

УДК 662.7.032.57**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ 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

Развитие современных технологий невозможно без создания новых высокотехнологичных углеродных материалов, получение которых предполагает глубокую переработку угля в продукцию с высокой надбавленной стоимостью. Одним из таких материалов является каменноугольный пек, который получают из каменноугольной смолы – побочного продукта коксохимического производства.

Каменноугольный пек наиболее широко применяется в алюминиевой и электродной промышленности, а также является важнейшим компонентом в производстве многих видов современных углеродных и нано-материалов, таких как игольчатый кокс, углеродное волокно, а также широкого ряда различных композиционных материалов, в связи с чем потребность в пековом сырье непрерывно растет. Можно выделить следующие проблемы, связанные с использованием к/у пека:

1. В большинстве стран алюминиевая промышленность столкнулась с проблемами нехватки пека. Растущий дефицит каменноугольного пека в РФ покрывается зарубежными поставками, что не имеет надежной перспективы, и делает отрасль импортозависимой. [1]

2. Тем временем, наряду с многотоннажной анодной и электродной продукцией все большее значение приобретают прогрессивные виды углеродных материалов – углеродные волокна и композитные материалы на их основе. [2]

3. К исходному сырью предъявляются различные требования для разных углеродных материалов.

Замену каменноугольному пеку ищут уже давно и уже имеются некоторые результаты. Наиболее перспективной альтернативой коксохимическому пеку предлагается связующее, полученное по технологии термического растворения углей. [3-4] Достоинствами данной технологии является:

- расширение сырьевой базы для углеродных материалов за счет прямого получения продукта напрямую из угля, минуя процесс коксования;
- простота технологического оформления, отсутствие необходимости

использования дорогостоящих катализаторов и водорода;

- наименьшее содержание канцерогенных углеводородов, в сравнении с каменноугольным пеком.

В лабораторных условиях проведены исследования по получению пекоподобного продукта методом термического растворения углей в антраценовой фракции каменноугольной смолы. Для определения оптимальных условий процесса термического растворения углей проведен ряд экспериментов по определению влияния на свойства продукта параметров процесса. Качество полученного продукта оценивали по основным показателям, характеризующим свойства связующего каменноугольного пека: температура размягчения; зольность; выход летучих веществ; содержание веществ нерастворимых в толуоле; содержание веществ нерастворимых в хинолине.

В результате исследований установлено, что оптимальными условиями получения продукта терморастворения с низкой температурой размягчения являются: соотношение растворитель: уголь – 70/30, температура в реакторе – 390 - 400 °С. Такой пек характеризуется наименьшей зольностью и наименьшим содержанием α и $\alpha 1$ -фракции.

Для получения высокотемпературного продукта оптимальными условиями являются: соотношение уголь: растворитель 60/40, температура в реакторе – 370 °С.

Следующим этапом исследований была проведена оценка пека, как спекающей добавки при производстве металлургического кокса. На сегодняшний день состояние коксохимического производства характеризуется нестабильностью в следствии колебаний марочного состава угольных шихт. При этом требования к качеству кокса постоянно повышаются, следовательно, повышаются и требования к качеству угольной шихты. С этой целью проведены исследования по получению пекоподобной спекающей добавки методом термического растворения углей и определению влияния полученной добавки на качественные характеристики металлургического кокса.

В качестве сырья для получения добавки методом терморастворения использовались антраценовое масло и угольный концентрат марки Г. Полученная добавка в твердом виде после измельчения вводилась в шихту в количестве 2, 5 и 10% вместо спекающего компонента шихты. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Вариант	Состав шихты						Качество шихты						Качество кокса						
	Добавка	ГЖ 1	ГЖ 2	КО+КС	К 1	К 2	Ad	Vd	Ив	y	x	S	Ad	Vd	S	CRI	CSR	Мех. Проч. CBS	Kp

							%	%	мм	мм	мм	%	%	%	%	%	%	%	
базовая	-	40	10	10	15	25	8,6	26,5	54	15	35	0,44	10,4	0,5	0,4	28,9	60,3	84,6	1,30
1	2	38	10	10	15	25	8,4	26,9	53	15	36	0,43	10,3	0,5	0,4	29,2	60,2	83,2	1,30
2	5	35	10	10	15	25	8,4	27,0	54	15	35	0,43	9,9	0,5	0,4	28,0	62,5	81,7	1,31
3	10	30	10	10	15	25	7,7	28,2	56	15	34	0,42	9,6	0,5	0,4	27,0	64,6	81,2	1,32

Составленные шихты были проанализированы на показатели: зольность, выход летучих веществ, пластометрические показатели, индекс вспучивания, содержание серы. Введение добавки взамен угля марки ГЖ привело к увеличению выхода летучих веществ с 26,5 до 28,2 % (на 1,7%) к снижению зольности с 8,6 до 7,7% (на 0,9%) и к снижению содержания серы на 0,02%.

Кокс, полученный из составленных шихт, проанализирован на следующие показатели: зольность, выход летучих веществ, содержание серы, реакционная способность, прочность кокса после реакции с CO₂.

Введение добавки в количестве 5 % привело к увеличению показателя CSR на 2,2% и снижению показателя CRI на 0,9%; зольность кокса снизилась с на 0,5%.

Введение добавки в количестве 10 % привело к увеличению показателя CSR на 4,3% и снижению CRI на 1,9%. Улучшение данных показателей связано с тем, что за счет низкой температуры размягчения добавки, при нагревании образуется жидкая фаза, которая способствует пластификации шихты. Зольность кокса снизилась на 0,8 %.

Существующие сегодня методы оценки качества кокса, такие как механическая прочность и реакционная способность, не дают полного представления о поведении кокса в доменном процессе, особенно в зоне взаимодействия с расплавом. Вместе с тем дренажная способность кокса по отношению к расплавам является очень важной металлургической характеристикой, определяющей отработку чугуна и шлака и в целом эффективность работы доменных печей. Дренажная способность обеспечивает беспрепятственное прохождение расплавленного чугуна, а также дутья и отходящих газов сквозь столб шихты вагранки. Эта способность находится в зависимости от равномерности гранулометрического состава, а также от его пористости.

С целью определения влияния добавки на данные характеристики, были проведены ящичные коксования с введением в шихту добавки – каменноугольного пека, и добавки, полученной методом термического растворения в количестве 10%. Полученный кокс был проанализирован на показатели кажущейся пористости и плотности. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Вариант	Состав шихты							Качество кокса						
	Добавка	Добавка (к/у пек)	ГЖ 1	ГЖ 2	КО+КС	К 1	К 2	Гран. состав					Плотность	пористость
								+60мм	40-60мм	25-40мм	10-25 мм,	-10мм		
								%	%	%	%	%	г/см ³	%
базовая	-	-	40	10	10	15	25	87,0	7,1	0,8	1,1	3,8	0,955	34,4
1	10	-	30	10	10	15	25	85,8	9,0	1,8	1,4	2,0	0,855	34,0
2	-	10	30	10	10	15	25	84,2	9,0	2,4	2,0	2,4	0,912	34,6

Из данных таблицы следует отметить близкие показатели гранулометрического состава полученного кокса, характеризующиеся повышенным содержанием крупных классов +60мм. Показатели пористости кокса так же находятся на одном уровне 34,0-34,4мм. Исходя из полученных результатов можно предположить, что введение добавки не оказывает влияния на дренажную способность кокса.

Результатом проведенных исследований является возможность получения заменителя каменноугольного пека напрямую из угля. Технология получения продукта исключает традиционную часть – коксохимическое производство, тем самым значительно уменьшает капитальные затраты. В условиях дефицита пека полученный продукт можно использовать в качестве добавки к традиционному каменноугольному пеку, для увеличения объема сырья.

Возможностью технологии является существенное расширение области применения пека. Помимо многотоннажной продукции экстрактивный пек может использоваться как сырье для волокнообразующего пека, и в качестве спекающего компонента в процессе коксования.

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. Кузнецов П. Н., Перминов Н. В., Бурюкин В. А. и др. Термическое растворение каменного угля в технических пастообразователях и их смесях //

Кокс и химия.

2019. № 1. С. 16–23

4. Маракушина Е. Н. Получение пеков и связующих веществ методом термического растворения углей: дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2015 137 с.