

**УДК 662.749**

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКА ИЗ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ИЛИ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ С ДОБАВКОЙ ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

**© А.В. Самаров, Ч.Н. Барнаков, С.Н. Вершинин, Г.П. Хохлова**

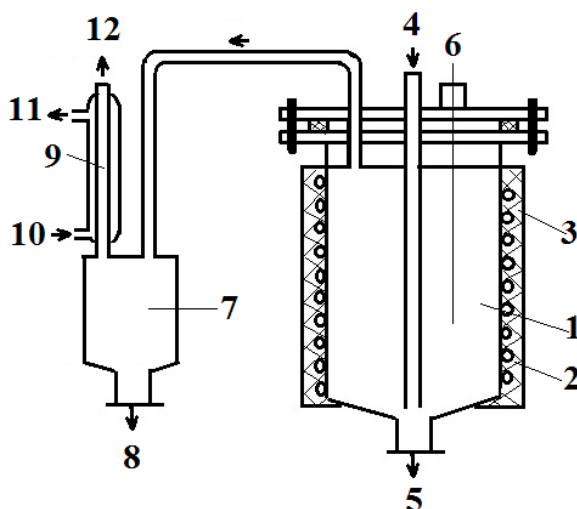
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН  
г. Кемерово

Большинство работ, связанных с получением каменноугольных пеков, направлено на максимальное увеличение выхода их коксового остатка. Наиболее распространенный метод получения пека - термоокисление смол. По сравнению с термокрекингом, также используемым для получения пеков, метод термоокисления обеспечивает повышенный выход пека, но с более низким коксовым остатком, что объясняется низкой термической устойчивостью связей в пеке.

С целью увеличения числа межмолекулярных связей при получении пека в данной работе исследовано влияние добавок таллового масла. В талловом масле в основном содержится смесь органических ненасыщенных жирных кислот линейного строения. Можно предположить, что добавка таллового масла будет способствовать образованию в процессе термоокисления перекрестно-сшитых структур за счет кислородных групп и ненасыщенных двойных углеродных связей, что будет влиять на выход пека и его коксовый остаток. Для получения пека использована смола полукоксования и антраценовая фракция. Исследовано также влияние ультразвуковой обработки смеси на свойства получаемого пека.

### *Экспериментальная часть*

В качестве исходных продуктов для получения пека исследованы смола полукоксования угля марки Д (СП), антраценовая фракция (АФ), талловое масло марки СТМ (ТМ). Для перемешивания смесей использовали лабораторный ультразвуковой диспергатор ИЛ10-0.63 мощностью 700 Вт, рабочая частота  $22 \pm 10$  % кГц; время перемешивания 3 ч. Термоокисление проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рисунке.



*Рис. Схема лабораторной установки термоокисления:*

*1 – реактор термоокисления, 2- нагревательный элемент, 3 – теплоизоляция, 4 – подача воздуха, 5 – слив продукта, 6 – термометр, 7 – приёмник отогнанной фракции, 8 – слив отогнанной фракции, 9 – обратный холодильник, 10 – вода на охлаждение холодильника. 11 – выход воды на охлаждение холодильника*

Навеска окисляемого продукта составляла 800-850 г; температура окисления 230-348 °С; скорость подачи воздуха 63 л/час; время окисления 0,5 ч.

Коксовый остаток (КО) пеков определяли при температуре 500°С в фарфоровых стаканах объёмом 50 мл с плотно притертыми крышками под слоем коксового порошка для предотвращения доступа воздуха.

Температуру размягчения пеков (метод «Кольцо и стержень»)  $T_p$  и содержание  $\alpha$ -фракции определяли соответственно по ГОСТ 9950 и 7847. Содержание  $\gamma$ -фракции определяли растворением навески (0,5 г) в изооктане по аналогии с ГОСТ 7847. Содержание  $\beta$ -фракции определяли по формуле  $100-(\gamma + \alpha)$ , %. Содержание  $\alpha_1$ -фракции определяли по ГОСТ 10200 методом центрифугирования; частота вращения ротора центрифуги ~ 10 000 об/мин, при этом фактор разделения более 10 000.

Качественное и количественное определение бенз(а)пирена в толуольных экстрактах осуществляли методом ВЭЖХ на приборе LC-20AD Prominence (Shimadzu, Япония).

#### *Результаты и их обсуждение*

Результаты по выходу пека и жидких продуктов при окислении кислородом воздуха смесей ТМ с СП и АФ представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Характеристика пеков из смесей таллового масла со смолой полукоксования и антраценовой фракцией, полученных в процессе окисления кислородом воздуха

№	Исходная смесь	Выход пек / жидкий продукт, % / %	Тр, °С	Содержание фракции, %				Зола, %	КО, %
				$\alpha$	$\alpha_1$	$\beta$	$\gamma$		
1	ТМ/СП 1/6	35,0 / 54,2	93	11,1	0,45	38,2	50,7	0,31	34,2
2	ТМ/СП 1/6, УЗ	35,2 / 51,4	85	2,2	0,34	45,7	52,2	0,18	32,4
3	ТМ/СП 6/1, УЗ	46,8 / 41,5	Пек мягкий	-	-	-	-	-	-
4	ТМ/АФ 1/1	29,6 / 68,5	Пек мягкий	-	1,7	-	-	0,03	17,5
5	ТМ/АФ 1/1, УЗ	32,8 / 60,3	Пек мягкий	-	-	-	-	-	-
6	СП	30,2 / 64,0	75	20,0	1,9	37,4	42,6	0,04	40,8

Из таблицы видно, что небольшая добавка ТМ в смолу полукоксования (смесь ТМ/СП 1/6, образец 1) увеличивает выход и Тр пека по сравнению с пеком из СП без ТМ (образец 6), однако КО пека при этом понижается. При большом избытке ТМ (ТМ/СП 6/1, образец 3) в результате термоокисления получается мягкий пек, характеристики которого не определялись. При соотношении 1/1, что видно на примере смеси ТМ/АФ (образец 4), при термоокислении также получается мягкий пек с КО всего 17,5 %. То есть в случае большого содержания ТМ в смеси при термоокислении получается практически талловый пек, который является пропиточным и не используется в качестве связующего.

Повышение выхода пека и Тр указывает, что в присутствии добавки ТМ увеличивается количество сшивок между молекулами с образованием перекрестно-сшитых структур, однако эти структуры, очевидно, имеют преимущественно линейный характер и характеризуются низкой термической стабильностью, что обуславливает пониженный КО пеков при относительно высокой Тр.

Ультразвуковая (УЗ) обработка смеси ТМ/СП 1/6 (образец 2) мало изменяет выход пека, но снижает его Тр, КО и содержание  $\alpha$ -фракции. Обработка УЗ смеси АФ/ТМ в соотношении 1/1 (образец 5) вызывает некоторое повышение выхода пека, но пек остается мягким.

Дальнейшие исследования показали, что УЗ-обработка приводит к значительному снижению содержания бенз(а)пирена как в исходной смеси,

так и, соответственно, в получаемых пеке и жидких продуктах. Результаты определения бенз(а)пирена для смеси ТМ/АФ 1/1 (образец 5 в табл. 1) приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что концентрация бенз(а)пирена в исходной смеси после обработки УЗ уменьшилась в 1,8 раза.

Таблица 2.  
Содержание бенз(а)пирена в смеси таллового масла и антраценовой фракции (1/1) до и после УЗ-обработки, а также в легкой фракции и пеке, полученных из обработанной УЗ смеси в процессе окисления кислородом воздуха

Образец	Концентрация бенз(а)пирена, мг/кг
ТМ/АФ 1/1	7094,2
ТМ/АФ 1/1, УЗ	3942,1
Легкая фракция	1556,3
Пек	4196,4

Известно, что при УЗ-обработке под действием кавитации происходят различные химические превращения, которые могут включать в себя как деструктивные процессы, так и конденсационные. Очевидно, молекулы бенз(а)пирена также принимают участие в этих процессах, в результате чего их содержание снижается. Изменение химического состава исходной смеси в результате УЗ-обработки, соответственно, вызывает изменение характеристик получаемого пека, отмеченное выше.

В процессе высокотемпературного окисления смеси при получении пека молекулы бенз(а)пирена также претерпевают изменения, переходя в другие соединения. Расчет по выходу пека и легких продуктов из смеси ТМ/АФ 1/1 (образец 5 в табл. 1) и концентрации в них бенз(а)пирена (табл. 2) показывает снижение его количества по сравнению с содержанием в исходной смеси, но основная часть бенз(а)пирена концентрируется в пеке. (В пеке содержится  $4196,4 \times 0,328 = 1376,4$ , а в легких продуктах  $1556,3 \times 0,603 = 938,4$  мг/кг бенз(а)пирена, что в сумме составляет 2314,8 мг/кг, хотя в исходной смеси после УЗ-обработки находилось 3942,1 мг/кг бенз(а)пирена. То есть 1627,3 мг/кг бенз(а)пирена, присутствующего в исходной смеси, превратилось в другие соединения (не считая 7% потерь в выходе конечных продуктов)).

### Выводы

1. Показано, что небольшая добавка таллового масла к смоле полукоксования (соотношение 1/6) повышает выход пека при термоокислении смеси и его температуру размягчения, но уменьшает коксовый остаток.

2. При использовании ультразвука идет не только перемешивание смеси, но, в результате действия кавитации, происходят химические превращения молекул, что приводит к изменению характеристик получаемого пека.

3. На примере смеси антраценовой фракции и таллового масла показано, что ультразвуковой обработкой можно снизить концентрацию бенз(а)пирена в исходном сырье почти в два раза. При дальнейшем получении пека методом термоокисления кислородом воздуха содержание бенз(а)пирена в получаемых продуктах еще более снижается.