

针状焦用煤沥青的调制研究

余文凤¹, 周霞萍¹, 徐东升², 尹思聪², 张丕祥²

(1. 华东理工大学 资源与环境工程学院, 上海 200237;

2. 云南昆钢煤焦化有限公司, 云南 安宁 650302)

摘要: 介绍了煤系针状焦用原料的要求及调制方法, 讨论了 2 种工业上原料精制的工艺, 并重点阐述了国内外对原料的组分、反应性、软化点、流变性、残炭值和结晶度等方面的改性研究进展。在此基础上对煤沥青调制研究在国内的发展前景进行了展望。

关键词: 针状焦; 煤沥青; 原料精制; 改性

中图分类号: TQ52; TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0077-05

针状焦是重要的工业原料, 制得的超高功率石墨电极具有机械强度高、电阻率小、热膨胀系数小、抗氧化性能好等突出优点^[1]。按原料不同可分为煤系针状焦和石油系针状焦, 分别以煤沥青和石油渣油为原料, 经延迟焦化、煅烧而制得。随着工业化发展, 原油资源的紧缺, 相对丰富的煤炭资源将使得煤系针状焦占主导地位^[2]。

1 针状焦用煤沥青的要求

煤沥青是煤焦油蒸馏提取馏分后的残留物, 由 5000 多种三环以上多环芳香族化合物和少量与炭黑相似的高分子物质构成, 含碳 92%~94%, 含氢仅 4%~5%。煤沥青因原料丰富、价格低廉、流变性好、产碳率高、易石墨化等^[3]特点成为制造针状焦的主要原料, 针状焦是一种杂质含量极少、光学各向异性程度很高的易石墨化碳, 所以只能用杂质含量极少的原料经过中间相热转化才能制得。因此, 煤沥青的调制是其进一步深加工制备高附加值、高性能材料的重要工艺。

Stock 等^[4]提出针状焦原料至少应符合以下要求: 密度 d 不小于 1.02 g/cm^3 ; 灰分 A 不大于 0.05%; 硫分 S 小于 0.5%; 喹啉不溶物 QI 小于

0.1%; V 小于 50 mg/kg ; Ni 小于 50 mg/kg ; 芳香化度 $BMcI$ 大于 120。煤沥青的密度和芳香化度都符合要求。柴田和哉等^[5]提出了针状焦用的原料煤焦油应满足下式: $Y \geq 7.48X - 2.50$ (式中, Y 表示菲的含量, X 表示煤焦油的相对密度 ($15/4^\circ\text{C}$))。

Greinket^[6]用凝胶色谱法把沥青的分子量分为 3 部分: 400~700 的组分是炭化反应中最活泼的, 很快发生缩聚反应使分子量迅速增加; 700~1200 的组分是过渡性反应分子, 反应活性次之, 反应后成为稳定的中间相; 1200 的组分是中间相形成过程中最稳定的, 在炭化过程中是惰性的。延迟焦化过程中, 要使中间相热转化过程平稳进行, 煤沥青的分子量应控制在合适的范围内。因此煤沥青的调制主要是除去一次性不溶分等有害杂质和调控适宜的分子量分布。

针状焦原料的调制包括 3 个方面:

(1) 除去各种有害物质, 包括游离碳、金属杂质及原生喹啉不溶物 (PQI) 等一次性不溶分和含硫、氮、氧的杂环化合物。由于这些杂质会影响焦炭中的灰分含量和焦炭结构。例如 V 、 Ni 等的金属化合物具有催化作用, 加速中间相小球的形成, 使小球在充分生长之前融并, 生成镶嵌型的光学结构。而

收稿日期: 2011-04-29 责任编辑: 孙淑君

作者简介: 余文凤 (1986—), 女, 湖北武汉人, 华东理工大学资源与环境工程学院热能工程专业硕士研究生, 主要从事煤焦油深加工和炭材料研究。通讯作者: 周霞萍。

余文凤等: 针状焦用煤沥青的调制研究

77

度、机械强度和电阻率等性质。 α 组分是煤沥青的重组分,分子量1800~2600,其含量、粒径和结构都对煤沥青的粘度、残炭值和炭素制品的性能均有不同程度的影响^[6]。可通过调节各组分含量来调控煤沥青的平均分子量和分子量分布。

山田修嗣等^[13]研究了用超临界甲苯抽提法对煤沥青炭化性质的影响,研究发现调节抽提槽内甲苯可溶分的量及抽提温度和压力,可以调整抽出沥青的组成,特别是 β 树脂的含量。宋怀河等^[14]采用石油醚-甲苯双溶剂体系对煤沥青进行超临界抽提,改善沥青的炭化性质。石油醚可脱除沥青中的轻组分,而甲苯除去了其中的较重组分及QI,从而调整了沥青的组成和分子量分布。

3.2 反应性调节

煤沥青中若含有适量的高活性反应组分,则热缩聚反应可平稳进行,易得到各向异性的纤维状结构。从原料的化学组成来看,在热处理温度高于300℃时,各种烃类的反应活性依次是稠环芳烃<芳烃<烯烃<烷烃。原料分子侧链的种类和长度对中间相的形成也有关系,侧链上的碳原子数越多,侧链越长,分子的极化作用越大,长轴上的范德华力越强,平面分子越容易定向排列^[6]。

氢化(使用 H_2 或供氢性溶剂)、烷基化、共炭化等都可对中间相沥青进行改性。Yamada等^[15]使用四氢喹啉作为供氢溶剂对沥青进行处理,向煤沥青中引入环烷结构,大大提高了中间相的流动性,并且甲基和亚甲基含量增多。程相林等^[16]向煤沥青中添加聚丙烯塑料(WPS)与煤沥青共炭化,中间相的含量由65%提高到了100%,光学结构从粗镶嵌结构改善为广域融并体。

3.3 软化点调节

软化点是表示沥青质量优劣的重要参数,高软化点的沥青挥发分少,粘结性好,成焦率高。工业上提高沥青软化点的方法是对沥青改质,提高沥青中的 β 树脂含量。国内外学者进行了很多研究,单长春^[17]为获得优质针状焦原料,对原料添加菲残油改质。

B. Petrova等^[18]分别用95% H_2SO_4 、30% H_2O_2 、65% HNO_3 和空气在160℃处理煤沥青,结果表明用这几种氧化剂处理后的煤沥青中甲苯不溶物(TI)和QI含量均得到提高,煤沥青的软化点提高了,其中 H_2SO_4 的效果最显著,空气氧化的效果最

弱。在加热的条件下 H_2SO_4 、 H_2O_2 、 HNO_3 分解产生的 O_2 与煤沥青反应,苯环侧链的甲基和亚甲基被羧基取代,煤沥青中氧含量增加,芳香度变大,软化点升高。Mcnamara J F等^[19]研究了 I_2 处理后的煤沥青,实验表明,在100℃用 I_2 处理煤沥青,它的粘度增加,并且处理效果随时间的增加更明显,这主要是由于煤焦油发生了脱氢聚合反应,使软化点升高。

3.4 流变性调节

沥青的流变性决定着热处理前期煤沥青的物理迁移。粘流态沥青会在速度梯度(或力场)的作用下发生构象变化,即沿外力方向伸展及取向。由各向同性沥青生成各向异性的小球体,然后成长融并,显示流动模式。流变性好的沥青为小球体的形成提供了良好的环境,从而得到广域型光学结构。

杨琴^[20]用咪喃树脂作增塑剂对煤沥青改性,研究表明咪喃树脂使煤沥青原有的胶束破坏,降低了煤沥青分子自身的跃迁能,从而改善了煤沥青的流变性,其合适的添加量为3.6%~9.0%。许斌等^[21-22]分别以石蜡、硬脂酸、油酸作添加剂对武钢焦化厂提供的沥青进行改性。研究表明这3种表面活性剂均能降低煤沥青的表面张力,有效改善煤沥青的高温流变性能,起到降粘增塑作用。达到相同粘度时,改性沥青所需温度可提高10℃左右。Kiser^[23]通过向煤沥青中添加生物柴油进行改性,研究表明生物柴油因带有酯类官能团,在降低煤沥青粘度时,也降低软化点和提高残炭值。

3.5 残炭值调节

煤沥青的残炭值对炭素制品的孔隙率、密度、机械强度和电阻率等各向性能影响很大,残炭值越高,制品的体积密度越大,机械强度和导电性能越好。提高残炭值的方法主要有添加剂改性、高温热聚合和氧化法等。

改性添加剂按作用机理不同可分为2类:一种是以S、 $KMnO_4$ 和 $KCrO_4$ 为代表的促进沥青氧化的添加剂;另一种是以苯醌、二乙烯基苯和对甲基苯甲醛为代表的硝基芳烃和 $FeCl_3$ 等,可使沥青分子缔合为更大分子的添加剂。宋发举等^[24]采用平平加和单甘酯2种表面活性剂研究其对煤沥青残炭值的影响,发现随着表面活性剂用量的增加,煤沥青的残炭值经过降低升高再降低的过程。这是由于表面活性剂挥发和在高温下与煤沥青发生的共聚

或缩聚反应,都在一定程度上提高了煤沥青的残炭率。

高温热聚合和空气氧化均是将沥青放入反应容器中,鼓入惰性气体或空气,程序升温至反应温度并恒定一段时间。在沥青的热聚合过程中,沥青原料的性质、反应温度、时间、压力和升温速率对沥青的质量都有一定的影响。J. Machnikowski 等^[25]采用空气氧化方法对煤沥青进行轻度氧化,获得软化点为 140~210℃的改性沥青,同时残炭值得到提高。研究表明,软化点升高是由于空气氧化提高了沥青的芳香碳百分率和芳香环的取代率,轻度氧化可促进沥青脱氢聚合和烷基取代,重度氧化抑制中间相的发展。

张怀平等^[26]将空气氧化与氮气热缩聚进行了比较,结果表明 2 种方法都促进了煤焦油脱氢缩聚反应的进行,提高了煤沥青的软化点和残炭值,但空气氧化法所制备沥青具有较高的 O/C 原子比和残炭值,成焦后光学结构各向异性单元的尺寸随氧化时间增加而减小。而氮气热缩聚法成焦后呈广域各向异性光学结构。

3.6 结晶度调节

为了生产优质的针状焦用煤沥青,新日铁提出了要提高原料的结晶度。新日铁^[27]添加酚类物质到沥青中,对其混合物进行热处理,具体方法是将煤焦油、重液化煤油、石油渣油等除去轻质馏分,得到软化点(SP)大约 25℃的软沥青,然后添加 1% 的酚,苛性碱作为催化剂,最好在加压条件下,反应时间 5 min 以上,反应温度 250℃以上(最好大于 300℃),直到中间相沥青形成,除去中间相沥青中未反应的酚,然后将沥青焦化得到针状焦。新日铁^[28]同时也提出将醇添加到沥青中,热处理后得到改性沥青,具体方法是将异丙醇或二甘醇等加入到煤焦油沥青中,同时添加苛性碱、碳酸碱或焦油基等作为催化剂,然后在 250℃以上进行热处理,得到改性沥青。

4 结 语

中国用煤沥青生产针状焦经多年的研究已取得长足进展,正形成独具特色的高技术产业。虽然针状焦原料及工业化生产技术仍不如美国和日本等发达国家,但中国的许多学者都在不断地摸索和试验,调制出优良的煤系针状焦原料,使生产的针状焦质量符合国际标准。作为以煤为主要能源的

国家,也是煤沥青生产大国,开辟煤沥青的新用途,解决世界原油危机,无疑是十分必要的。

参考文献:

- [1] 肖瑞华. 煤焦油化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] 徐兵, 唐波, 常红兵, 等. 煤系针状焦技术的研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(12): 119-122.
- [3] 孙会青, 曲思建, 王利斌. 低温煤焦油的利用现状[J]. 洁净煤技术, 2008, 14(5): 34-38.
- [4] 张家康. 炭材料工程基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 87-125.
- [5] 柴田和哉. ニードルコークスの製造方法[P]. 日本专利: JP10168461A, 1998-06-23.
- [6] R A Greinke, L S Singer. Constitution of coexisting phases in mesophase pitch during heat treatment: Mechanism of mesophase formation[J]. Carbon, 1988, 26(5): 665-670.
- [7] R. Menendez. Relationships between pitch composition and optical texture of coke[J]. Carbon, 1997, 35(4): 555-562.
- [8] Brooks J D, Taylor G H. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase[J]. Carbon, 1965, 3(2): 185-193.
- [9] R. Moriyama, J. - i. Hayashi, T. Chiba. Effects of quinoline-insoluble particles on the elemental processes of mesophase sphere formation[J]. Carbon, 2004, 42(12-13): 2443-2449.
- [10] Zhang Zhongming, Wu Xiaosu. Study on the condition optimal treatment technology of coal tar pitch[J]. Journal of China Coal Society, 2009, 34(12): 1687-1692.
- [11] Nittetsu Chemical Industrial Co., Ltd. Process for preparing a raw material for the manufacture of needle coke[P]. US Patent: US4127472, 1978-11-28.
- [12] S. Eser, Robert G J. Carbonization of Petroleum Feedstocks II: Chemical Constitution of Feedstock Asphaltenes and Mesophase Development[J]. Carbon, 1989, 27(6): 889-897.
- [13] 山田修嗣, 立早. 由超临界气体抽提从沥青调制炭材料原料—抽提机理[J]. 新型炭材料, 1989(4): 60-61.
- [14] 宋怀河, 刘朗, 王茂章. 煤焦油沥青不同改性产物炭化性质的比较研究[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(1): 69-74.
- [15] Yamada Y, Matsumoto S. Optically Anisotropic Texture in Tetrahydroquinoline Soluble Matter of Carbonaceous Mesophase[J]. Tanso, 1981, 107(1): 144-146.
- [16] 程相林, 查庆芳. 煤系中间相形成过程中的共熔效应[J]. 新型炭材料, 2009, 24(1): 50-54.

- [17] 单长春,刘春法,杜勇,等.精制沥青结构对中间相热转化过程的影响[J].炭素技术,2009,28(1):14-16.
- [18] B Petrova,T Budinova,N Petrov,et al. Effect of different oxidation treatments on chemical structure and properties of commercial coal tar pitch[J]. Carbon,2005,43(2):261-267.
- [19] Mcnamara J F,Harte A M. Three dimensional analytical simulation of flexible pipe wall structure[J]. Proceedings of the International Offshore Mechanics and Arctic Engineering Symposium,1992,114(2):69-75.
- [20] 杨琴,李铁虎,林起浪,等.呋喃树脂对煤沥青流变性能的影响[J].新型炭材料,2005,20(1):60-67.
- [21] 许斌,欧阳春发,古立虎.油酸改性沥青流变性能的研究[J].武汉科技大学学报,2002,25(4):345-348.
- [22] 许斌,欧阳春发,李铁虎.硬脂酸改性沥青流变性能的研究[J].煤炭转化,2002,25(4):82-86.
- [23] Melvin D Kiser,Michael B Summer,Brian K Wilt,et al. Viscosity modification and control of pitch [A]. Light Metal [C]. USA: Country of Publication,2006: 531-534.
- [24] 宋发举,李铁虎,王大为,等.表面活性剂对煤沥青浸渍性能的影响[J].航空材料学报,2006,26(5):73-75.
- [25] J Machnikowski,H Kaczmarzka,Gerus Piasecka,et al. Structural modification of coal-tar pitch fractions during mild oxidation-relevance to carbonization behavior [J]. Carbon,2002,40(11):1973-1947.
- [26] 张怀平,吕春祥,李开喜,等.煤焦油的改质研究[J].燃料化学学报,2002,30(4):322-326.
- [27] NIPPON STEEL CORP,SHINNITTETSU KAGAKU. Preparation of mesophase pitch for carbon product [P]. Japan Patent: JP60208394,1985-10-19.
- [28] NIPPON STEEL CORP,SHINNITTETSU KAGAKU. Preparation of mesophase pitch for carbon product [P]. Japan Patent: JP60208393,1985-10-19.

Modulation of coal tar pitch for needle coke

YU Wen-feng¹, ZHOU Xia-ping¹, XU Dong-sheng², YIN Si-cong², ZHANG Pi-xiang²

(1. College of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Kunming Iron and Steel Coking Company, Anning 650302, China)

Abstract: The requirements and modulation methods of raw materials for coal needle coke is introduced. Two kinds of raw material refining processes in industry are discussed. Highlight the technical development of raw materials properties such as components, reactivity, softening point, rheology, residual carbon value and crystallinity at home and abroad. The development prospects of coal tar pitch modulation in China is forecasted.

Key words: needle coke; coal tar pitch; raw material refining; modified

(上接第15页)

Application of on line ash analyzer in Huafeng coal preparation plant

WANG Qiang, KONG Xiang-wei

(Huafeng Coal Preparation Plant, Xinwen Mining Group Co., Ltd., Ningyang 271400, China)

Abstract: Introduce the characteristics of Qinghua on line ash analyzer and its practical effects in Huafeng coal preparation plant. The results show that this ash analyzer has the advantages of convenient, real-time, accurate and so on which guarantee the quality of commercial coal, decrease accidents, creat economic benefits of 2.8732 million each year, gets great social and economic benefits. At last, introduce the maintenance and management of this ash analyzer.

Key words: ash analyzer; measured value; assay value; ash content; repeatability; stability