

К ВОПРОСУ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАМЕНИТЕЛЕЙ ПЕКОВ

В. С. ШВЕД, Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Одним из важнейших продуктов коксохимического производства является пек. Основная масса его используется для производства электрода кокса, необходимого в алюминиевой промышленности. Кроме того, пек применяется как связующее в производстве анодной массы, для брикетирования, в толевой промышленности, для производства лаков, для дорожного строительства и для других целей. Многими исследователями показано положительное влияние на качество кокса добавок пека к угольным шихтам.

В настоящее время в стране явно обозначился недостаток пека, несмотря на намечаемое увеличение его производства [1, 2]. Поэтому вопрос изыскания путей получения заменителей пека имеет большое практическое значение.

В данной работе изучалась возможность получения заменителей пека в условиях Кемеровского коксохимического завода.

На первом этапе исследования в качестве исходного сырья для получения пека методом окисления были использованы пековые дистилляты, антраценовая фракция, сырой антрацен Кемеровского КХЗ и их смеси. Указанные продукты окислялись при 300°C кислородом воздуха, пропускаемого со скоростью 1 л/мин. Полученный пекоподобный продукт анализировался на содержание золы, выход летучих веществ, количество нерастворимых в толуоле веществ. Определялись также температура размягчения пека по Кремеру-Сарнову и коксовое число [4].

Для сравнения параллельно проводились опыты по окислению челябинского пека и мягкого пека Кемеровского завода, взятого после испарителя II ступени в смолоперерабатывающем цехе. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из табл. видно, что выход как окисленного продукта, так и конечного целевого — кокса — из всех видов испытанного сырья невелик. Окисление антраценовой фракции, кроме того, нецелесообразно и по экономическим соображениям, так как при этом теряется дорогой продукт ее переработки — антраценовое масло. Следует отметить большую длительность процесса окисления масел.

Совместное окисление пековых дистиллятов с мягким пеком (опыты 12, 13) дает значительное увеличение выхода окисленного пека, а также и кокса в пересчете на собственно дистилляты.

Таблица 1

Характеристика сырья для получения углемасляных пеков

Результаты окисления масляного сырья и характеристика пека

№ п/п	Окисляемое сырье	Время окисле- ния, час	Выход пека, %	Выход дистил- лата, %	Газ + потери, %	Характеристика полученного пека					Выход кок- са в пере- счете на исходное сырье %
						Температу- ра размяг- чения пека, °C	Содержа- ние золы, %	Выход летучих веществ, %	Кол-во не- раст. в толуоле, %	Кокс. число	
1	Пековые дистилляты (уд. вес 1,149, отгон: до 300°—9%, до 360°—56%)	19,50	56,2	26,5	17,3	110	0,18	66,90	37,97	33,69	18,9
2	— " —	17,50	66,2	23,4	10,4	71	0,10	74,54	38,40	27,80	18,4
3	Пековые дистилляты, отгон: до 300°—7%, до 360°—48%	10,00	56,7	—	—	98	0,20	68,30	34,93	31,27	17,7
4	Антраценовая фракция	19,50	74,6	22,5	3,9	113	—	62,17	41,8	—	—
5	Продукт, полученный в опыте № 4	3,00	83,6	15,0	1,4	184	0,32	51,57	43,90	—	—
6	Антраценовая фракция	19,50	49,2	31,9	18,9	163	0,05	42,85	49,19	43,60	21,5
7	Антрацен сырой фу- гованный 83,4% + ант- рац. фракц. 16,6%	8,50	50,7	42,4	6,9	125	0,04	68,40	38,61	33,30	16,4
8	— " —	8,00	48,3	41,9	9,8	135	0,09	66,40	41,37	34,70	16,7
9	Пек челябинский темп. разм. 68°C	5,50	91,4	5,9	2,7	170	0,20	42,10	57,92	55,70	50,8
10	Пек челябинский тем- пер. разм. 68°C	4,83	93,4	3,4	3,2	144	0,23	44,69	53,16	54,60	51,0
11	— " —	4,50	92,5	3,9	3,6	160	0,16	42,18	63,02	55,39	51,2
12	Пек кемеровский пос- ле испар. II ст.	3,30	79,6	—	—	144	0,08	50,90	53,18	47,60	37,9
13	Пек кемеровский 50% + пеков. дистил. 50%	8,30	75,8	—	—	154	0,19	58,52	46,52	41,9	31,7

На втором этапе работы получение пека-заменителя производилось путем растворения различных марок каменных углей Кузбасса в пековых дистиллятах, в пековой смоле и в смеси ее с пековыми дистиллятами, в мягком и среднетемпературном пеках. Характеристика исходного сырья приведена в табл. 2.

Методика работы заключалась в следующем: в стальной стакан загружалось определенное количество растворителя (250—800 г, в зависимости от размера стакана). Стакан устанавливался в вертикальной электропечи, где нагревался до температуры растворения. Для углей марок 2Ж 26, КЖ 14, СС эта температура находилась в пределах 300—330°; для Г6, 1Ж26, К10 и К₂ в пределах 350—360°. Навеска воздушно-сухого угля загружалась в горячий растворитель небольшими порциями при перемешивании в течение 15—25 мин. По окончании загрузки перемешивание продолжалось 15—20 мин., затем полученный раствор отстаивался в течение заданного времени (от 1 до 5 час.) для осаждения минеральной части углей и остывал до затвердевания. Затем путем быстрого нагрева стакана до расплавления тонкого слоя у его стенок пек в виде цилиндра извлекался из стакана.

Остывший пековый цилиндр после взвешивания раскалывался по высоте на две части по видимой границе раздела (верхняя — малозольная, нижняя — многозольная). Обе части взвешивались и анализировались на содержание золы; пек верхней части характеризовался температурой размягчения.

Результаты опытов приведены в табл. 3. Эти данные показывают, что выход углемасляного пека колебался в пределах 75—95% в зависимости от вида растворителя, температуры процесса и времени отстоя. Процесс растворения протекал довольно быстро и весьма полно. Основная масса минеральных примесей отстаивалась в течение часа, увеличение времени отстоя до 4—5 часов не приводило к заметному снижению зольности полученного пека. Определение золы в различных зонах по высоте верхнего куса пекового цилиндра показало колебания в пределах 0,07—0,10%. Увеличение высоты столба отстаиваемого пека в 1,5 раза практически не снизило его зольность.

Увеличение концентрации растворяемого угля приводило к повышению температуры размягчения полученного углемасляного пека, но одновременно резко возрастала его зольность (опыты 24, 25 и др.).

Наилучшие результаты с точки зрения низкой зольности и высокого выхода малозольной части пека дали опыты по растворению жирного угля ш. Капитальная-1 в пековых дистиллятах (опыт 3). Наиболее зольными получились пеки при растворении углей в каменноугольных пеках (опыты 26—29), что следует объяснить их высокой вязкостью. Это обстоятельство, а также небольшой выход малозольной части показывает нецелесообразность применения каменноугольного пека в качестве растворителя углей с обычной зольностью, поскольку не обеспечивает получения сырья для выжига высококачественного малозольного электродного кокса. Последнее относится и к пековой смоле, простое окисление которой также дает более высокий выход высокотемпературного и к тому же менее зольного пека, чем при растворении в ней углей.

Таким образом, наиболее подходящим растворителем для углей являются пековые дистилляты, которые в настоящее время не находят квалифицированного применения.

С целью изучения возможности снижения зольности углемасляных пеков был поставлен ряд опытов. Применение для растворения фракции угля более 6 мм не привело к заметному снижению содержания золы в пеке.

Таблица 2

Характеристика сырья для получения углемасляных пеков

Наименование сырья	Пековые дистилляты	Пековая смола	№ п.п.	Угли, марка, шахта	Содержание золы, A^a , %	Выход летучих веществ V^a , %
Наименование показателей						
Удельный вес	1,130—1,149	1,212—1,255	1	Г6 ш. им. Кирова	6,33—8,27	36,48—39,60
Отгон до 300°, %	1,0—18,0	0,0—8,0	2	1ж ₂₆ ш. Чертинская ЦОФ	10,17—12,64	32,70—33,53
Отгон до 360, %	27,0—60,0	0,0—9,9	3	2ж ₂₆ ш. „Капит-1“	9,25—12,11	25,94—26,40
Мягкий пек из испарителя II ступени			4	К ₂ ш. „Физкультник“	9,20	16,20
Температура размягчения, °С		67—79	5	К ₂ ЦОФ 76	8,36	18,26
Содержание золы, %		0,13—0,22	6	КЖ14 0Ф Северный Маганак	9,11	23,55
Среднетемпературный пек			7	КЖ14 0Ф Красногорская Сев. Маг.	8,50 7,30	21,35 21,64
Температура размягчения, °С		124°	8			
Содержание золы, %		0,18	9	2СС ш. им. Вахрушева	7,30	16,77

Таблица 3

Результаты опытов по растворению углей

№ п.л.	Марка ^х угля	Растворитель	Состав исходной смеси по компонентам, %			Выход углемасляного пека, %	Характеристика верхней части пекового цилиндра		
			уголь	пековая смола	пековый дистил- лят		вес от всего цилиндра, %	содержание золы, %	температура раз- мягчения по коль- цу и шару, °С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Г6	Пековая смола + пеков. дистил.	20	67	13	87,7—96,0	72,13—90,6	0,55—1,35	45—70 по К и С
2	1Ж26	—	20	67	13	89,3—95,8	58,0—88,6	0,40—1,64	35—60 по К и С
3	2Ж26	—	20	"	"	89,6—97,8	70,0—83,8	0,22—0,38	75—78
4	КЖ14(6)	—	20	"	"	95,9—97,3	72,5—75,6	0,60—0,99	83—87
5	КЖ14(7)	—	20	"	"	91,7—94,8	71,1—75,6	0,41—0,53	79—82
6	К10	—	20	"	"	87,0—90,2	62,8—63,3	0,38—0,40	73—80
7	2СС	—	20	"	"	77,2—84,4	78,8—80,0	0,69—0,95	65—68
8	К ₂ (5)	—	20	"	"	85,5—90,3	55,0	0,22—0,27	92—115
9	К ₂ (4)	пековая смола	20	80	—	85,0—92,0	71,4—76,2	1,03—1,11	79—85
10	Г6	пеков. дистил.	20	80	—	85,6	84,7	1,20	56 по К и С
11	1Ж26	—	20	80	—	85,7—86,0	79,0—81,7	0,70—1,10	48 по К и С
12	КЖ14(6)	—	20	"	—	85,2—90,5	70,0—80,7	0,61—0,68	78—86
13	КЖ14(7)	—	20	"	—	84,6—89,4	71,4—71,6	0,43—0,61	84—88
14	КЖ14(7)	—	30	70	—	83,5	57,3	0,63	119
15	К10	—	20	80	—	60,7—78,3	62,4—81,4	0,40—0,90	93—113
16	К10	—	15	85	—	94,4	70,0	0,15	68
17	К10	—	10	90	—	94,3	69,0	0,15	62
18	2СС	—	20	80	—	82,3—84,4	80,0—86,9	0,88—1,20	74—75

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19	K ₂	—	20	80	—	70,4—76,3	60,6—71,4	0,34—0,74	79—91
20	2Ж26	—	20	80	—	87,2—96,6	68,5—78,0	0,28—0,40	58—68
21	2Ж26	—	15	85	—	86,8—94,2	70,0—77,8	0,22—0,25	60—67
22	—	—	15	85	—	86,8—94,2	70,0—77,8	0,22—0,25	60—67
23	—	—	30	70	—	86,0—92,3	67,5—72,3	0,49—0,62	93—96
24	—	—	40	60	—	89,5	66,6	0,89	132
25	—	мягкий пек	20	80	—	93,7—96,3	60,0—64,3	0,55—0,88	95—98 по К и С
26	—	—	30	70	—	94,5—98,9	66,0—72,7	0,99—1,51	145—173
27	1Ж26	—	20	80	—	92,4—94,7	83,5—87,5	1,36—1,42	97
28	2Ж26	среднет. пек	10	90	—	92,0—96,3	53,9—57,8	0,54—0,84	165—167
29	—	—	20	80	—	94,6	65,9	1,67	173

х) Номер в скобках обозначает шахту в соответствии с табл. 2

Неудовлетворительные результаты были получены и при исследовании возможности уменьшения зольности углемасляных пеков с повышенной концентрацией растворенного угля путем смешивания их с антраценовым или соляровым маслами с целью уменьшения вязкости раствора (для облегчения высаживания минеральной части угля) с последующей отгонкой этих масел от отстоявшейся части раствора. При этом отмечено, что соляровое масло приводит к коагуляции коллоидного раствора углемасляного пека.

Были проведены опыты по экстрагированию более легкорастворимой части угля тяжелокипящим растворителем: порции угля марки 2Ж26 (фракция + 6 мм) загружались в сеточный цилиндр, который затем опускался в предварительно разогретую в стакане до 320° пековую смолу, и выдерживались в течение 5—15 мин., затем сетка вынималась. Остатки угля высыпались и взвешивались. Количество угля, перешедшего в раствор, составило одну треть от взятого для экстрагирования, что соответствовало соотношению его со смолой 1:4. Пек получился однородный во всей массе, температура размягчения составила 113°C (по кольцу и шару), но содержание золы было высокое—0,66%.

Вследствие того, что относительно малозольные углемасляные пеки получаются при количестве угля в исходной смеси не более 20% и температура размягчения их невысока, эти пеки подвергались дополнительной обработке путем окисления их кислородом воздуха при температуре жидкой фазы 300°C. Результаты опытов и анализы полученных пеков представлены в табл. 4.

Следует отметить, что процесс окисления углемасляных пеков протекает весьма своеобразно (особенно для пеков, полученных на основе пековых дистиллятов): уже через 1,5—2,0 часа происходило такое загустевание всей массы, что продолжать окисление было невозможно, причем повышение температуры жидкой фазы до 325—330° не приводило к снижению вязкости полученного продукта. Анализы же показали, что процесс окислительной конденсации проходил неглубоко: температура размягчения повышалась незначительно: до 87—105° (по К. и С.) количество не растворимых в толуоле и коксовое число также были невелики (опыты 1—4, табл. 4).

Несколько глубже шел процесс окисления для углемасляных пеков, растворителем у которых являлась смесь пековой смолы и пековых дистиллятов, но и в этом случае окисленные пеки являлись по своим свойствам в основном среднетемпературными.

В связи с этим была исследована возможность окисления углемасляных пеков в смеси с мягким каменноугольным пеком при соотношении 1:1 и с среднетемпературным пеком (из каменноугольной смолы) при том же соотношении. В этом случае длительность процесса окисления несколько возрастала; продукты окисления по температуре размягчения соответствовали высокотемпературным пекам, однако коксовое число и количество не растворимых в толуоле веществ меньше, чем обычных высокотемпературных пеков. Предварительное окисление углемасляного пека в течение 1 часа при последующем совместном окислении со среднетемпературным каменноугольным пеком существенного изменения не дало.

Результаты по совместному окислению и анализы полученных пеков сведены в табл. 5.

Для сравнения в этой же таблице приведены результаты по окислению собственно мягкого пека, а также анализы высокотемпературного пека, получаемого в производственных условиях.

Таблица 4

Окисление углемастных пеков

№ п.п.	Окисляемое сырье	Время окисления, час—мин	Выход окисленного пека, %	Характеристика полученного пека					Выход кокса на исходное сырье, %	Примечание
				температ. размягч. °С по КИС	содер. золы, %	выход летуч. веществ, %	кол-во неаств. в толуоле, %	коксовое число, %		
1	I. Углемастные пеки от растворения в пековых дистиллятах угля: 1Ж26—(оп 11, табл. 3)	2—10	68,1	105	1,41	74,5	33,10	26,30	17,9	
2	2Ж26 (оп 20, табл. 3)	2—00	75,0	90	0,61	77,0	29,92	23,14	17,3	Расход воздуха 1,5 л/мин
3	2Ж26—15 % (оп 21, табл. 3)	1—47	90,0	90	0,45	81,9	22,18	18,06	16,3	
4	" (оп. 20, табл. 3)	3—10	83,2	87	0,41	79,0	24,71	19,35	16,1	Расход воздуха 0,25 л/мин
1	II. Углемастные пеки от растворения в смеси пековой смолы 67 % и пековых дистиллятов 13 % угля: Г6 (оп 1, табл. 3)	2—40	86,6	128	1,13	71,2	37,33	29,85	25,8	
2	1Ж26 (оп. 2, табл. 3)	2—00	83,7	110	1,58	73,38	29,10	24,28	20,4	
3	2Ж26 (опыт 3)	2—35	89,6	134	0,44	72,89	30,32	27,67	24,8	
4	КЖ14 0Ф (Красногорск) (опыт 5)	2—00	82,5	125	0,63	75,14	27,58	25,27	20,8	
5	К10 (опыт 6)	1—45	90,5	122	0,41	72,28	30,00	—	—	

Таблица 5

Окисление углемастных пеков в смеси с каменноугольными

№ п.п.	Окисляемое сырье	Время окисления, час—мин	Выход окисления, пека, %	Характеристика пека					Выход кокса на исходное сырье, %	Примечание
				температура размягчения, °С	содержание золы, %	выход летучих, %	кол-во не раст. в толуоле, %	коксовое число, %		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Мягкий каменноугольный пек—50%+50% углемастного пека от растворения в пексовых дистиллятах углей; 2Ж 26 (оп. 20, табл. 3)	7—10	90,0	113	0,22	65,20	38,88	35,47	31,9	Расход воздуха 0,22 л/мин
2	2Ж 26 (оп. 20, табл. 3)	4—05	76,6	159	0,35	56,07	48,79	41,16	31,5	
3	2Ж 26 (оп. 20, табл. 3)	5—30	93,5	98	0,17	64,76	35,92	32,91	30,8	Расход воздуха 0,22 л/мин
4	II. Мягкий каменноугольный пек—50%+50% углемастан. пека от растворения в смеси пековой смолы с пексовым дистиллятом углей; Г6 (оп. 1, табл. 3)	3—10	79,7	178	1,35	54,74	50,65	46,10	36,7	
5	1Ж26 (оп. 2, табл. 3)	3—15	82,9	124	0,58	59,33	41,29	37,20	30,8	
6	2Ж26 (оп. 3, табл. 3)	3—40	87,2	168	0,25	59,90	42,95	39,60	34,5	
7	КЖ14 (оп. 5, табл. 3)	3—20	83,3	171	0,34	60,02	41,73	38,43	32,0	
8	К10 (оп. 6, табл. 3)	3—00	80,9	183	0,36	53,30	52,21	47,89	38,7	

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	III. Среднетемпературный к/у пек 50%+50% углемаслян. пека от раст- ворения в пек. дистиллятах углей: 2Ж26 (оп. 20, табл. 3)	4—00	88,7	143	0,19	60,25	43,10	40,70	36,1	Расход воздуха 1,5 л/мин
10	2Ж26 (оп. 20, табл. 3)	2—50	83,5	158	0,47	59,10	46,02	41,80	34,9	Углемасл. пек. перед, окисл. 1 час.
11	2Ж26 (оп. 20, табл. 3)	2—30	82,3	132	0,30	50,37	40,49	39,15	32,2	
12	2Ж26 (оп. 20, табл. 3)	2—00	85,4	127	0,57	60,57	40,44	38,05	33,4	
13	Мягкий пек после испарителя II ступени	3—20	79,6	144	0,08	50,90	53,18	47,60	37,9	
14	Высокотемпературный производст- венный пек	—	—	153	0,11	49,97	51,14	50,20	—	

Уменьшение скорости подачи воздуха до 0,2—0,3 л/мин. значительно удлиняет процесс окисления, но выход окисленного продукта при этом увеличивается.

По данным табл. 4 следует отметить повышенное содержание золы в пеках, полученных при окислении собственно углемасляных пеков. Окисление их в смеси с пеками из каменноугольной смолы дало возможность несколько снизить зольность высокотемпературного пека, хотя последняя оставалась довольно высокой. В производственных условиях доля углемасляного пека в смеси будет значительно меньше (даже при полном использовании пековых дистиллятов для растворения угля).

Это соответственно уменьшит влияние золы, вносимой углемасляным пеком, на общую зольность как высокотемпературного пека, так и кокса, из него получаемого. При этом по расчету средняя зольность пекового кокса не превысит 0,3%, что является пределом для первого сорта.

Кроме того, известно из литературы [1, 3], а также подтверждено настоящим исследованием, что зола углемасляного пека содержит вредных составных частей (окислов железа и кремния) в сумме значительно меньше (в наших исследованиях 52,1—56,0%), чем зола пека из каменноугольной смолы (79,4%) [3].

Таким образом, применение углемасляного пека как составной части сырья для выжига электродного кокса является целесообразным, причем в условиях Кемеровского коксохимического завода это дает значительный экономический эффект.

Выводы

1. При окислении пековых дистиллятов, антраценовой фракции, сырого антрацена с целью получения высокотемпературного пека выход получаемого пека невелик (48,3—74,6%), причем выход конечного целевого продукта — кокса — весьма низок. Процесс окисления отличается значительной длительностью.

2. Окисление пековых дистиллятов в смеси с мягким каменноугольным пеком приводит к значительному увеличению выхода высокотемпературного пека и кокса, из него получаемого.

3. При получении пека-заменителя путем растворения кузнецких углей различных марок в различных растворителях наилучшие результаты с точки зрения выхода пека и его зольности получены при растворении угля 2Ж26 ш. Капитальная-1 в пековых дистиллятах.

4. Увеличение концентрации растворяемого угля более 20% с целью повышения температуры размягчения углемасляного пека приводит к резкому увеличению его зольности.

5. Целесообразно получение углемасляных пеков с исходной концентрацией угля до 20% с последующим окислением его в смеси с пеком из каменноугольной смолы до высокотемпературного.

6. Самостоятельное окисление углемасляных пеков способствует получению вязкого и малотранспортабельного продукта, причем по данным анализов процесс окислительной конденсации проходит в данном случае неглубоко.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Новиков, Б. С. Гуревич, Е. И. Яхнис. Разработка путей использования и методов получения химических продуктов коксования с целью расширения производства продуктов народного потребления. Отчет ВУХИН'а, тема 17, раздел III, Свердловск, 1954.

2. М. А. Степаненко, Т. Я. Гоголева. К вопросу о применении углемасляного пека. Кокс и химия, 12, 1963.

3. Б. С. Филиппов, Г. П. Горовой. Взаимодействие смол с углями Кузнецкого бассейна. Кокс и химия, 8, 1957.

4. М. А. Степаненко, Я. А. Брон, Н. К. Кулаков. Производство пекового кокса. Металлургиздат, 1961.