффективность антраценового масла связана с присутствием активных доноров водорода (аценафтена, дигидроантрацена, флуорена и карбазола), переносчиков водорода (фенантрена, флуорантена) и соединений с сольватирующими свойствами (хинолина, индола). [4] После проведения процесса полученный остаток, содержащий поликонденсированные ароматические углеводороды, может служить заменителем каменноугольного пека. Анализ результатов, проведенных ранее исследований [1, 4] показал, что наиболее приемлемыми для этой цели сырьем являются антраценовая фракция переработки каменноугольной смолы и угли средней стадии метаморфизма с высоким показателем толщины пластического слоя.

Совместно с ПАО «Кокс» проведены исследования по получению альтернативного связующего методом термического растворения углей в антраценовом масле. Для проведения исследований были отобраны пробы углей и угольных концентратов сырьевой базы ПАО «Кокс» г. Кемерово.

Для проведения процесса термического растворения углей разработана экспериментальная установка с герметичным реактором, регулируемой

температурой процесса и скоростью нагрева. Принципиальная схема установки представлен на рис. 1.

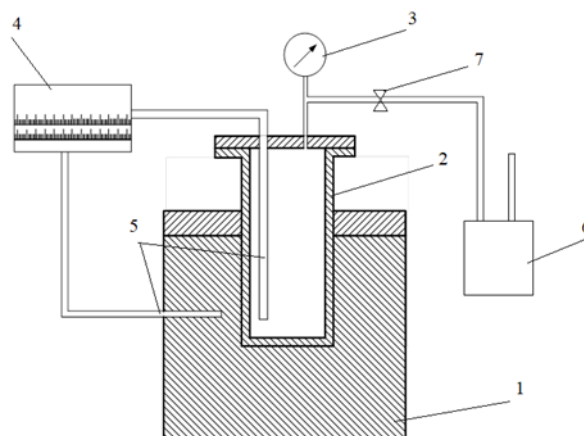


Рис. 1. Установка терморастворения углей: 1 – шахтная электропечь; 2 – реактор;

3 – манометр; 4 – контрольно-измерительные приборы; 5 – термопары;  
6 – гидрозатвор; 7 – кран сброса избыточного давления.

Для определения оптимальных условий процесса термического растворения углей проведен ряд экспериментов по определению влияния на качество продукта параметров процесса. Исследуемый угольный концентрат измельчали до крупности менее 1 мм, высушивали до содержания влаги менее 1 %, смешивали в различных соотношениях с антраценовым маслом, полученную пасту помещали в стакан реактора. Реактор помещали в предварительно нагретую до 300-350 °С шахтную печь с регулируемым обогревом.

Качество полученного продукта оценивали по основным показателям, характеризующим свойства связующего пека, приведенным в ГОСТ 10200-2017 [5]: температура размягчения; зольность; выход летучих веществ; содержание веществ нерастворимых в толуоле; содержание веществ нерастворимых в хинолине.

Полученный продукт (рис.2) представляет собой твердый материал с температурой размягчения 70-127°С, зольностью – 1,4-2,5%. Содержание  $\alpha$  и  $\alpha 1$ -фракции составляет 38-45% и 3,9-5,8% соответственно.



Рис. 2. Внешний вид полученного пекоподобного продукта.

В результате исследований установлено, что оптимальными условиями получения продукта терморастворения с низкой температурой размягчения являются: соотношение растворитель : уголь – 70/30, температура в реакторе – 380 - 400 °С. Такой пек характеризуется наименьшей зольностью и наименьшим содержанием  $\alpha$  и  $\alpha_1$ -фракции. Для получения высокотемпературного продукта оптимальными условиями являются: соотношение растворитель : уголь - 60/40, температура в реакторе – 380 °С.

Таким образом, показана возможность получения сырья для производства связующего материала, в условиях дефицита, напрямую из угля, минуя высокотемпературный процесс коксования. Однако в сравнении с классическим каменноугольным пеком полученный продукт характеризуется высокой зольностью. Для решения этой проблемы известна японская технология получения низкозольного экстракта «HyperCoal Process», основанная на растворении среднеранговых углей в обратном ароматическом растворителе. Содержание золы в готовом продукте составляет не более 0,1%. [6] Корейскими исследователями получены положительные результаты получения волокнообразующего пека на основе угольного экстракта «HyperCoal Process». Для получения пека очищенный угольный экстракт был смешан продуктом пиролиза «PFO», растворение проводилось при температуре 340°С в токе азота. Для получения волокнообразующего пека проводилась вакуумная термообработка при температуре 220-300 °С с отгоном растворителя. На основе данного продукта получены углеродные волокна с диаметром 7 мм и пределом прочности на растяжение 1189 МПа. [7]

По итогам проведенных экспериментов и обзора зарубежных исследований можно сделать вывод, что для производства недорогих углеродных волокон общего назначения эффективным методом является использование угля и высокоароматичных растворителей.

### Список литературы:

1. Базегский А.Е., Школлер М.Б. Исследование процесса термического растворения угля с целью получения связующего для огнеупорных масс. Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. Том 59, №8, 2019. – 517-522 с.
2. Мировой рынок углеволокна. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://xn--80aplem.xn--p1ai/analytics/Mirovoj-rynok-uglerodnogo-volokna/>
3. Обзор рынка углеволокна в мире и СНГ [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.infomine.ru/research/32/536>
4. Маракушина Е.Н. Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей: дис. канд. техн. наук. Красноярск, 2015. – 137 с.

5. ГОСТ 10200-2017. Пек каменноугольный электродный. Технические условия. М.: ФГУП «Стандартинформ», 2017. – 7 с.
6. *Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsutuya S.* Fuel Proc. Technol. Vol. 85, No. 810, 2004. – 947с.
7. *Seon Ho Lee, Song Mi Lee.* Preparation and characterization of high-spinnability isotropic pitch from 1-methylnaphthalene-extracted low-rank coal by co-carbonization with petroleum residue. Carbon. 155, 2019. – 186-194 с.