

УДК 553.541:665.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКА И КОКСА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ВОЛЖСКОГО БАССЕЙНА

© 2020 г. А. Л. Лapidус<sup>1,2,\*</sup>, Н. Ю. Бейлина<sup>3,\*\*</sup>, Д. С. Худяков<sup>1,\*\*\*</sup>, Ф. Г. Жагфаров<sup>1,\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> АО Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИграфит”, 111524 Москва, Россия

\*e-mail: albert@ioc.ac.ru

\*\*e-mail: beilinan@mail.ru

\*\*\*e-mail: ltybc672@rambler.ru

\*\*\*\*e-mail: firdaus\_jak@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2019 г.

После доработки 02.09.2019 г.

Принята к публикации 04.10.2019 г.

Представлены результаты исследования тяжелого остатка после ректификации сланцевой смолы полукоксования Перелюбского месторождения (пека) и полученного из него кокса.

Ключевые слова: *горючие сланцы, смола, полукоксование, кокс, анод, пек каменноугольный электродный, пек каменноугольный, анодное производство, изотропный кокс*

DOI: 10.31857/S0023117720010041

Сланцевая смола была получена в процессе термического разложения горючего сланца Перелюбского месторождения без доступа воздуха в реакторе производительностью 8 кг/ч сухого измельченного горючего сланца при температуре 560°C, скорости продвижения горючего сланца 23.5 см/мин в течение 7 мин и разделена на две части простым отстаиванием. Верхняя (более легкая) часть смолы была разделена на фракции в аппарате ректификации нефти АРН-2. Из смолы от начала кипения до 410°C с интервалом в 20°C выделены 17 фракций, доля остатка после ректификации в сумме с потерями составила 29.3 мас. %.

Дальнейшая работа проводилась с остатком после вакуумной перегонки на аппарате АРН-2 в количестве 381.65 г.

Для сланцевого пека были определены зольность, выход летучих веществ, доля веществ, нерастворимых в толуоле, и температура размягчения по методу “Кольцо и стержень” ГОСТ 9950-83 (табл. 1). Первые три показателя были получены в соответствии с ГОСТ [1–3].

Полученный пек по температуре размягчения можно отнести к «мягким пекам». Для пека характерно очень низкое содержание  $\alpha$ -фракции

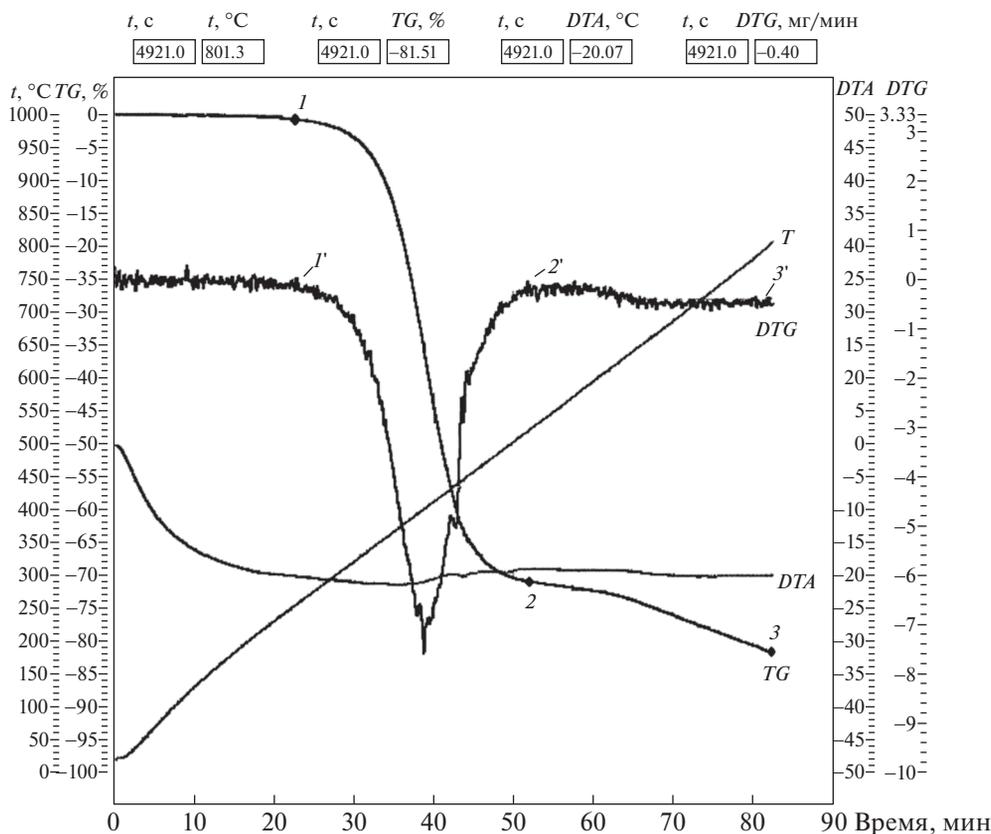
(нерастворимых в толуоле веществ) и низкая зольность.

Для определения параметров термического разложения продукта был проведен дериватографический анализ исследуемого образца в среде гелия со скоростью подъема температуры 10 град/мин. Дериватограмма представлена на рис. 1.

Основной интервал термического разложения пека находился в области 255–520°C. До температуры 255°C потеря массы равна 0.7%, при 520°C – 70.9%, после окончания нагрева (при температуре 800°C) – 81.4%. Экспериментально показано, что полученный из сланцевой смолы при вакуумной дистилляции пек отличается низкой терми-

**Таблица 1.** Показатели сланцевого пека после ректификации сланцевой смолы полукоксования Перелюбского месторождения

Показатель	Значение показателя
Зольность, %	0.1150
Выход летучих веществ, %	83.7300
Доля веществ нерастворимых в толуоле, %	0.6100
Температура размягчения, °C	55.5



**Рис. 1.** Дериватограмма сланцевого пека. Потеря массы, мас. %: 1 – 0.7, 2 – 70.9, 3 – 81.4; температура, °C: 1' – 255, 2' – 520, 3' – 800.

ческой стойкостью, высоким выходом летучих продуктов, а выход коксового остатка из него в условиях высокой скорости подъема температуры не превышает 17 мас. %.

Коксование сланцевого пека проводилось методом дистилляции в кубовой установке без доступа воздуха в замедленном режиме подъема температуры в течение 5 ч, показатели температуры регистрировались каждые 10 мин. Конечная температура коксования – 900°C. После оконча-

ния опыта куб охлаждали в течение 24 ч. Материальный баланс процесса коксования представлен в табл. 2, а режим проведения процесса коксования – на рис. 2.

Показано, что в выбранном режиме процесса коксования удается повысить выход кокса в 2 раза по сравнению с выходом кокса, полученным в режиме дифференциального термического анализа.

Для кокса, полученного из сланцевого пека, были определены зольность и выход летучих веществ (табл. 3). В табл. 4 приведены экспериментальные данные элементного анализа сланцевого пека и кокса, полученного на его основе.

Обращает внимание существенное снижение сернистости кокса по сравнению с содержанием серы в пеке.

В ходе эксперимента определялась плотность сланцевого пека и кокса, полученного на его основе в соответствии с [4] (табл. 5).

Была определена микроструктура полученного кокса в соответствии с ГОСТ 26132-84. Для проведения анализа из представительной пробы было отобрано 7 г кокса с размером частиц 2–4 мм и изготовлено два шлиф-брикета. Далее с

**Таблица 2.** Материальный баланс процесса коксования

Показатель	Масса, г	%
Взято:		
Сланцевый пек	208.4	100
Итого:	208.4	100
Получено:		
Газ	66.9	32.1
Конденсат	65.1	31.2
Кокс	76.4	36.7
Итого:	208.4	100

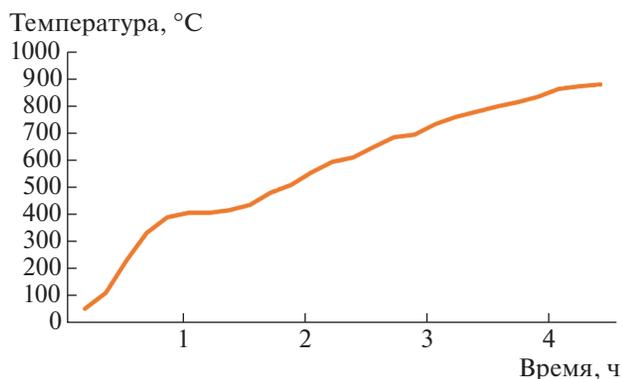


Рис. 2. Режим коксования сланцевого пека.

использованием светового металлографического микроскопа проводилась оценка структуры приготовленного из кокса шлифа методом сравнения структуры в поле зрения микроскопа с эталонами, приведенными в приложении к стандарту ГОСТ 26132-84 [5]. Всего для каждого шлифа проанализировано 30 полей зрения. Диаграмма по оценке микроструктуры представлена на рис. 3, микроструктура характерного участка шлифа в поле зрения микроскопа – на рис. 4.

По распределению структурных составляющих видно, что полученный кокс имеет однородную изотропную структуру. Превалирующая часть структурных составляющих (95%) характеризуется, согласно ГОСТ 26132-84, как “весьма мелковолокнистая, с существованием границ между структурными элементами”, с размером волокон 3–10 мкм, т.е. оцениваемая баллом 2.0.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенных исследований из сланцевой смолы полукоксования методом вакуумной дистилляции получен пек. Определены следующие характеристики пека: зольность 0.115%, выход летучих 83.73%, температура размягчения 56°С, выход веществ, нерастворимых в толуоле, 0.61%. Полученный пек можно отнести к мягким. Данный образец не соответствует требованиям, предъявляемым к среднетемпературному каменноугольному электродному пеку, указанным в [6]. Пек, полученный из сланцевой смолы, не может использоваться в качестве связующего или пропиточного материала в электродной или алюминиевой промышленности в связи с высоким содержанием в нем серы. Для получения из него кондиционного пека требуется гидроочистка исходной смолы или самого мягкого пека и дальнейшее его окисление с целью повышения в нем коксообразующей составляющей –  $\alpha$ -фракции, и выхода кокса.

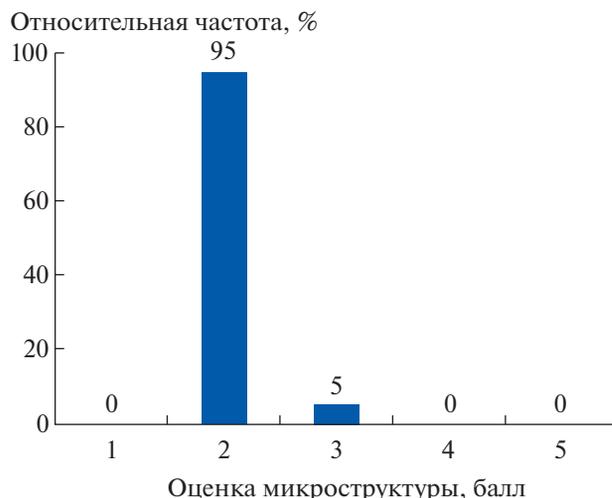


Рис. 3. Распределение структурных составляющих в коксе из сланцевого пека.

Кокс, полученный на основе сланцевого пека, обладает изотропной структурой (чего не было получено ранее из прямогонной смолы горючих сланцев) и имеет зольность 0.5%, выход летучих 1.05%, плотность при 900°С 1.83 г/см<sup>3</sup>, плотность при 1300°С 2.03 г/см<sup>3</sup>, средний балл микроструктуры 2. Выход кокса составил 36.7% в расчете на исходный пек. Данные показатели зольности и

Таблица 3. Показатели кокса, полученного из сланцевого пека, %

Показатель	Значение показателя
Зольность	0.5000
Выход летучих веществ	1.0500

Таблица 4. Элементный состав сланцевого пека и кокса, полученного на его основе, мас. %

Образец	N	C	H	S
Сланцевый пек	1.00 ± 0.02	80.70 ± 0.05	7.80 ± 0.05	6.90
Кокс (T = 900°С)	1.26 ± 0.02	93.90 ± 0.05	0.47 ± 0.01	2.71

Примечание. CHNS-анализ проведен с использованием анализатора элементного состава EA-3000 (производитель Euro Vector).

Таблица 5. Значения плотности для кокса и для пека

Образец	Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>
Сланцевый пек	1.14
Кокс (T = 900°С)	1.83
Кокс (T = 1300°С)	2.03

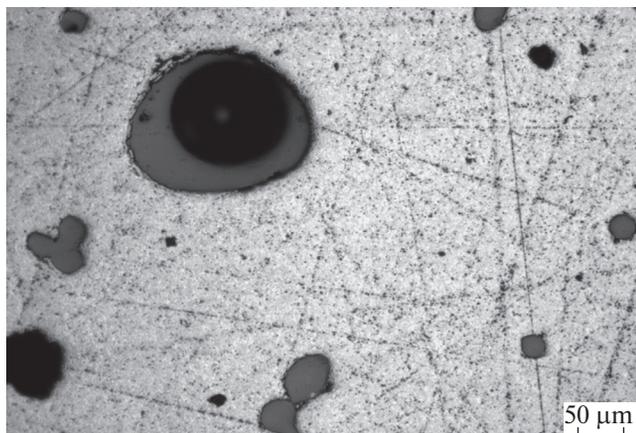


Рис. 4. Структура кокса, полученного из сланцевого пека.

выхода летучих веществ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к коксам нефтяным и пековым, указанным в [7]. Однако из-за высокого содержания серы (2,7 мас. %) применение такого кокса в промышленном масштабе возможно при производстве анодных масс и обожженных анодов в алюминиевой промышленности, но нецелесообразно при получении конструкционного графита. Кокс можно использовать для изготовления конструкционных графитов при условии предварительной очистки от сернистых соединений пека, подвергаемого коксованию.

Содержание серы в коксе можно снизить применив к исходной смоле гидроочистку, но возможен и вариант замедленного коксования, при котором в исходный пек добавляется 5–10 мас. % тонко измельченного кокса [8]. В результате кок-

сования содержание серы в коксе уменьшается, а структура остается изотропной.

Таким образом, из приведенных данных видно, что на основе прямогонной сланцевой смолы, полученной в процессе переработки горючих сланцев Перелюбского месторождения, можно получить мягкий пек и кокс изотропной структуры, которые целесообразно использовать при производстве анодных материалов алюминиевой индустрии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 7846-73. Пек каменноугольный. Метод определения зольности. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 2001. 5 с.
2. ГОСТ 9951-73. Пек каменноугольный. Метод определения выхода летучих веществ. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 1998. 8 с.
3. ГОСТ 7847-73. Пек каменноугольный. Метод определения массовой доли веществ, нерастворимых в толуоле. Введ. 01.01.75. М.: Изд-во стандартов, 1997. 9 с.
4. ГОСТ 10220-82. Кокс каменноугольный. Метод определения плотности и пористости. Введ. 24.01.1982. М.: Государственный комитет по стандартам, 1982. 10 с.
5. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. Введ. 07.01.85. М.: Изд-во стандартов, 2006. 20 с.
6. ГОСТ 10200-83. Пек каменноугольный электродный. Введ. 07.08.99. М.: Изд-во стандартов, 2005. 12 с.
7. ГОСТ 22898-78. Коксы нефтяные и пековые. Технические условия. Введ. 01.01.79. М.: Изд-во стандартов, 1995. 24 с.
8. Бейлина Н.Ю., Петров А.В. // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54 (7). С. 95.