

УДК 661.666.1 + 665.6

DOI: 10.15372/KhUR2021334

## Получение углеродных материалов из каменноугольной смолы и тяжелых нефтяных остатков

З. А. МАНСУРОВ<sup>1,2</sup>, Е. К. ОНГАРБАЕВ<sup>1,2,3</sup>, Г. Т. СМАГУЛОВА<sup>1,2</sup>, Е. ТИЛЕУБЕРДИ<sup>1,2</sup>, М. И. БАЙКЕНОВ<sup>4</sup>, Б. Б. КАЙДАР<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения,  
Алматы (Казахстан)

E-mail: zmansurov@kaznu.kz

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,  
Алматы (Казахстан)

<sup>3</sup>Казахстанско-британский технический университет,  
Алматы (Казахстан)

<sup>4</sup>Карагандинский университет им. академика Е. А. Букетова,  
Караганда (Казахстан)

### Аннотация

В статье представлены результаты исследований ученых Казахстана по следующим направлениям: получение углеродных волокон методом электроспиннинга из каменноугольных пеков и полиакрилонитрила; получение кокса из тяжелых нефтяных остатков; изучение состава и структур асфальтенов, выделенных из природного битума месторождения Мунайлы-Мола. В качестве прекурсора для углеродных волокон была использована каменноугольная смола, которая является побочным продуктом при переработке угля Шубаркольского месторождения. Показаны физико-химические характеристики и состав кокса, полученного из гудрона Павлодарского нефтехимического завода в результате предварительной деметаллизации и обессеривания. Установлено, что асфальтены природных битумов обладают более упорядоченной и неаморфной структурой.

**Ключевые слова:** углеродные материалы, каменноугольная смола, битум, асфальтены

### ВВЕДЕНИЕ

Уголь является одним из важных представителей ископаемого сырья и не теряет своей ценности на протяжении многих лет. Он широко используется при выработке электроэнергии, а также служит исходным материалом для получения ряда ценных продуктов. В процессе коксования угля выделяются коксовый газ и каменноугольная смола, которая представляет собой сложную смесь углеводородов ароматического ряда, гетероциклических серо-, кислород- и азотсодержащих соединений [1, 2].

Природные битумы наряду с тяжелыми нефтями являются нетрадиционным источником углеводородного сырья. Добыча и переработка

природных битумов осложнены их высокой вязкостью и повышенным содержанием в их составе смолисто-асфальтеновых компонентов. Большое внимание уделяется извлечению природных битумов методами экстракции, термического, ультразвукового воздействия и в сверхкритической флюидной среде. Преобладание тяжелых нефтяных фракций позволяет использовать нефтебитуминозные породы для приготовления асфальтобетонных смесей [3–5].

Углеродные волокна могут быть определены как волокна, состоящие из атомов углерода на 92 % и более [6]. Благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам углеродные волокна и композиты на их основе занимают особое место среди углеродных мате-

риалов. В настоящее время углеродные волокна получают из различных прекурсоров, например: нефтяных, каменноугольных и мезофазных пеков; полимеров (полиакрилонитрил (ПАН) и полиэтилен). Также ведутся исследования по получению углеродных волокон из отходов растительного сырья – лигнина. Согласно статистическим данным, самым распространенным прекурсором для получения углеродных волокон является ПАН. В данной работе представлен способ получения углеродных волокон на основе каменноугольных пеков.

Основные достоинства углеродных волокон по сравнению с другими волокнами заключаются в их высокой прочности на разрыв, термической устойчивости, высокой жесткости, низкой плотности и высокой химической стойкости. Все эти преимущества могут быть объединены с подходящим матричным материалом (эпоксидная смола и пр.) для обеспечения хороших механических свойств композитных материалов. Такие композитные материалы на основе углеродных волокон характеризуются высокими механическими свойствами в сочетании с низкой массой, что делает их перспективными для изготовления различных деталей взамен применения металлов и сплавов. Данные преимущества предопределяют использование этих композитных материалов в аэрокосмической и оборонной промышленности, автомобиле- и самолетостроении, а также в гражданском строительстве и других отраслях. Особенно стремительно растет внедрение легких конструкций в автомобильном секторе, что приводит к снижению энергопотребления отрасли.

Первые производимые в коммерческих целях волокна с очень высоким содержанием углерода были изготовлены путем термической обработки натуральных волокон (хлопковых) Джозеф У. Своном в 1860 г. [7]. После чего в 1879 г. Т. Эдисон применил углеродные волокна на основе целлюлозы в качестве нитей для нагрева лампочек. Позднее эти нити были заменены на вольфрамовые [8]. Первопроходцами на мировом рынке по производству углеродных волокон считаются японские, британские и американские ученые. Например, только в 1960-х годах были получены первые углеродные волокна с высокой прочностью на разрыв. В качестве прекурсора таких волокон впервые был использован полимер ПАН [9, 10].

Согласно представленным данным [11] и маркетинговым прогнозам, рынок углеродного волокна продолжает расти на 10–15 % ежегодно.

Например, за 2020 г. спрос на углеродное волокно составил около 98 тыс. т. Такой рост потребления углеродных волокон и композитов на их основе обусловлен развитием аэрокосмических и военных программ.

На основании научно подтвержденных теоретических данных, Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) классифицирует углеродные волокна по пяти типам [6]:

1) тип сверхвысокого модуля (ultra-high modulus, UHM): углеродные волокна с модулем более 500 ГПа;

2) тип с высоким модулем упругости (high modulus, HM): углеродные волокна с модулем упругости более 300 ГПа и с отношением прочности на разрыв к модулю упругости менее 1 %;

3) тип с промежуточным модулем упругости (intermediate modulus, IM): углеродные волокна с модулем упругости до 300 ГПа и отношением прочности к модулю более  $1 \cdot 10^{-2}$ ;

4) низкомодульный тип (low modulus, LM): углеродные волокна с модулем упругости до 100 ГПа и низкой прочностью; это волокна с изотропной структурой;

5) тип с высоким пределом прочности на разрыв (high tensile strength, HT): углеродные волокна с пределом прочности на разрыв более 3000 МПа и отношением прочности к модулю от  $1.5$  до  $2 \cdot 10^{-2}$ .

Наиболее важным прекурсором на рынке углеродных волокон является ПАН, тогда как пеки используются для получения волокон со специфическими свойствами и/или с заданными характеристиками. Ранее применяемый вискозный прекурсор сегодня не имеет коммерческой значимости. Обработка углеродных волокон из различных прекурсоров требует разных подходов для получения конечных продуктов высокого качества. Способы обработки схожи, но различаются условиями реализации и параметрами проведения того или иного процесса. Основные этапы обработки волокон-прекурсоров: стабилизация (окисление), низкотемпературная карбонизация, высокотемпературная карбонизация (графитизация) и активация.

Коксованию во всем мире уделяется большое значение как процессу утилизации тяжелых остатков с получением максимального количества дистиллятов, производства моторных топлив, а также получения кокса заданного качества для применения в различных отраслях промышленности. Нефтяной кокс используется в цветной металлургии при производстве алюминия, как конструкционный материал для из-

готовления коррозионно-устойчивой аппаратуры, в цементном производстве.

В промышленности существуют следующие варианты процесса коксования [12]:

- периодическое коксование в коксовых кубах. В кубах происходит закалка кокса и получается крупнокусковой кокс, применяемый для производства электродов;

- непрерывное коксование (или флюид-крекинг). Осуществляется в “кипящем слое” порошкообразного теплоносителя и направлен на максимальный выход дистиллятных фракций;

- комбинированный процесс термоконтактного коксования с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (или флексикокинг) с получением кроме дистиллятов синтез-газа;

- замедленное коксование. Нагретое до 470–510 °С сырье подается в коксовые камеры, где протекают реакции термического крекинга с образованием кокса и газообразных продуктов. Замедленным коксованием процесс назван потому, что сырье быстро нагревается в печах и перекачивается в необогреваемую пустотелую камеру, где оно постепенно превращается в кокс.

Выход и качество кокса зависят от исходного сырья, к которому предъявляются противоречивые требования: с одной стороны, сырье должно обеспечивать высокий выход качественного кокса, с другой – не закоксовывать змеевик трубчатой печи, создавая условия для максимально продолжительного межремонтного пробега установки замедленного коксования [13].

В последние годы производство кокса характеризуется следующими особенностями: на предприятиях отмечается утяжеление сырья коксования, появился рынок сбыта продукции вторичных каталитических процессов [14]. В результате исследования [15] установлено, что коксование гудрона нефтей со значительным количеством асфальтенов и силикагелевых смол приводит к получению максимального количества нефтяного кокса.

Основными методами подготовки сырья являются технологии с использованием гидрообессеривания нефтяных остатков, включающие в себя гидроочистку прямогонного мазута с последующей вакуумной разгонкой и получением остатка для коксования или гидроочистку вакуумного погона с последующим термкрекингом и получением низкосернистого крекинг-остатка для процесса коксования [16].

Для снижения содержания серы и металлов в коксе предложены предварительные процес-

сы гидрообессеривания, в результате которых уменьшается содержание в сырье серосодержащих соединений. Однако процесс гидрообессеривания остатков сложный и дорогостоящий, так как требует применения аппаратуры, работающей под высоким давлением [17].

Известен способ получения продуктов на установке замедленного коксования, включающий нагрев тяжелых серосодержащих нефтепродуктов до температуры коксования и проведение процесса коксования в реакторе в присутствии водорода в одну стадию [18]. Недостаток данного способа – взрыво- и пожароопасность работы установки замедленного коксования при использовании водорода в качестве реагента.

В другом способе получения нефтяного кокса [19] смесь тяжелых нефтяных остатков нефтехимического и/или нефтеперерабатывающего производства (в частности, смесь дистиллятного крекинг-остатка и гудрона) подают в камеру замедленного коксования, после чего полученный продукт обрабатывают водородом при температуре 490–550 °С и давлении до 5 МПа в течение 8–24 ч. Недостаток этого способа – высокая себестоимость, вызванная использованием водорода.

Другие методы подготовки сырья (например, метод щелочных промывок, термические и термохимические методы обессеривания кокса) отягощены большой энергоемкостью, привносят в кокс много примесей щелочных или щелочноземельных металлов или требуют дополнительно глубокого исследования [20].

Разработан способ коксования нефтяных остатков, который включает нагрев первичного сырья, его обработку, предварительную термополиконденсацию с последующим коксованием вторичного сырья и разделением парогазовых продуктов коксования [21]. В результате реализации способа выход кокса от первичного сырья составил 41 %. Недостатками данного способа являются его сложность, проведение абсорбции и коксования при давлении до 1.5 МПа и отсутствие данных стандартных показателей по качеству кокса.

Известным способом улучшения качества нефтяных коксов служит компаундирование гудрона с другими продуктами нефтепереработки и нефтехимии (дистиллятными крекинг-остатками, газойлями каталитического крекинга, продуктами пиролиза нефти и экстрактами масляного производства). Данный способ основан на принципе разбавления сырья низкосернистыми добавками. Результаты работы [22] показали,

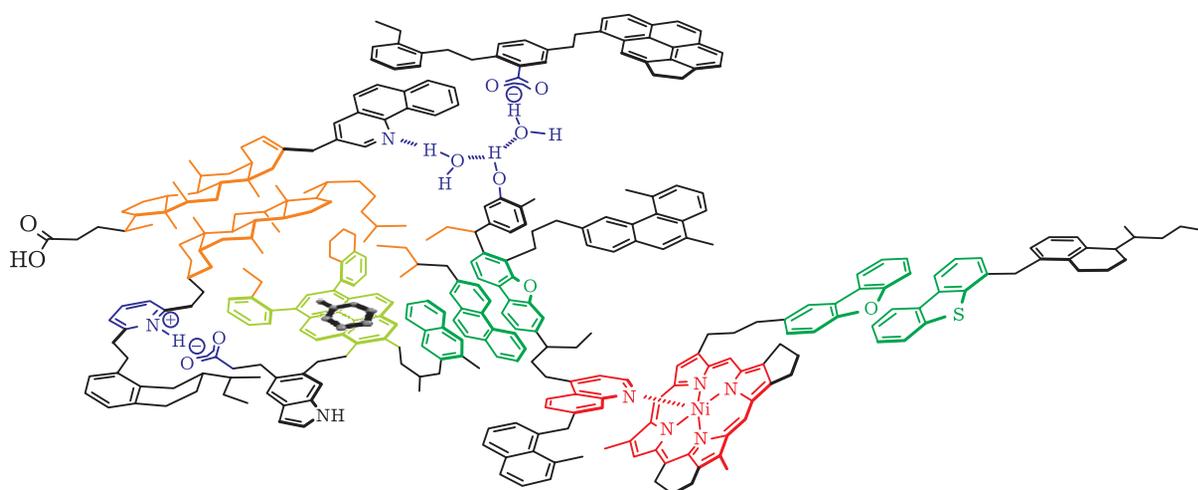


Рис. 1. Асфальтеновая молекула типа “архипелаг” [26].

что применение четырех- или пятикомпонентных компаундированных смесей снижает содержание примесей в коксе на 10–20 % при сохранении выхода 26–29 %.

Таким образом, необходима разработка новой недорогой технологии, улучшающей качество кокса, в том числе кокса из высокосернистого сырья. При получении кокса с заданными свойствами и определенной кристаллической структурой следует учитывать особенности состава и свойств исходного сырья: не только содержание, но и регулярное расположение ароматических колец в полициклических структурах, отсутствие гетероатомов, сравнительно невысокую коксуюемость.

Интерес к изучению асфальтенов вызван их негативным влиянием на свойства нефтяных систем. Так, нефти с высоким содержанием асфальтенов характеризуются высокой вязкостью, что требует применения дорогостоящих технологий для повышения нефтедобычи и обеспечения транспортировки [23–26]. Асфальтеновая молекула состоит из небольших ароматических кластеров, соединенных между собой метиленовыми, сульфидными, сложноэфирными и кислородными мостиками. Периферийные заместители включают неразветвленные и разветвленные алифатические группы, а также гидроксильные и карбоксильные группы. Подобные структуры асфальтеновых молекул получили название “архипелаг” (рис. 1) [27, 28].

Установлено, что асфальтены можно разделить на фракции. Фракцию, выпадающую из асфальтенового раствора при минимальном содержании *n*-алканов в двойном растворителе или выпадающую в осадок при добавлении

*n*-нитрофенола, называют нерастворимой, а фракцию асфальтенов, выпадающую из раствора с максимальным содержанием *n*-алканов, — растворимой [29].

В результате исследований [30] в состав нерастворимой фракции, представляющей собой плотные черные блестящие частицы, входят высококонденсированные ароматические соединения с большой молекулярной массой, высоким фактором ароматичности и низким атомным отношением Н/С. Эта фракция в большинстве случаев характеризуется высоким содержанием металлов (V, Ni, Fe), азота и хлора и низкой растворимостью в ароматических растворителях. При удалении металлов скорость растворения и растворимость резко возрастают [31].

Авторы работы [30] на основании обобщения результатов исследований молекулярной диффузии асфальтенов методами флуоресценции с временным разрешением (TRFD) и флуоресцентной корреляционной спектроскопии (FCS), сравнительного анализа оптических спектров поглощения и флуоресценции сильноразбавленных растворов асфальтенов и модельных соединений с привлечением метода молекулярных орбиталей, данных трансмиссионной электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), рентгеновской спектроскопии комбинационного рассеяния (XRS) показали, что асфальтеновая молекула в большинстве случаев содержит одно поликонденсированное ядро из семи ароматических циклов. В работе [32] группа исследователей методом силовой спектроскопии единичной молекулы (ССЕМ) подтвердила структуру молекулы типа “архипелаг” для асфальтенов из битума месторождения Атабаска (Канада). Показано,

что под воздействием внешней силы асфальтеновые молекулы из битума Атабаски ведут себя подобно длинноцепочечным полимерам. В последнее время в связи с применением новых масс-спектрометрических методов исследования, а именно: масс-спектрометрии с полевой ионизацией (FI-MS), масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием и ионизацией электрораспылением (ESI-FT-ICR-MS), масс-спектрометрии с фотоионизацией при атмосферном давлении (APPI-MS), масс-спектрометрии с полевой десорбцией и ионизацией (FD-FI-MS), а также с ионизацией методом лазерной десорбции (LDI-MS), обобщенных в обзоре Akbarzadeh *et al.* [33], установлено, что молекулярная масса асфальтенов находится в диапазоне 300–1400 г/моль и в среднем составляет 700–800 г/моль.

Из результата работы [34] следует, что кластеры имеют фрактальную структуру и состоят почти из 8–10 наноагрегатов. Размеры кластеров для разных асфальтенов могут составлять от 6 до 30 нм, а по некоторым данным и до 100 нм. При дальнейшем увеличении концентрации асфальтенов в системе формируются флокулы или различные нанофазы флокулировавших нанокolloидов, размеры которых могут превышать 100 нм и агрегирование которых может привести к потере седиментационной устойчивости раствора. Рост асфальтеновых агрегатов, их флокуляция и потеря седиментационной устойчивости наблюдаются также при добавлении в толуольный (бензолный) раствор асфальтенов низкомолекулярных *n*-алканов (осадителей). В этом случае асфальтеновый раствор будет характеризоваться не критической концентрацией наноагрегирования (ККНА), а точкой “онсет” (onsetpoint), т. е. концентрацией осадителя, при которой происходит флокуляция асфальтенов и начинается выпадение их из раствора. Сведения об устойчивости асфальтеновых агрегатов, образующихся при добавлении осадителя весьма противоречивы [35].

#### **УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ**

В данной работе представлен способ получения углеродных волокон методом электроспиннинга на основе каменноугольных пеков. Последние были получены с помощью термической обработки каменноугольной смолы, которая представляет собой сложную смесь угле-

водородов ароматического ряда, гетероциклических серо-, кислород- и азотсодержащих соединений. Смолы по своим химическим свойствам делятся на три группы: нейтральные, кислые и основные [36]. Согласно [37], мировой выпуск кокса на 2015 г. составил около 700 млн т, в результате было произведено 21–35 млн т каменноугольной смолы, из которой около 50 % подверглось дальнейшей переработке. При переработке из каменноугольной смолы получают ценные продукты: бензол, толуол, ксилолы и другие соединения, а также шпалопропиточное масло, пластмассы, электродные пеки, углеродные волокна, связующий пек и др.

#### **Предварительная подготовка раствора прекурсора для процесса электроспиннинга**

В работе применялась каменноугольная смола, полученная при переработке угля Шубаркольского месторождения (Казахстан). Запасы этого месторождения составляют 1,5 млрд т. Потребителями спецкокса, производимого из шубаркольского угля являются крупнейшие предприятия Казахстана (ферросплавные заводы АО «Транснациональная компания “Казхром”», АО “Казфосфат”, АО “Казцинк”), России и Украины.

Каменноугольная смола представляет собой густую черную жидкость со специфическим запахом и вязкостью, равной 1,3 г/см<sup>3</sup>. В табл. 1 приведены ее основные характеристики. Мезофазный пек получали путем термической обработки смолы в атмосфере аргона в интервале температур 200–500 °С. Расход аргона составлял 92 см<sup>3</sup>/мин. Термообработку проводили в трубчатой печи с кварцевым реактором с диаметром 3 см. После термообработки исходная каменноугольная смола из вязкотекучего состояния переходит в твердое. Полученный каменноугольный пек имеет пористую структуру, что происходит из-за удаления низкокипящих фракций в виде паров, которые и приводят к образованию рыхлого, губчатого материала.

При получении волокон-прекурсоров методом электроспиннинга на основе каменноугольного пека использовали волокнообразующий сополимер ПАН, который представляет собой синтетическую полукристаллическую органическую полимерную смолу. В данной работе применяли коммерческий ПАН (DFL Minmet Refractories Corp., Китай), обладающий следующими техническими характеристиками: чистота – не менее

ТАБЛИЦА 1

Характеристики смол АО “Шубарколь комир” (Караганда, Казахстан)

Показатель	Смола АО “Шубарколь комир”	Метод определения
Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	1048	ГОСТ 3900 ГОСТ 11126
Фракционный состав, массовая доля (от безводной смолы), %:		
до 180 °С	5.1	
180–210 °С	4.4	
210–230 °С	4.8	
230–270 °С	15.8	
Выше 270 °С в парах		
до 390 °С в кубе	19.7	
Выше 270 °С в парах		
до 405 °С в кубе	26.1	
Выход остатка дистилляции (пека), %:		
при 390 °С в кубе	49.8	
при 405 °С в кубе	40.0	
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле ( $\alpha$ -фракция), %	1.4	ГОСТ 7847 ТУ 2543-203-00190437–2005
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракция), %	отс.	ТУ 2543-203-00190437–2005
Зольность, %	0.12	ТУ 2543-203-00190437–2005
Содержание фенолов, %	20.6	Рассчитано по содержанию фенолов в дистиллятных фракциях до 390 °С в кубе
Содержание нафталина, %	1.6	По данным ГЖХ-МС* дистиллятных фракций

\* Газожидкостная хроматография, совмещенная с масс-спектрометрией

99 %; плотность 1.14–1.45 г/см<sup>3</sup>; молекулярная масса – 150 000 г/моль. Для того, чтобы получить волокнообразующий коллоидный раствор был приготовлен 7 % раствор полиакрилонитрила. Растворение ПАН проводили при нагревании в круглодонной колбе объемом 200 см<sup>3</sup>, снабженной механической мешалкой. В качестве растворителя использовали диметилформамид. Процесс растворения проводили при непрерывном перемешивании при температуре 80 °С в течение 1 ч.

### Процесс электроспиннинга

На первый взгляд, электроспиннинг создает впечатление простого и, следовательно, легко контролируемого процесса по получению волокон. Но в действительности он представляет собой сложную систему, которая зависит от многочисленных факторов. Использование необходимого прекурсора и его подготовка являются основополагающими действиями при получении волокон. Эксперимент по электроспиннингу про-

водился в лаборатории функциональных наноматериалов Института проблем горения (Алматы).

Использование вращающегося коллектора (например, барабана, колеса или конуса) в установке электроспиннинга, как показано на рис. 2, является наиболее эффективным способом получения упорядоченных волокон. Группой исследователей из Института проблем горения был разработан вращающийся барабан в качестве коллектора для сбора волокон с контролируемой скоростью вращения (см. рис. 2, а). Процесс электроспиннинга проводился следующим образом: раствор прекурсора прокачивался через тонкую насадку с внутренним объемом не менее 1 мл; сопротивление обеспечивалось электрическим полем в диапазоне 20 кВ, а межэлектродное расстояние составляло 20 см; подложка, на которой производился сбор волокон, находилась в контакте с противоэлектродом и располагалась в горизонтальном положении (см. рис. 2, б).

Было установлено, что выравнивание волокон увеличивается с повышением скорости барабана (поверхностной скорости) до критичес-

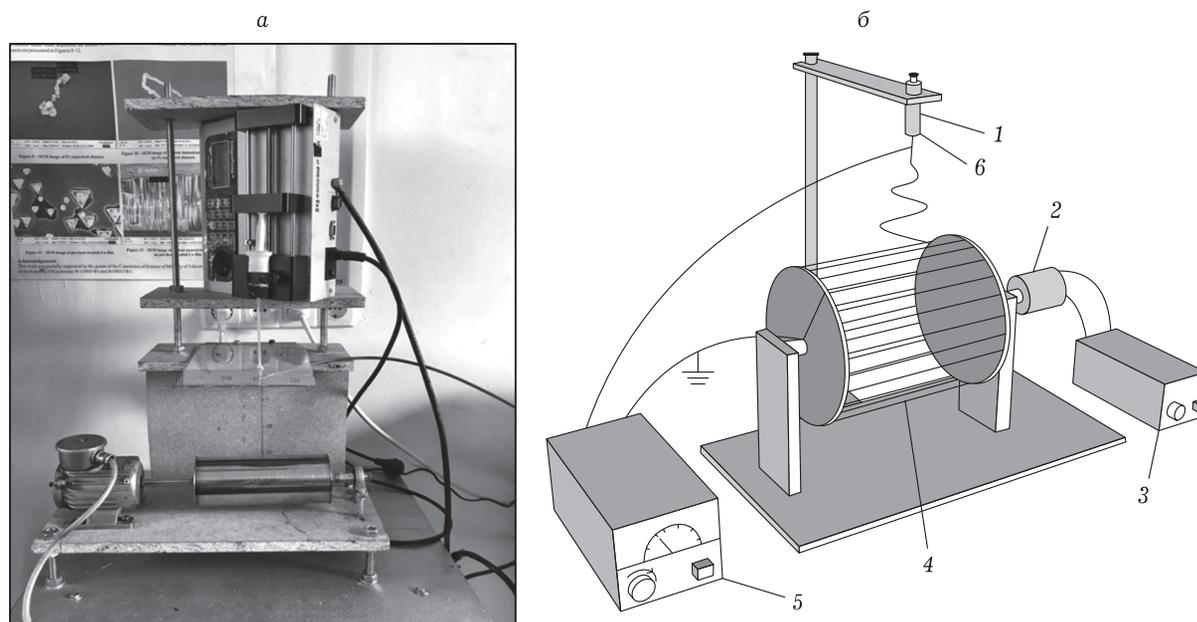


Рис. 2. Фотография (а) и общая схема установки электроспиннинга (б): 1 – шприц; 2 – мотор; 3 – контроллер скорости движения мотора; 4 – барабанный коллектор; 5 – высоковольтный источник питания; 6 – игла.

кого уровня. Процесс получения волокнистых материалов можно разделить на три этапа в зависимости от скорости вращения коллектора:

- скорость вращения слишком мала, чтобы инициировать ориентацию волокна;
- скорость вращения инициирует увеличенное выравнивание волокна с повышением скорости до критического уровня;
- выравнивание волокон уменьшается из-за их разрушения и образования турбулентного воздушного потока по периметру вращающегося коллектора, вызванного критической скоростью вращения.

Кроме того, скорость вращения коллектора может одновременно влиять на диаметр волокон, величина которого обратно пропорциональна скорости вращения. Увеличение скорости вращения обычно приводит к уменьшению диаметра волокна.

#### **Термическая обработка полученных волокон-прекурсоров**

**Стабилизация** (окисление) является одним из наиболее важных этапов процесса и сильно влияет на свойства получаемых углеродных волокон. Благодаря стабилизации увеличивается термостойкость волокон и может быть повышен выход углерода. Оптимизация данного процесса очень важна для свойств получаемых углеродных волокон, тогда как неоптимизированная стабилизация приведет к большей потере мате-

риала во время дальнейшей карбонизации и ухудшению свойств конечного продукта. Стабилизацию проводили в трубчатой печи с кварцевым реактором. Реактор нагревали до 250 °С и проводили обжиг в течение 1 ч.

После того как волокна стабилизировались, осуществляли низкотемпературную **карбонизацию** в трубчатой печи с кварцевым реактором. Предварительно реактор продували аргоном для удаления из него воздуха и исключения контакта с кислородом. Реактор нагревали до 600 °С. Скорость нагрева составляла 2 °С/мин, время карбонизации – 1 ч.

В процессе стабилизации структура волокна приобретает плотность и жесткость, кроме того, также может наблюдаться изменение цвета. Цвет меняется от светло-желтого до желтого, от коричневого до золотисто-коричневого (рис. 3).

Полученные образцы волокон исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) после стабилизации, а также после карбонизации. На рис. 4 представлены результаты исследования морфологии синтезированных углеродных волокон методом СЭМ после стабилизации. Углеродные волокна, синтезированные из исходного волокнообразующего полимерного раствора, имели гладкую поверхность, без поверхностных дефектов, открытой пористости и кластерных соединений. Однако несмотря на то, что волокна были собраны на поверхность вращающегося коллектора, они располагались в беспорядочной ориентации.

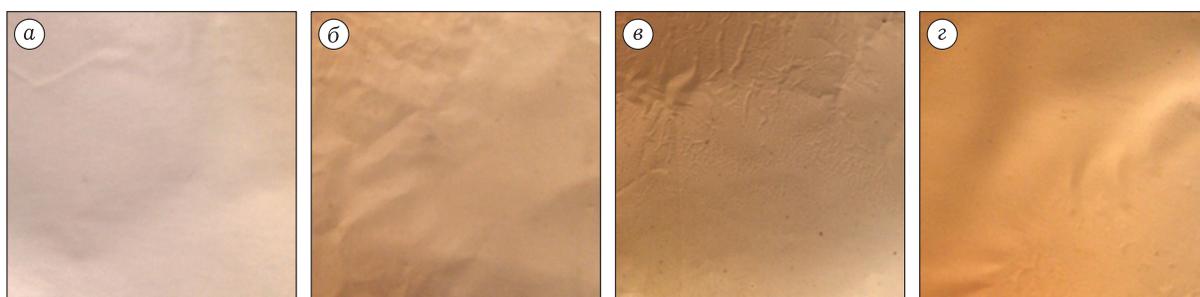


Рис. 3. Фотографии образцов после процесса стабилизации волокна, полученные из 7 % раствора ПАН (а), КУС<sub>100</sub>/ПАН (б), КУС<sub>150</sub>/ПАН (в), КУС<sub>200</sub>/ПАН (г). Здесь и на рис. 4, 5: ПАН – полиакрилонитрил; КУС – каменноугольная смола; цифрами обозначена температура обработки изначального сырья.

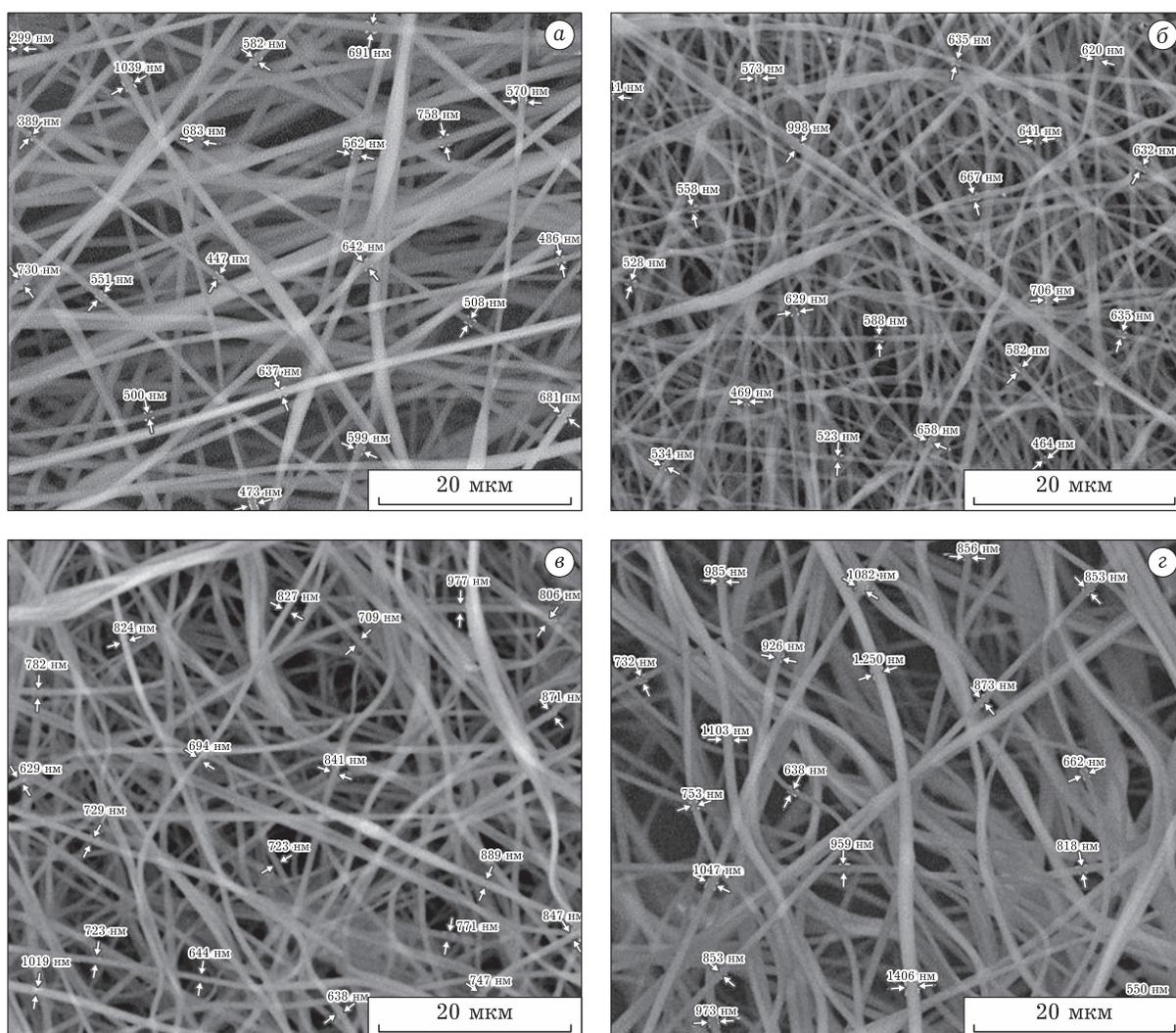


Рис. 4. СЭМ-снимки образцов после процесса стабилизации волокна, полученные из КУС<sub>100</sub>/ПАН (а), КУС<sub>150</sub>/ПАН (б), КУС<sub>200</sub>/ПАН (в), 7 % раствора ПАН (г). Обозн. см. рис. 3.

Вследствие химических и структурных превращений при карбонизации происходят глубокие изменения физических, механических и химических свойств волокна; в зависимости от температуры карбонизации свойства изменя-

ются по-разному. Морфологию образцов после карбонизации также исследовали методом СЭМ (рис. 5).

Предполагалось, что температуры карбонизации в 600 °С недостаточно для наблюдения

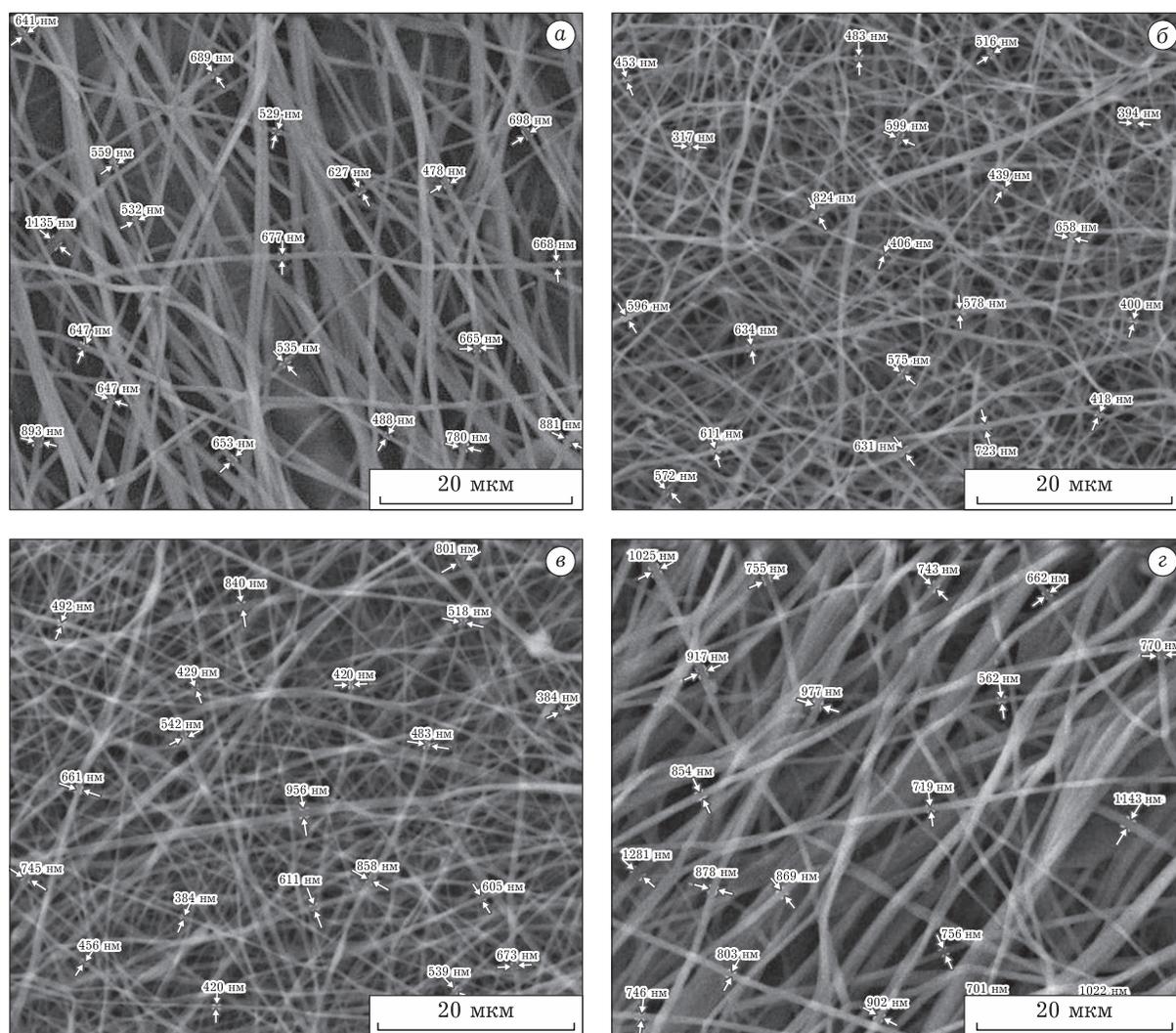


Рис. 5. СЭМ-снимки образцов после процесса карбонизации волокна, полученные из KUC<sub>100</sub>/ПАН (а), KUC<sub>150</sub>/ПАН (б), KUC<sub>200</sub>/ПАН (в), 7 % раствора ПАН (г). Обозн. см. рис. 3.

резких изменений в диаметре конечных углеродных волокон, который колеблется в диапазоне от 200 до 1000 нм.

Согласно полученным СЭМ-изображениям можно отметить, что после процесса карбонизации у всех образцов формируются более тонкие волокна, что обусловлено испарением летучих веществ под воздействием температуры. Также у всех образцов наблюдается сохранение волокнистых структур.

#### ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА ИЗ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ

В настоящей работе коксованию подвергался гудрон, который служит сырьем установки замедленного коксования (УЗК) комплекса переработки тяжелых нефтяных остатков ТОО «Павлодарский нефтехимический завод» (Ка-

захстан). Гудрон имеет следующие характеристики: внешний вид – вязкая малоподвижная жидкость, плотность при 20 °С – 981.0 кг/м<sup>3</sup>; массовая доля воды – до 0.1 %; зольность – 0.02 мас. %; коксуемость – 14 мас. %; групповой состав: алифатические углеводороды – 6.6 %, ароматические углеводороды – 45.7 %, смолы – 20.5 %, асфальтены – 27.2 %. После проведения процесса деметаллизации и обессеривания различными адсорбентами при температуре 400 °С в течение 3 ч проводился процесс коксования гудрона для получения кокса с улучшенными физико-химическими характеристиками.

В табл. 2 приведены значения выхода и физико-химические характеристики кокса, полученного из гудрона без предварительной обработки и после деметаллизации при использовании различных адсорбентов и разных условиях процесса. Массовая доля летучих веществ в об-

ТАБЛИЦА 2

Выход и физико-химические характеристики кокса, полученного из гудрона после деме­таллизации различными адсорбентами при 400 °С за 3 ч

Сырье для получения кокса	Физико-химические характеристики кокса, %			
	Массовая доля общей влаги	Массовая доля летучих веществ	Зольность	Выход
Гудрон без предварительной обработки	2.9	7.9	0.5	18.9
Гудрон после деме­таллизации:				
цеолитом	1.0	7.8	0.4	27.0
цеолитом, модифицированным ксерогелем V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.1	6.0	0.25	34.4
серпентином	1.4	4.6	0.45	32.0
волластонитом	2.3	5.7	0.6	12.0
волластонитом и серпентином	1.3	8.3	0.3	23.2
каолиновой глиной	2.0	7.2	0.4	32.0
Требования ГОСТ 22898–78	не более 3.0	не более 9.0	не более 0.6	–

разцах кокса определена по ГОСТ Р 55660–2013, зольность – по ГОСТ 11022–95, массовая доля общей влаги – по ГОСТ 27588–91.

Как видно из табл. 2, выход кокса из гудрона без предварительной обработки составил 18.9 %, и он характеризуется высокими значениями массовой доли общей влаги (2.9 %), зольности (0.5 %), массовой доли летучих веществ в коксе (7.9 %). В составе кокса, полученного из гудрона после деме­таллизации цеолитом при 400 °С в течение 3 ч, массовая доля общей влаги значительно снижается (до 1 %), а массовая доля летучих веществ и зольность уменьшаются незначительно (до 7.8 и 0.4 % соответственно). Выход кокса повышается до 27.0 %. При использовании цеолита, модифицированного 1 % ксерогелем пентаоксида диванадия (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в качестве адсорбента, кокс характеризуется низким значением массовой доли общей влаги (1.1 %), массовая доля летучих веществ также уменьшается до 6 %, а зольность составляет 0.25 %. При этом выход кокса оказался максимальным – 34.4 %.

Применение серпентина в качестве адсорбента для деме­таллизации гудрона позволило получить кокс с низкими показателями массовой доли общей влаги и летучих веществ, однако зольность составила 0.4 %. Деме­таллизация гудрона адсорбентом на основе волластонита и дальнейшее коксование привели к образованию кокса, характеризующегося высокой массовой долей общей влаги (2.3 %) и зольности (0.6 %), при этом выход кокса уменьшился до 12 %. Модифицирование волластонита серпентином привело к снижению массовой доли общей влаги и зольности кокса, повышению выхода кокса, од­

нако массовая доля летучих веществ увеличилась до 8.3 %.

Кокс, полученный из гудрона после деме­таллизации в присутствии каолиновой глины, имел выход 32 %, массовая доля общей влаги – 2 %, летучих веществ – 7.2 %, значение зольности – 0.4 %.

Из представленных в табл. 2 образцов кокса, лучшими физико-химическими характеристиками обладает кокс, полученный из гудрона после предварительной деме­таллизации цеолитом, модифицированным ксерогелем V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Образец кокса по основным физико-химическим показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 22898–78, выход кокса составляет 34.4 %.

В дальнейшем образцы кокса были проанализированы на содержание металлов и серы. Содержание серы в образцах гудрона и кокса определено по ГОСТ 8606–2015 “Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка”. Содержание металлов (ванадий, никель, железо) в образцах кокса установлено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с микроволновой плазмой 4200 MP-AES Agilent Technologies в соответствии с ГОСТ 34242–2017.

В табл. 3 представлены результаты анализа образцов кокса на содержание металлов и серы. В составе кокса, полученного из гудрона без предварительной обработки, содержание ванадия составило 0.031 %, что не отвечает требованиям ГОСТ, согласно которому оно должно быть не более 0.015 %. Продукт коксования гудрона после деме­таллизации цеолитом характеризует­ся

ТАБЛИЦА 3

Содержание металлов и серы в образцах кокса, полученных из гудрона после деметаллизации различными адсорбентами при 400 °С за 3 ч

Образец	Содержание элементов, %			
	Ванадий	Никель	Железо	Сера
Гудрон	0.054	0.0058	0.0033	2.70
Кокс, полученный из гудрона:				
без предварительной обработки	0.031	0.0022	0.0030	2.50
после деметаллизации:				
с цеолитом	0.019	0.0016	0.0025	1.87
с цеолитом, модифицированным ксерогелем $V_2O_5$	0.008	0.0014	0.0011	1.45
с волластонитом	0.021	0.0022	0.0024	2.14
с волластонитом и серпентином	0.011	0.0021	0.0027	2.44
с каолиновой глиной	0.011	0.0020	0.0025	2.34
Требования ГОСТ 22898–78	Не более 0.015	–	Не более 0.08	Не более 1.5

ТАБЛИЦА 4

Физико-химические характеристики кокса, полученного из гудрона

Показатели качества кокса	Кокс из гудрона		
	Марка КЗА, первый сорт (по ГОСТ 22898–78)	без предварительной деметаллизации	с предварительной деметаллизацией
Массовая доля летучих веществ, %	Не более 9.0	7.9	6.0
Зольность, %	Не более 0.6	0.5	0.25
Массовая доля общей влаги, %	Не более 3.0	2.9	1.1
Массовая доля серы, %	Не более 1.5	2.5	1.45
Массовая доля примесей, %:			
ванадия	Не более 0.015	0.031	0.008
никеля	Не норм.	0.0022	0.0014
железа	Не более 0.08	0.0030	0.0011

ся заниженным содержанием ванадия (0.019 %). Модифицирование цеолита ксерогелем  $V_2O_5$  и проведение в его присутствии деметаллизации обуславливает значительное снижение количества ванадия в коксе (до 0.008 %). Использование природных минералов (волластонита, серпентина и каолиновой глины) в качестве адсорбентов для процесса деметаллизации также приводит к снижению содержания ванадия в составе кокса, однако его количество оказалось выше, чем в случае использования цеолита, модифицированного  $V_2O_5$ .

Содержание никеля в образцах кокса также уменьшается по сравнению с его содержанием в гудроне, при этом его самое низкое количество (0.0014 %) наблюдается в составе кокса, полученного из гудрона после предварительной обработки цеолитом, модифицированным  $V_2O_5$ .

Содержание железа в коксе незначительно (0.003 %), так как в самом гудроне его количество было всего 0.0033 %. По содержанию желе-

за все образцы кокса удовлетворяют требования стандарта на его значение.

Коксование гудрона после предварительной обработки привело к снижению содержания серы в образцах кокса. Наименьшее содержание серы (1.45 %) наблюдалось в составе кокса, полученного из гудрона после деметаллизации и обессеривания цеолитом, модифицированным ксерогелем  $V_2O_5$ . Использование самого цеолита и других природных минералов позволило снизить содержание серы в коксе до 1.87–2.44 % в сравнении с его исходным значением в составе гудрона (2.7 %).

В табл. 4 приведены физико-химические показатели образцов кокса, полученного без предварительной обработки и с предварительной деметаллизацией и обессериванием гудрона при 400 °С за 3 ч в присутствии цеолита, модифицированного  $V_2O_5$ .

Приведенные в табл. 4 показатели были сопоставлены с требованиями стандарта на опреде-

ленные марки кокса (ГОСТ 228989–78). Видно, что кокс, полученный с предварительной деметаллизацией и обессериванием, в сравнении с образцом без предварительной обработки характеризуется улучшенными показателями, а именно: снижением массовой доли летучих веществ и зольности.

Продукт коксования гудрона с предварительной деметаллизацией и обессериванием адсорбционным методом по физико-химическим характеристикам и содержанию серы и металлов соответствует требованиям ГОСТ 22898–78 на марку кокса КЗА, сорт первый.

Таким образом, проведено коксование деметаллизированного и обессеренного гудрона – сырья ТОО “Павлодарский нефтехимический завод”, температура процесса – 490–510 °С, продолжительность процесса – 8 ч. Экспериментальные результаты показали эффективность проведения процесса коксования гудрона с предварительной деметаллизацией и обессериванием сырья. Это привело к повышению выхода кокса (до 34 %) и бензиновых фракций и к уменьшению выхода коксового дистиллята.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

В ходе проведения данной экспериментальной работы были осаждены асфальтены из природного битума месторождения Мунайлы-Мола (Казахстан). Варьировали применение органического растворителя – от пентана, гексана до петролейного эфира. Установлено, что эффективный выход асфальтенов достигается при

ТАБЛИЦА 5

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа асфальтенов, осажденных из природного битума месторождения Мунайлы-Мола

Элемент	Относительная концентрация, %
Fe	42.445
S	28.00
Ca	11.672
Ni	2.640
Zn	6.332
Ti	0.644
As	1.756
K	3.517
V	2.994

массовом соотношении петролейный эфир/битум, равном 40 : 1. Содержание асфальтенов определяли в % к взятой навеске образца.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа был установлен элементный состав полученных образцов асфальтенов с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра “Фокус-2М” (Россия). Результаты элементного анализа показывают присутствие ряда элементов в асфальтенах природного битума месторождения Мунайлы-Мола (табл. 5). Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что битум этого месторождения, а точнее его тяжелый остаток после различных процессов переработки, в дальнейшем можно использовать как альтернативный ресурс для получения важных элементов – ванадия, титана, никеля и цинка.

Методом СЭМ были изучены структура и агрегация поверхности полученных асфальтенов. Снимки их поверхности представлены на рис. 6.

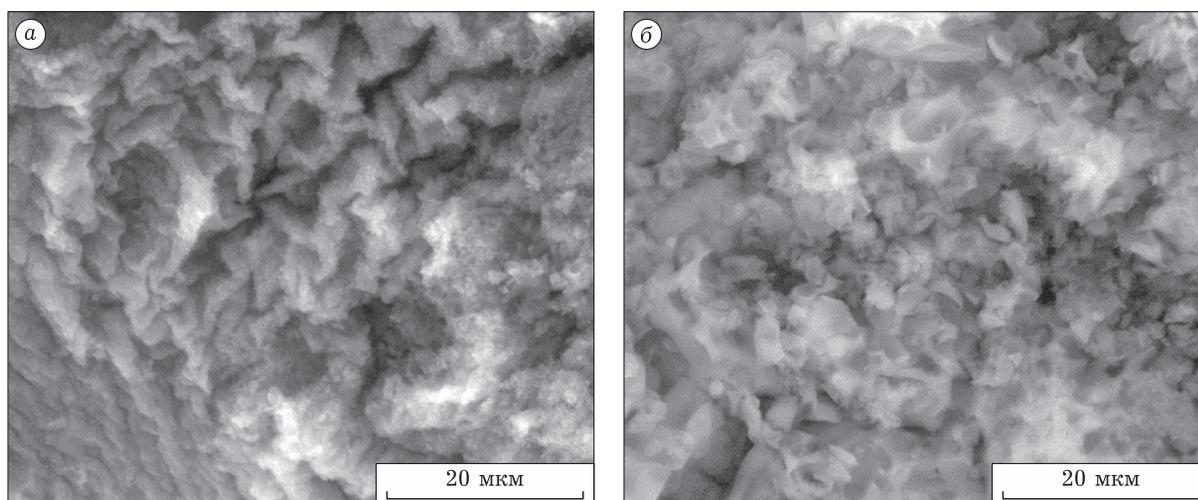


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поверхности асфальтенов, осажденных из нефтебитуминозной породы месторождения Мунайлы-Мола.

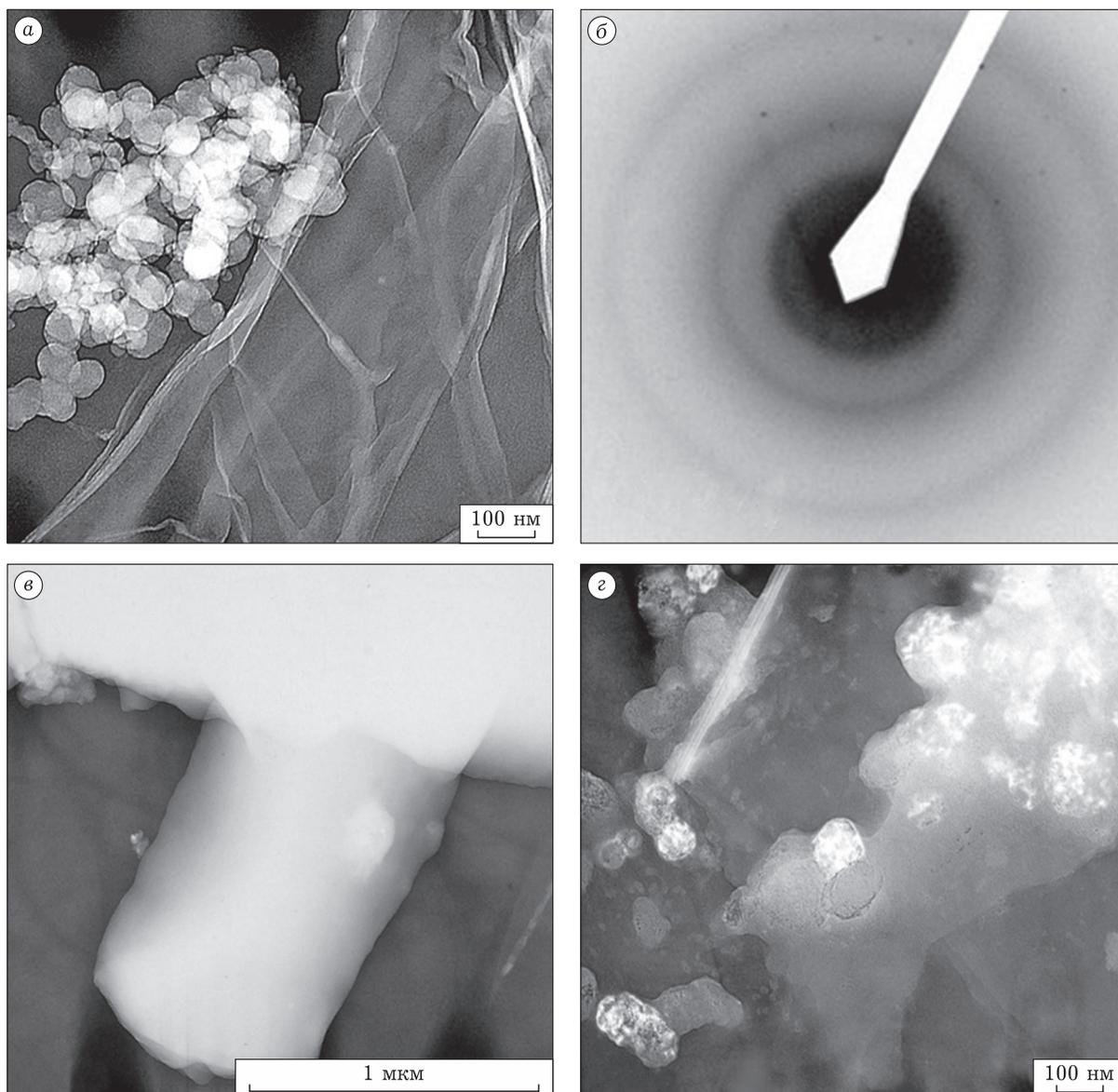


Рис. 7. ПЭМ-изображения асфальтенов природного битума месторождения Мунайлы-Мола.

Видно, что асфальтены имеют частично упорядоченную структуру, основная составляющая поверхности представлена аморфным углеродом [28]. Поскольку метод СЭМ не дает полных сведений о процессах агрегации, образцы асфальтенов были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Исследование проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 100CX (Япония) при ускоряющем напряжении 100кВ (вакуум, небольшая температура). Образцы готовились методом сухого препарирования. Результаты ПЭМ представлены на рис. 7.

Образец асфальтенов природных битумов месторождения Мунайлы-Мола состоит в основном из обрывков достаточно плотной плен-

ки. При отжиге образца происходит утоньшение пленки (см. рис. 7, а) и ее некоторая структуризация (см. рис. 7, б). На краю пленки могут находиться плотные крупные (см. рис. 7, в) и, реже, более мелкие частицы (см. рис. 7, г). На рис. 7, г наблюдаются следы преобразования частиц. Картины микродифракции, которые отражают кристаллическую упорядоченность вещества, свидетельствуют об объемности присутствующего аморфизированного вещества. Изредка в веществе образца встречаются образования, имеющие кристаллическую решетку [29].

В целом результаты СЭМ и ПЭМ дали некоторые представления о строении и характере агрегации поверхности структуры асфальтенов. Основная составляющая структуры представ-

лена аморфной фазой. Однако замечено, что при проведении отжига образца происходит утоньшение пленки и ее структуризация. Это вызывает большой интерес к дальнейшему изучению асфальтенов и модификации их структуры. Данное явление может быть объяснено тем, что при отжиге происходит разрушение связей алифатического ряда, вследствие чего происходит преобразование структуры, ее структуризация за счет углеродных ароматических колец.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены углеродные волокна на основе термообработанной каменноугольной смолы с добавлением ПАН методом электроспиннинга. Синтезированные волокна-прекурсоры были термически стабилизированы и карбонизированы при температуре 600 °С, в результате чего образовались углеродные волокна диаметром от 200 до 1000 нм. Установлено, что данный метод обладает высоким потенциалом получения ультратонких волокон с заданными размерностями.

Кокс, полученный из гудрона после предварительной деметаллизации и обессеривания, имеет улучшенные показатели по массовой доле летучих веществ (6 %), зольности (0.25 %), содержанию серы (1.45 %) и металлов (0.008 % V, 0.0014 % Ni, 0.0011 % Fe). По указанным показателям образец кокса соответствует требованиям к марке кокса КЗА, сорт первый.

По результатам элементного анализа можно сделать вывод о том, что битум месторождения Мунайлы-Мола в дальнейшем можно использовать как альтернативный ресурс для получения важных элементов – ванадия, титана, никеля и цинка. Результаты электронной микроскопии дали некоторые представления о строении и характере агрегации поверхности структуры асфальтенов. Установлено, что структура асфальтенов природных битумов обладает более упорядоченной и неаморфной структурой. Образец асфальтенов природного битума месторождения Мунайлы-Мола состоит в основном из обрывков достаточно плотной пленки. На краю пленки могут находиться плотные крупные и, реже, более мелкие частицы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г., Красникова О. В. Химические реакции каменноугольного пека с модельными органическими соединениями // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 556–560.
- 2 Бурюкин Ф. А., Сафин В. А., Кузнецов П. Н., Косицына С. С., Обухова А. В., Кузнецова Л. И., Исмагилов З. Р. Сравнительный анализ свойств экстрактивных и каменноугольных пеков // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 568–575.
- 3 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. Исследование асфальтенов каменноугольного пека в качестве прекурсоров для получения углеродитовых наноструктурированных материалов // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 6. С. 651–655.
- 4 Онгарбаев Е. К., Досжанов Е. О., Мансуров З. А. Переработка тяжелых нефтей, нефтяных остатков и отходов. Алматы: Казак университети, 2011. 254 с.
- 5 Tileuberdi Y., Mansurov Z., Ongarbayev Y., Tuleutaev B. Structural study and upgrading of Kazakhstan oil sand // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 173–179.
- 6 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. Online version (2019-) created by S. J. Chalk. URL: <https://goldbook.iupac.org/> (дата обращения: 22.01.2021).
- 7 Pat. GB No. 4933, 1880.
- 8 Pat. US No. 223398, 1880.
- 9 Donet J. B., Wang T. K., Rebouillat S., Peng J., Carbon Fibers. Marcel Dekker: New York, 1998.
- 10 Kim J. K., Mai Y. W. Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites. Elsevier: Amsterdam, 1998.
- 11 Garside M. Forecast demand for carbon fiber worldwide 2010–2022, 2020. [Electronic resource]. URL: <https://www.statista.com/statistics/380538/projection-demand-for-carbon-fiber-globally/> (дата обращения: 22.01.2021).
- 12 Шакирзянова Г. И., Сладовская О. Ю., Сладовский А. Г., Зимнякова А. С., Нигметзянов Н. С. Замедленное коксование как эффективная технология углубления переработки нефти // *Вестн. Казанского технолог. ун-та.* 2017. Т. 20, № 14. С. 75–78.
- 13 Кемалов Р. А., Кемалов А. Ф., Тухватуллина А. З., Юсупова Т. Н. Влияние состава высоковязких нефтей на процессы коксования // *Экспозиция Нефть Газ.* 2012. № 7 (25). С. 22–26.
- 14 Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г. Состояние и перспективы производства кокса и пека из нефтяного сырья // *Российский хим. журн.* 2006. Т. L, № 1. С. 25–28.
- 15 Косицына С. С., Бурюкин Ф. А., Буза А. О., Мельчаков Д. А. Коксование гудронов с различным составом и свойствами // *Фундамент. исследования.* 2016. № 6. С. 288–293.
- 16 Варфоломеев Д. Ф., Стехун А. И. Сырье коксования и эффективность его использования. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 55 с.
- 17 Подготовка сырья и совершенствование технологии производства нефтяного кокса различного назначения (Сборник научных трудов) / отв. ред. Б. М. Ежов. Башк. НИИ по перераб. нефти; Вып. 18. М: ЦНИИ информ. и техн.-экон. исслед. нефтеперераб. и нефтехим. пром-сти, 1979. С. 38–40.
- 18 Пат. РФ № 2260616, 2005.
- 19 Пат. РФ № 2079537, 1997.
- 20 Походенко Н. Т., Брондз Б. И. Получение и обработка нефтяного кокса. Москва: Химия, 1986. 312 с.
- 21 Пат. РФ № 2277117, 2006.
- 22 Харитоновна Е. Ю., Караев А. Р., Мордкович В. З., Маслов И. А., Каменев А. А., Митберг Э. Б., Кузора И. Е., Елшин А. И. Коксование тяжелых остатков различного происхождения // *Нефтехимия.* 2007. Т. 47, № 4. С. 318–328.
- 23 Дияшев Р. Н. Новые возможности щелочного заводнения и внутривластового горения для разработки залежей вяз-

- ких, высоковязких и тяжелых нефтей // Нефтяное хозяйство. 2009. № 9. С. 102–106.
- 24 Upreti S. R., Lohi A., Kapadia R. A., El-Haj R. Vapor extraction of heavy oil and bitumen: A review // Energy Fuels. 2007. Vol. 21, No. 3. P. 1562–1574.
- 25 Gates I. D., Chakrabarty N. Optimization of steam-assisted gravity drainage (SAGD) in ideal McMurray reservoir // J. Canadian Petr. Tech. 2006. Vol. 45, No. 9. P. 54–62.
- 26 Gates I. D. Oil phase viscosity behaviour in expanding solvent steam-assisted gravity drainage // J. Pet. Sci. and Eng. 2007. Vol. 59. P. 123–134.
- 27 Strausz O. P., Mojelsky T. W., Lown E. M. The molecular structure of asphaltene: An unfolding story // Fuel. 1992. Vol. 71. P. 1355–1363.
- 28 Frakman Z., Ignasiak T. M., Lown E. M., Strausz O. P. Oxygen compounds in Athabasca asphaltene // Energy Fuels. 1990. Vol. 4, No. 3. P. 263–270.
- 29 Fossen M., Kallevik H., Jakobsson J., Sjöblom J. A new procedure for direct precipitation and fractionation of asphaltenes from crude oil // J. Dispersion Sci. Tech. 2007. Vol. 23. P. 193–197.
- 30 Менковский М. А., Яворский В. Т. Технология серы. М.: Химия, 1985. 327 с.
- 31 Kaminski T. J., Wolf N., Wattana P., Mairal A. Classification of asphaltenes *via* fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics // Energy Fuels. 2000. Vol. 14, No. 1. P. 25–30.
- 32 Mullins O. C. The modified Yen model // Energy Fuels. 2010. Vol. 24, No. 4. P. 2179–2207.
- 33 Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., Zhang D., Al-lenson S., Creek J. L., Kabir S., Jamaluddin A., Marshall A. G., Rodgers R. P., Mullins O. C., Solbakken T. Asphaltenes – Problematic but rich in potential // Oilfield Rev. 2007. Vol. 19. P. 22–43.
- 34 Тилеуберди Е., Султанов Ф. Р., Онгарбаев Е. К., Тулеутеев Б. К., Хасеинов К. А., Досжанов Е. О., Мансуров З. А. Изучение структуры и состава асфальтенов, осажденных из битумов // Тез. докл. X Междунар. науч. конф. “Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”, Алматы, 2013. С. 342–348.
- 35 Исследование состава и структуры асфальтенов природных битумов, осажденных из нефтесульфидных пород. Белая книга по нанотехнологиям / под ред. З. А. Мансурова, М. Т. Габдуллина, М. М. Муратова, М. Нажипкызы, Алматы, 2018. 40 с.
- 36 Обзор рынка каменноугольной смолы в СНГ (Изд. 2-е). Москва, 2010. 75 с.
- 37 Гадецкий А. Техническое предложение. Переработка каменноугольных смол и пеков на установках замедленного коксования малой мощности, 2016. 19 с. [Электронный ресурс]. URL: [https://makston-engineering.ru/f/pererabotka\\_kamennougolnykh\\_smol\\_i\\_pekov\\_na\\_ustanovkakh\\_zamedlennogo\\_koksovaniya\\_maloi\\_moshchnosti.pdf](https://makston-engineering.ru/f/pererabotka_kamennougolnykh_smol_i_pekov_na_ustanovkakh_zamedlennogo_koksovaniya_maloi_moshchnosti.pdf) (дата обращения 22.01.2021).