

粘结剂用煤沥青质量状况分析

高 芸¹, 齐书奎¹, 李玉财²

(1山东民生煤化有限公司, 山东 济宁272100; 2山西宏特煤化工有限公司, 山西 交城030500)

摘要: 煤沥青中QI分为原生和次生, 影响原生QI的主要因素有: 炼焦配煤的组成、煤料的粒度容重、炼焦温度和煤的水分等; 影响次生的是: 煤焦油加工设备材质和煤焦油蒸馏工艺及煤沥青改质方法。煤沥青主要作为成型碳素材料粘结剂, 目前质量还存在未去除携带QI、焦油蒸馏时加碳酸钠使沥青中钠离子偏高、对中间相(次生QI)含量和大小没有控制手段和检验方法等。针对这些问题, 我国煤沥青生产厂在技术开发、引进、产品开发、完善检验手段等方面开展了大量工作。

关键词: 煤沥青; 粘结剂; 喹啉不溶物; 质量改进

中图分类号: TQ522.63 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620(2007)04-0022-03

Quality Status Analysis of Coal Tar Pitch as Binder

GAO Yun¹, QI Shu-kui¹, LI Yu-cai²

(1 Shandong Morningsun Coal Chemical Co., Ltd., Jining 272100, China; 2 Shanxi Hongte Coal Chemical Co., Ltd., Jiaocheng 030500, China)

Abstract: QI in coal tar pitch are divided into primary QI and secondary QI. The main influence factors of primary QI include coking blend, the particle size and unit weight of coal charge, the temperature of coking and the water content of coal. And those of secondary QI include the materials of coal tar processing equipment, the technology of coal tar distillation and the modifying methods of coal tar pitch. Coal tar pitch is used as a molding carbon binder. The quality of binder pitch still leaves much to be desired, in that, unremoving QI, higher the sodium ion cost by adding sodium carbonate and the lack of effective control means and testing methods for the intermediate phase. For settling these problems, the plants producing coal tar pitch have done a great deal of works in technical development and introduction, produce development and analysis improvements.

Key words: coal tar pitch; binder; quinoline insolubles; quality improvement

1 前 言

煤沥青是煤焦油加工的主要产品之一, 是煤焦油蒸馏提取各种馏分后的残留物。煤沥青在常温下为黑色固体, 无固定的熔点, 呈玻璃相, 受热后软化, 继而熔化, 密度为1.25~1.35 g/cm³。按其软化点高低分为低温、中温和高温沥青3种。中温沥青产率约为煤焦油的54%~56%。煤沥青的组成极为复杂, 与煤焦油的性质及杂原子的含量有关, 又受炼焦工艺制度和煤焦油加工条件的影响。表征煤沥青特性的指标很多, 如沥青软化点、甲苯不溶物(TI)、喹啉不溶物(QI)和煤沥青流变性等。

煤沥青主要用途是作为成型碳材料的粘结剂, 也可用于耐火材料工业, 煤沥青的其它用途还有生产针状焦、防腐材料、中间相碳微球、超高功率石墨电极用浸渍沥青、燃料等。在沥青生产和使用中经常检测的性质有软化点、QI、TI、结焦值、黏度等, 对性能影响最大的是QI、TI和结焦值。

2 煤沥青中的QI和TI

煤沥青是由很多高分子量的芳香族化合物组成的复杂混合物，一般难于从中提取出单独的具有一定化学组成和结构的单一物质。通常采用各种不同溶剂对其进行萃取，将其分成若干组分来研究。由于研究目的、溶剂和操作细节不同，煤沥青有多种分组方法，其中比较常用是分成 α 、 β 和 γ 三种组分。

作为成型碳材料的粘结剂用沥青，人们最感兴趣的是 α 组分，即喹啉不溶物(QI)和甲苯不溶物(TI)。 β 组分(又称为 β 树脂)是沥青中不溶于甲苯而溶于喹啉的组分，其值等于TI与QI之差。 β 树脂是高、中分子量的稠环芳烃，粘结性好，结焦性好，作为粘结剂沥青含有一定的 β 树脂是需要的。由于沥青中 β 树脂含量是由QI和TI决定的，沥青指标当中受关注的也是QI和TI，对粘结剂性能影响最大的是沥青中的QI。国内外煤沥青生产和使用者都对煤沥青QI进行了大量细致的研究。

2.1 煤焦油和煤沥青QI的来源

生产煤沥青的原料是煤焦油，煤焦油是生产冶金焦的副产物，大规模煤炭化生产冶金焦的条件为：1 000~1 200 °C下停留14~20 h。除焦炭作为主产品(约75%，相对入炉干煤计)外，还有焦炉煤气、水、苯、氨和煤焦油等。焦油收率大约为原料煤的2.5%~4.0%(随焦煤挥发分变化)。当今煤焦油主要在大规模的蒸馏工厂进行加工(年加工能力10~40万t)。

国内绝大部分焦油蒸馏加工工厂生产软化点为80~90 °C(环球法)的中温沥青，少数工厂生产软化点约30 °C的软沥青。对于某些应用，需要具有更高软化点的沥青，即“改质沥青”，具有100~120 °C的软化点，可以在减压条件下或采用热处理方法由中温沥青生产，也可用软沥青生产。

2.2 煤沥青中QI的分类

2.2.1 原生QI 一般把煤炼焦过程中产生的QI称为原生QI(或一次QI)。煤炭化生产冶金焦时，是在隔绝空气条件下加热的，随着温度升高，煤发生错综复杂的物理、化学变化。经过一定时间的热分解，挥发物质逐渐析出，挥发物经过炽热的炉墙和焦炭时，受热而发生裂解，形成了大量的正常QI(或称自然QI)。这些正常QI在炼焦化学产品回收时，全部进入到煤焦油。同时在冶金焦生产过程中，炼焦炉的加煤、推焦操作时，许多煤粉和焦粉伴随挥发物带出，这些固体颗粒也在炼焦化学品回收时进入煤焦油中，称为携带QI。

因为煤焦油中的QI在焦油蒸馏过程中浓缩至沥青中(中温沥青或软沥青)，所以焦油中QI的数量影响沥青QI。然而沥青中的QI含量严重影响沥青的可用性，因此，焦油QI含量是首要的。

2.2.2 次生QI 在焦油加工和沥青改质时，由于热作用，可产生中间相小球体，称为次生QI(二次QI或再生QI)，中间相在煤炼焦时不会产生。在煤焦油加工进入沥青中的QI还有腐蚀残余物(如铁等)，以及为防止腐蚀加入的碳酸钠等。

2.3 影响沥青QI的因素

煤的炼焦操作和煤焦油加工操作将影响煤沥青的QI含量及组成。

2.3.1 炼焦操作对煤沥青原生QI的影响 因为煤焦油中的QI在蒸馏时浓缩到沥青中，故焦油的QI含量影响沥青QI含量。QI的数量严重影响焦油和沥青的可利用性。分析煤炭化(炼焦)操作对煤焦油QI数量的影响，对煤焦油加工和煤沥青使用有重要意义。配煤的组成、煤料的粒度和容重、炼焦温度和煤的水分都影响焦油的产出数量、组成和QI含量。

1) 配煤：大规模生产焦炭是采用配煤炼焦(几种煤混合后炼焦)的。我国各地煤种不同，炼焦配煤差异很大，同一型号的焦炉由于炼焦用配煤不同，煤焦油产率和QI含量有很大差异，一般焦油中正常QI含量随配煤中高挥发分煤数量的增加而增加。

2) 煤的粒度：一般情况下，焦油的QI随入炉煤粒度的降低而增加，煤粉形成更多的携带QI并导致较低的容重，由于装入炉的煤量少，减少了从炉墙吸收的热量，提高了通道温度，也使QI增加。

3) 煤料的容重：煤料的容重是影响焦油QI含量的主要因素，容重影响焦炉温度，从而影响QI含量。例如：提高煤的容重，而增加了单位体积煤的重量，从炉墙吸收的热量增加，因此降低了炉墙的温度。另外，容重较大的煤成焦时收缩减小，挥发物上升通道热表面降低。较低的温度和较小的炽热通道面积，产生了较低的自然QI焦油。

4) 炼焦温度：焦炉温度是调节控制炼焦速度的，由焦炭的要求决定了煤在较长的时间内结焦，较快的

炼焦速度需要较高的炉墙温度，从而生成较高QI含量的焦油。

5) 煤的水分：有关资料认为，炼焦配煤水分在4%~6%时容重最小。焦油中QI含量随炼焦配煤容重增加而减少，一般较高水分的炼焦配煤生产的焦油含较低的QI。

2.3.2 煤沥青生产过程对其次生QI的影响 次生QI的形成主要与煤焦油蒸馏工艺和改质沥青的生产方法有关。焦油蒸馏时，固定铵盐会腐蚀蒸馏设备，大多数煤焦油加工厂限制腐蚀的方法是在焦油中加入碳酸钠，最终钠离子转入沥青，使沥青的钠含量从 50×10^{-6} 提高到 200×10^{-6} 以上。煤焦油蒸馏加入的碳酸钠量与焦油中固定铵盐含量有关，固定铵盐含量又与焦油水分含量有关。一般情况下，煤焦油蒸馏时加入的碳酸钠量随水分的增加而增加。

在沥青生产过程中产生的QI还有设备腐蚀产物，主要是铁锈等残余物。防腐加入的钠和设备腐蚀产生的铁在沥青中含量极少，沥青生产时生成QI主要是被称为中间相的次生QI。中间相是沥青热处理时生成的，为沥青中芳香烃分子的缩聚物。中间相是一种液态结晶相，中间相小球直径通常为2~100 μm ，中间相小球的大小及数量对沥青的应用影响很大。

煤焦油蒸馏工艺对QI的影响主要在于重组分（煤沥青）的受热时间和温度，温度越高，受热时间越长将促进QI的生成。一般煤焦油蒸馏时受热温度较低，很少生成QI。煤沥青中的中间相（次生QI）主要是在沥青改质过程中生成，煤沥青的改质方法直接影响中间相生成的数量和小球体直径。

几种典型的沥青改质方法如下：1) 空气氧化法：中温沥青在改质釜内通入空气条件下进行改质，控制温度360 $^{\circ}\text{C}$ 左右，可以使沥青多项指标得到改进。2) 真空闪蒸法：中温沥青在压力8.0~10.6 kPa（绝压）、温度350 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行改质处理。这种方法主要是将中温沥青中的轻质组分闪蒸除去，从而使沥青得到改质，中间相生成量相对较少，很多沥青的使用者希望使用这种沥青。3) 高温热聚法：这是国内外采用较多的一种沥青改质方法，根据工艺和原料的不同，聚合温度在370~430 $^{\circ}\text{C}$ ，控制反应温度和反应时间，可有效调整中间相的数量和小球体大小。

3 粘结剂沥青质量将不断提高

3.1 目前粘结剂沥青质量存在不足

3.1.1 中温沥青作为粘结剂的局限性 中温沥青系焦油蒸馏未经任何处理的残余物，在生产过程中通过控制工艺参数可以使TI值达到15%以上，要控制较高数值（20%）并且保持稳定是非常困难的。这是因为国内焦油蒸馏工艺决定了中温沥青TI含量主要受原料焦油TI含量影响。我国焦炉型号多，炼焦温度差异较大，各地炼焦用煤性质差异也较大，因此，煤焦油性质也不同。这就是我国中温沥青生产方法相同而质量却相差较大的原因。

3.1.2 改质沥青质量有待提高 焦油蒸馏得到的中温沥青或软沥青，进一步加工生产改质沥青。改质沥青的生产工艺重点是调整煤沥青的软化点、QI、TI和 β 树脂等指标。改质后的煤沥青一个重要指标QI含量却在一定程度上受中温沥青含量的影响，波动范围很大，作为粘结剂沥青对碳素制品的生产是不利的。从我国市场上流通的中温沥青质量来看，QI含量在3.5%~8.5%范围内，QI含量的大范围变化，直接影响改质沥青TI和 β 树脂的含量也变化。另外，国内改质沥青生产尚未对微量元素和QI组成等进行控制，其生产与应用与发达国家存在一定差异。

3.1.3 煤沥青中QI性质上的差异，影响煤沥青的应用 焦炭的用途不同，炼焦工艺也不同，低温、中温炼焦占有一定比例，一些工厂专门加工低温、中温煤焦油。不同煤焦油在组成上有很大差异，低温、中温煤焦油含酚高，烷烃、烯烃含量也明显高于高温煤焦油。因此，不同种类煤焦油生产的沥青在组成和性质上存在很大差异（见表1）。

表1 某厂低温煤焦油沥青指标

指标	试样1	试样2	试样3
QI/%	2.19	1.77	

TI/%	17.46	28.35	
灰分/%	0.64	0.44	
软化点/℃	95.5	105	120
结焦值/%	38.43	42.19	45

用溶剂处理高温煤沥青，将其分为富含QI和不含QI两个组分，富含QI组分称为重相。对重相进行回收溶剂处理可以得到重质煤沥青，质量指标见表2。重质煤沥青与中温沥青、改质沥青性质有很大差别，虽然QI含量很高，却完全来自于中温沥青（或软沥青），在溶剂处理过程不产生二次QI。

表2 重质沥青质量指标

指标	试样1	试样2	试样3
QI/%	8.01	11.21	16.39
TI/%	26.15	31.24	30.75
软化点/℃	85.5	81.5	93.0
结焦值/%	48.06	50.26	54.03

3.2 粘结剂沥青质量的改进措施

为满足碳材料生产对粘结剂沥青的要求，各沥青生产厂在提高粘结剂沥青质量上做了大量工作，特别是近几年进展较快。

3.2.1 控制钠离子在沥青中的含量 (1) 焦油蒸馏前静置脱水时，采用药剂脱水工艺，降低进入蒸馏系统焦油的水含量，降低焦油固定铵盐含量，同时也减少了碳酸钠的加入量。(2) 蒸馏前，焦油用超级离心机进行脱水、脱渣处理，可降低焦油进入蒸馏系统中的含水量。(3) 引进先进技术，山西焦化厂引进法国IRH焦油蒸馏工艺，加碱是在焦油蒸馏切取沥青以后进行的。

3.2.2 控制粘结剂沥青的机械杂质 沥青中机械杂质对碳素制品的生产不利。国家对环境的要求越来越严格，各炼焦厂采用无烟装煤，使一部分煤尘、焦粉混入煤焦油，如果焦油蒸馏前不除去，将进入沥青当中。就目前煤沥青质量指标和检验方法来看，沥青中的QI包括机械杂质，具体数值体现不出来。工业发达国家煤焦油蒸馏前普遍采用超级离心机进行脱渣，除去焦油中的机械杂质。我国已有多家焦油加工厂采用了这种脱渣技术，并在国内逐渐推广应用，焦油进行脱渣处理后，明显减少了煤沥青中的机械杂质，使其内在质量明显提高。

3.2.3 开发新产品提高沥青的内在质量 随着碳素生产技术装备水平的提高，碳素制品质量的提高和种类的增加，对煤沥青的质量提出了更高的要求。煤沥青的出口，也要求生产高质量的粘结剂沥青。煤沥青生产企业在沥青产品的开发，质量指标的完善等方面做了很多工作。

1) 满足用户需要，开发特种沥青。我国石墨电极生产厂家很多，各厂技术装备水平差距很大，对粘结剂沥青的要求不同。针对这种市场需求，相继开发了特种中温沥青和特种沥青等（质量指标见表3）。

表3 特种沥青质量指标

指标	特种中温沥青1	特种中温沥青2	特种沥青1	特种沥青2
软化点/℃	80~90	80~90	90~100	90~100
QI/%	4~9	8~12	5~12	8~14
TI/%	20~25	25~28	24~28	26~30

2) 采用新工艺。我国改质沥青生产普遍以中温沥青为原料，釜式热聚合工艺，使煤沥青质量得到了很大提高，不仅满足了国内市场，还部分出口。但是这种工艺也存在不足，一是原料中温沥青易凝固，在生产

和运输过程当中易堵管道，不易计量等；另外由于原料中温沥青易结焦，在聚合时不仅聚合釜由于结焦须定期清理，同时产品T1和 β 树脂很难达到用户要求。山西宏特煤化工有限公司采用了以下两种工艺，使沥青质量得到了很大改善。①连续釜式加压热聚合工艺：以中温沥青为原料，采用4釜串联加压热聚合工艺。由于4釜串联，物料流量大，在每个釜内的停留时间短；加压聚合，釜内物料黏度相对小，延长了生产周期，产品质量得到了很大提高，可以控制T1大于30%或 β 树脂大于20%。②管式炉加热连续热聚合：以软沥青为原料，采用管式炉加热。这种工艺的特点是：原料软化点（黏度）低，可以选择合适流量计准确计量，有利于产品质量的稳定；原料在管式炉内加热后送到聚合釜内停留一段时间，物料在聚合釜内不加热，只是保温过程，不结焦、生产周期长；单套装置产量大。

3) 煤沥青的指标不断完善。碳素制品性能的不断提高，要求粘结剂沥青质量不断完善，对粘结剂沥青的黏度、馏程等指标提出要求，同时，作为粘结剂沥青，原生Q1中的自然Q1被公认为是有用组分，携带Q1为有害组分，应予以去除。煤沥青生产企业在工艺控制上积极去改善粘结剂的这些性能，并完善化验手段，煤沥青的内在质量不断提高。

在表征煤沥青的特性指标中，最受关注的是Q1，工业发达国家对粘结剂沥青不同Q1含量及特征提出要求。沥青出口时，有的定单对中间相（二次Q1）含量和中间相小球体直径提出要求。这将促使我国粘结剂沥青指标进一步改善，对我国碳素制品质量的提高将起到积极作用。

[返回上页](#)