

煤焦油沥青精制机制的基础研究

贺好伟 刘文乡 徐斯华 (陕煤集团榆林化学有限责任公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 想要提升焦油沥青的经济性和利用价值就需要深入加工煤焦油沥青。目前针状焦以及通用级沥青基碳、煤焦油沥青球形活性炭的应用范围比较广,但是缩短加工时间和提高各项产品的品质是目前研究的困难点。而且中间相沥青的应用在一定程度上拓宽了传统碳材料的使用范围,从而大大提高了炭材料的性质和功能。

关键词: 煤焦油; 沥青; 加工制造

0 引言

炭素比较重要的一种原料就是针状焦,主要就是用来生产特种炭素制品和极大功率的石墨电极。从原料上来说,针状焦主要分为煤系针状焦以及油系针状焦,煤系针状焦生产原料主要是煤焦油沥青的针状焦,油系针状焦生产原料主要是石油成分组成的针状焦。煤焦油沥青作为原料生产针状焦的过程中,反应体系需要有适当的气体逸出量并且还要产生流动性较好的各向异性组织,而且需要长时间保持低黏度,在反应结束之后,需要采取减压的方法,对物料进行气流拉焦,从而使针状焦产品的质量更好。想要实现严格控制针状焦制备工艺的过程,就需要深入了解在加热过程中的变化,以及沥青原料的性质和结构。

1 煤焦油精制加工新技术

1.1 焦油蒸馏技术

目前国内比较常采用的蒸馏工艺方式就是一塔式、常压以及切取两混或三混馏分。煤焦油蒸馏装置的特点就是:馏分塔塔顶的油汽采用空气冷凝冷却器,并且是减压操作,从而可以大大节能,减压出来的尾气都会被送到管式炉中燃烧。出口焦油温度是 330℃,采用方箱管式炉,馏分塔材质选择的是抗腐蚀低碳合金钢,采用的是连续脱水-脱轻油,馏分塔为减压操作,塔底是软化的软沥青。

1.2 工业萘蒸馏技术

如今,国内许多焦化厂生产的是不酸洗 95% 工业萘,但是只有回收喹啉类的厂家才能生产出来。而且生产工业萘的材料也不一样,有萘油馏分、萘洗混合馏分以及酚萘洗三混馏分等三种。

工业萘蒸馏工艺分为常压双釜双塔连续精馏、常压单炉单塔连续精馏、常压间歇釜式精馏以及减压间歇釜式精馏等。但是从精馏塔的塔板数看出,刚开始是 50 层,之后慢慢增加到 60 或者 70 层,而且精馏塔的塔型有很多种,比如说:浮阀塔、斜孔板塔、圆泡罩塔以及填料塔等等。但如今大多数的焦化厂采用比较多的是 70 层的浮阀塔,采用的精馏工艺是以两混或三混馏分为原材料的常压双炉双塔连续精馏。而且双塔连续以及常压单炉工艺非常普遍,但是能耗最低的是宝钢的常加压单炉双塔连续工艺,而且如今比较有发展前景的就是单炉单塔连续精馏工艺。

1.3 沥青的利用与改质技术

道路沥青、乳化沥青、浸渍剂、黏结剂以及球形活性炭这些传统的沥青基产品都在各个行业发挥着重要作用。但是目前我们国家煤焦油沥青主要是生产型煤粘结剂、筑路沥青、沥青焦、改质沥青还有各种沥青防腐漆等等。而且目前国外已经成功制造出超高功率电极用针状焦以及宇宙飞船用碳素纤维的生产技术,这也是煤沥青以后的发展方向。

1.3.1 沥青延迟焦生产技术

在石化行业石油沥青生产延迟焦的技术已经普遍被运用,但是沥青延迟焦生产技术引进的时间比较短。沥青焦一般采用的是延迟焦化法和室式焦炉法生产,而且德国研发了回转炉法,但是目前还没有工业化,但是由于室式焦炉法的污染比较严重,所以目前在我国已经被淘汰。

1.3.2 筑路沥青生产技术

之前的筑路沥青是用温沥青和葱油进行融合,从而配制得到的。如今德国成功研发出了石油和焦油混合沥青,用 70% 石油沥青和 30% 煤沥青融合到一块产生的,这种沥青的粘结剂组分的分布比较均匀,共溶性较好,可以制作出沥青混凝土,从而用到建设高速公路上。用这种沥青进行铺路,会让施工时路面凝固的较快,在夏天路面也不容易变形等特点,而且石块的粘性也更强,比较抗油腐蚀,从而让路面比较坚固。这段时间以来,也慢慢研发出添加废塑料和橡胶的改进版的煤系筑路沥青,这也在一定程度上减少了筑路沥青的成本。

2 改质沥青生产技术

2.1 加压热聚处理法

加压热聚处理法就是把中温沥青融化放到方箱式加热炉中,加热到 430℃,然后放到反应釜当中,反应釜要保持 1.0~1.2MPa、420~430℃,然后把热沥青保温五六个小时,进行热聚合反应,再用泵将沥青由釜底送往闪蒸塔,最后在用其他的油类调整软化点。塔底改质沥青自流至中间槽,然后放到冷却器或者是置槽中冷却成型。在闪蒸塔顶或者是反应器中冒出的气体和油汽经过冷却器冷凝出液体之后,自动流动到闪蒸油槽中,尾气经过洗涤塔两级洗涤后,最后会送到加热炉当中。

2.2 氧化、热聚法

氧化、热聚法采用的是间歇式加热蒸馏反应釜,先

把温沥青放入反应釜底部,然后压缩里面的空气,进行加热氧化。在这个氧化的过程中,会分解出其他的物质,进过蒸馏柱和冷却器,然后进行回收,蒸馏反应釜里的温度一般就在 350℃左右。采用氧化、热聚法可以在一定程度上提高沥青的软化点,从而制作出硬沥青,但是却不那么容易得到质量比较好的电极沥青。

2.3 针状焦的生产技术

由于原料不一样,针状焦分为煤系和石油系两种。煤系针状焦是由日本两家公司研发成功的,并且实现了工业化生产,石油系针状焦是美国的石油公司研发成功并且实现了工业化。煤系针状焦虽然制取的方法有许多,但是目前能工业化生产的只有日本,采用的是溶剂法。

2.4 吕特格热聚合法

吕特格热聚合法的原料是中温沥青,需要先把普通的中温沥青不断的加入到反应釜当中,然后不断进行搅拌让它进行热聚合反应,从而形成电极沥青。而蒸馏出来的挥发气体进行冷却凝结后进入储槽,电极沥青也会不断的进入产品沥青槽。而且那些没有冷却凝结的气体,每吨的中温沥青也可以当成燃料使用。改变加热温度和反应釜内的反应时间可以调整电极沥青规格,添加调整塔顶馏出物或一蒽油可以改变电极沥青的软化点。能够得到的普通等级电极沥青的质量指标为:软化点(Hg法) 80~90℃、 β 树脂>19%、BI为25%~35%、QI为6%~14%、灰分0.3%。

3 改善炼焦用煤的沥青

沥青是合成碳和天然碳的粘合剂,主要是用来电解铝用电极、制造煤砖或者是电化石墨。在很多年之前,煤砖的粘合剂就是煤焦油沥青,但是需求量也在慢慢减少,全世界的需求量大幅度下降。煤焦油沥青适量的加入到炼焦用煤中在工业上来说是非常有意义的,在还原铁矿石中对采用的冶金焦有着很高的要求,尤其是在机械强度方面。而且,对于炼焦用煤的性质也有着一些要求,主要就是炼焦用煤的收缩能力、软化性质、粘结能力以及气体析出性质。理想的炼焦用煤需要具有足够塑性组分的肥煤,这样的煤在欧洲是非常多的,但是从世界角度来看,随着钢铁生产的发展会慢慢感觉到比较缺少。

英国的研究协会在气焰煤当中加入了煤焦油沥青,从而得到了很好的效果,而且在里面还加入了低温焦和焦粉为了得到瘦化的效果。米格转鼓强度是冶金焦比较重要的一个质量标准,英国气焰煤在不放添加剂单独进行使用时得到的焦炭的米格转鼓强度为50~5%,加入煤焦油沥青和瘦化剂之后得到焦炭的米格转鼓强度有很大的提高。沥青在炼焦配煤中起着不同的作用,比如说在温度较高的时候沥青可以溶解一些煤,而且沥青有热反应性能,就是当温度在500℃之上时,可以形成一种结合起来非常牢固的焦炭结构,而且还有粘合剂性质,因为沥青芳烃对煤的亲合力比较强,所以进一步提高了粘

合剂的作用。

由于在炼焦炉炭化室当中,温度不断的提高,沥青也会浸湿煤粒,从而让煤粒开始溶解,所以在之后结焦的过程中,因为缺少产生塑性变形的区域它就还会起到塑性组分的作用,而且还会和瘦化剂一起融合到焦炭结构里面去。要是采用高挥发分煤,那么在炼焦时就可以产生煤焦油,这样就正好可以满足炼焦配煤中添加剂的需求。在一些地方因为沥青的生产量和炼焦配煤添加剂的沥青是可以进行平衡、配合的,所以这对于工业也是比较有利的。

4 技术展望

国外开始探究煤沥青基炭素材料的时间比较早,所以如今针状焦、黏结剂、球形活性炭和浸渍剂等的制作工艺已经比较成熟了。目前,因为中间相沥青的性能比较好,所以有许多的研究人员去进行实验研究,去探索中间相沥青出现变化的理由与道理。中间相沥青中可以制作出针状焦、活性炭以及黏结剂这些炭素材料拥有其他普通改质沥青没有的特点,这些特点也让越来越多的研究人员去研究。研究中间相沥青的积极状态还会保持很长一段时间。煤沥青深加工产业的支撑就是需要开发通用级沥青基碳纤维材料,通用级沥青基碳纤维可以用在衣服、球杆等人民生活领域,这个需要的范围比较广,而且原料的成本比较低,来源也比较丰富,可以在一定程度上让传统的沥青基产品在国内有非常大的前景。特别是球形活性炭,现在的市场需求比较大,但是很多高质量的球形活性炭还是主要依靠进口。

5 结论

由于沥青的成分比较复杂,区分煤焦油沥青成分的主要方法就是采取抽提溶剂。因为不一样的制作目的得沥青原料对于其他成分之间的含量也是不一样的,一般情况下,采用的就是真空闪蒸法和氧化法、热聚合法来对原料进行改质,从而能够得到符合需求的沥青。而且目前炭材料在军事以及电力等方面有着非常重要的位置,因为现在的需求量比较大,所以发展前景也比较好。炭素的材料是以煤焦油沥青为主,这样可以更好地解决很多比较便宜的煤焦油沥青利用问题,从而更进一步促进国民经济的发展。

参考文献:

- [1] 高丽娟,赵雪飞,赖仕全,等.煤焦油精制软沥青组成及结构的表征[J].光谱学与光谱分析,2009,29(8):2152-2156.
- [2] 熊楚安,王永刚,孙晓楠,等.煤焦油沥青的净化精制实验研究[J].黑龙江科技大学学报,2016,26(5):518-523.
- [3] 魏海生,高丽娟,王霞,等.煤焦油精制软沥青炭化馏出物及其分离产物的表征[J].化学工程与装备,2008(4):1-4.
- [4] 邢国政,王富孟,张晓华,等.石油沥青对煤焦油沥青焦结构和电性能的影响[J].材料科学与工艺,2017,25(4):44-49.