

Х. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

10.1. Характеристика пека

Каменноугольный пек наиболее крупнотоннажный продукт переработки смолы – представляет собой смесь конденсированных ароматических углеводородов и гетероароматических соединений с числом колец в молекуле четыре и более. Пек рассматривают как своеобразную переохлажденную систему истинных и коллоидных растворов. Этим объясняется отсутствие определенной температуры застывания, а также очень резкое изменение вязкости пека при колебаниях температуры.

Пек – анизотропная жидкость, обладающая определенной внутренней структурой. Отличаясь высокой реакционной способностью, компоненты пека при нагревании и даже при хранении способны к реакциям поликонденсации с накоплением высокомолекулярных продуктов уплотнения. Физико-химические свойства пеков зависят от качества исходной каменноугольной смолы и условий ее переработки. Так, повышение температуры смолы или увеличение длительности ее нагрева приводит к накоплению в смоле и пеке высокомолекулярных продуктов.

Качество пеков оценивается такими показателями, как выход летучих веществ, зольность, температура размягчения, а также групповой состав. Последний характеризуется выходом фракций пека, растворимых в различных органических растворителях. В табл. 6.7 приводятся некоторые характеристики этих групповых составляющих.

Компоненты α -фракций находятся в пеке частично в виде коллоидного раствора.

Таблица 6.7. Некоторые характеристики групповых составляющих пека

Фракция	Растворитель	Свойства и состав
γ	Петролейный эфир	Полициклические соединения с 4–6 кольцами
β	Бензол	То же, с 8–10 кольцами и молекулярной массой 350–450
α_2	Хинолин	Высококонденсированные соединения неустановленной структуры
α_1	–	То же, с молекулярной массой в несколько раз большей, чем α_2 -фракции, а также частицы графита, угля, кокса и комплексы неорганических веществ и полициклических ароматических углеводородов

В зависимости от температуры размягчения пеки разделяют на мягкие (40–55°C), среднетемпературные (65–90°C) и твердые (свыше 90°C). Для получения малозольного пекового кокса используют специальный высокотемпературный пек

с температурой размягчения 130–150°C. Наконец, при приготовлении лаков для изложниц пользуются сверхтвердым пеком с температурой размягчения более 200°C.

Каменноугольный пек применяется прежде всего в интенсивно развивающемся производстве углеграфитовых материалов. Так, в 1980 г. в СССР основными потребителями пека были 42,5% – производство пекового кокса, 47,5% – производство углеграфитовых материалов (в качестве связующего), около 1% – изготовление кровельных материалов, 4% – получение дорожных смол. За рубежом значительное количество пека добавляют в шихту для коксования (спекающая присадка), используют при брикетировании угля, приготовлении формованного кокса.

Каменноугольный пек с температурой размягчения 65–90°C широко используется в качестве связующего и часто, называется электродным пеком. Пек, используемый для этой цели, должен характеризоваться достаточно высоким коксовым числом и спекаемостью, чтобы образующийся кокс связывал углеграфитовое изделие в единый монолит, и в то же время, быть достаточно подвижным, чтобы подвергаемая формованию масса обладала необходимой пластичностью.

Спекаемость определяется в основном α_2 -фракцией, а подвижность и вяжущие свойства – γ - и β -фракциями. Основные требования к пеку–связующему в соответствии с ГОСТ 10200-73 приведены ниже:

	Марки		
	А	Б	В
Температура размягчения, °С	65–70	67–73	85–90
Содержание, %			
α_2 -фракции	24–28	25–31	31
α_1 -фракции	6,5–7,2	8	12
Выход летучих веществ, %	59–63	58–62	53–67
Плотность, кг/м ³ , не более	не нормируется	1300	1320
Зольность, % не более	0,3	0,3	0,3

Пеки, соответствующие этим требованиям, получают из мягких или средне-температурных пеков, обладающих невысокими зольностью и содержанием α_1 -фракции. При хорошем фракционировании смолы получаемый пек будет соответствовать по качеству электродному пеку без дополнительной обработки.

Если среднетемпературный пек не отвечает указанным требованиям (чаще всего из-за присутствия низкокипящих компонентов), то их необходимо либо удалить, либо перевести в высокомолекулярные вещества путем поликонденсации. Для этой цели используют термическую обработку при 350–450°C или окислительную поликонденсацию (сочетание нагревания с подачей в аппарат воздуха). Температура нагревания и длительность его влияют на групповой состав пека. При этом происходит переход γ -составляющей в β -, а β - в α -составляющие.

Пек оптимального состава должен отличаться высоким содержанием α_2 - и β -фракций и возможно меньшим α_1 -фракции, снижающей пластичность пека и качество кокса при пиролизе связующего. Желательно и уменьшение содержания

γ -фракции, которая увеличивает текучесть пека и является носителем канцерогенных свойств пека.

Электродный пек направляется потребителям в гранулированном виде. Для этой цели пек через специальное сито струйками выливают в воду, где он отверждается. Гранулы собирают движущимся по дну ванны пластинчатым транспортером и грузят в вагоны. В настоящее время все большие количества пека направляются потребителю в жидком виде в специальных теплоизолированных цистернах.

10.2. Производство пекового кокса

Производство пекового кокса осуществляется в пекококсовых цехах, которые включают отделение пекоподготовки, блоки коксовых печей и отделение охлаждения газа и конденсации смолы. Сырьем для изготовления пекового кокса служит уже упоминавшийся высокотемпературный пек, получаемый при окислительной поликонденсации смеси среднетемпературного пека, пековой смолы, образующейся при коксовании пека, а также тяжелых пековых дистиллятов.

Применение именно высокотемпературного пека позволяет увеличить срок службы печей, а также повысить их производительность. Это объясняется тем, что, во-первых, выход летучих при коксовании высокотемпературного пека не 60% (как у среднетемпературного), а около 40%, т.е. в 1,5 раза увеличивается выход кокса в расчете на 1 т загруженного в печи пека. Во-вторых, при загрузке в коксовую камеру среднетемпературного пека начинается его интенсивный пиролиз, что приводит к резкому охлаждению кладки. При использовании высокотемпературного пека это явление будет менее заметным. Из жидкого пека, проникающего в трещины кладки, выделяются газы, он вспучивается. При этом возникают силы, стремящиеся расширить трещины. Уменьшение выхода летучих снижает и это воздействие. В связи со сказанным при использовании высокотемпературного пека блоки пекококсовых печей перекаладывают через 5–8 лет, тогда как при использовании среднетемпературного пека потребность в перекалке возникла бы через каждые 1,5–2 года.

Традиционно обработка пека воздухом производится в каскаде термоизолированных кубов – реакторов.

Среднетемпературный пек подается в нижнюю часть первого реактора, сюда же поступает и тяжелая часть пековой смолы. Воздух попадает в реактор через барботер. Пек самотеком перетекает из одного реактора в другой, а образовавшийся высокотемпературный пек собирается в приемнике, откуда в жидком виде поступает на загрузку в пековые печи.

Отработанный воздух очищается от пековых дистиллятов, скруббере и конденсаторах, однако в нем остается значительное количество паров полициклических канцерогенных углеводородов. Поэтому далее он направляется в печи дожигания или что лучше, в реакторы каталитического окисления органически примесей.

Выход высокотемпературного пека составляет 87–92% массы исходного среднетемпературного пека, а расход воздуха – 90–100 м³/т исходного пека. Со-

держание кислорода в выходящем отработанном воздухе 6–8%. Температура процесса 340–380°C.

Применение аппаратов тонкослойного окисления или окисления в эмульсиях позволяет в 30–40 раз сократить продолжительность окисления и значительно уменьшить размеры отделения пекоподготовки.

Процесс коксования пека, отличается от коксования угольных шихт. При коксовании высокотемпературного пека образуется 64–67% пекового кокса, 23–28% смолы и 7–8% газа. Большой выход летучих продуктов и низкая газопроницаемость жидкого пека приводят к его интенсивному вспучиванию. Кладка пекококсовых печей находится в очень жестких условиях: жидкий пек проникает в неплотности кладки и быстро углероживает огнеупоры. Как уже отмечалось, при загрузке счет интенсивного съема тепла резко снижается температура стенок камер. Летучие продукты подвергаются активному пиролизу в подсводовом пространстве печи, в результате чего на стенах отлагается большое количество пирогенетического графита. Этот неблагоприятный процесс усиливается также вследствие большой усадки загрузки и соответствующего увеличения объема подсводового пространства.

Непрерывная загрузка печей жидким пеком осуществляется в течение 3–5 ч. Увеличение продолжительности загрузки печей пеком с постепенным уменьшением скорости его подачи расширяет (по времени) период интенсивного выделения летучих продуктов из коксуемого пека и тем самым снижает его вспучивание и уменьшает нагрузку на кладку. Оптимальной считают подачу пека по центру камеры, что обеспечивает более равномерный прогрев коксового пирога по длине печи.

Серийность выдачи печей 2–1. На большинстве заводов применяют мокрое тушение пекового кокса. На одном из заводов эксплуатируется установка сухого тушения кокса, аналогичная по конструкции обычным агрегатам УСТК. Особенностью ее является наличие камеры прокаливания кокса, где он дополнительно нагревается до 1250–1300°C за счет сгорания подаваемого коксового газа и выделяющихся при прокаливании летучих веществ. Такой пековый кокс отличается стабильным и высоким качеством.

Опыт работы лучших предприятий показывает, что при нормальной эксплуатации пекококсовых печей не наблюдаются выбросы паров и газов, а условия работы персонала оказываются значительно более благоприятными, чем в обычных коксовых цехах.

По аналогии с получением нефтяного кокса рассматривают возможность приготовления пекового кокса из мягкого пека методом замедленного коксования, основанным на нагревании пека в трубчатой печи до 490–540°C и подаче его в необогреваемую камеру большого диаметра. Здесь происходит формирование искового полукокса, который периодически выгружается из камер с помощью гидрорезака и после обезвоживания подвергается прокаливанию на отдельной установке. На основании предварительных данных указанный процесс не обладает преимуществами перед традиционным методом коксования пека в камерах в отношении качества кокса, но отличается большой сложностью, многочисленностью операций, необходимостью рециркуляции больших объемов дистиллятов.

Летучие продукты, образующиеся при коксовании пека, также, как в обыч-

ных коксовых печах, охлаждаются водой в стояках и газосборнике. Газ после сепаратора поступает в холодильники непосредственного действия, орошаемые водой при последовательной установке двух холодильников первый орошается водой, а второй—поглотительным маслом, а затем с помощью нагнетателя передается в газопровод коксового газа. Ниже приведена характеристика образующихся продуктов.

Пековая смола	
Плотность, кг/м ³	1190–1220
Содержание, %	
отгона до 360°С	4–6
α-фракции	6–8
Пекококсовый газ	
Состав, об. %	
Н ₂	78,2
СН ₄	10,7
N ₂	4,9
СО	3,0
СО ₂	1,7
O ₂	1,0
СН _n	0,4
Выход, м ³ /т пека	280
Плотность, кг/м ³	0,3
Низшая теплота сгорания, МДж/м ³	12,9

Коксохимическая промышленность производит согласно ГОСТ 3213–71 пековый кокс трех марок, различающихся содержанием золы (от 0,3 до 0,5%) серы (от 0,3 до 0,7%). Коксопековый электродный со Знаком качества (КПЭ-1 ЗК) содержит не более 0,25% золы, не более 0,25% общей влаги, выход летучих (как и для остальных марок) не более 0,8% и удельное электросопротивление не более 550 мкОм · м.