

Винахід відносяться до процесів отримання електродного пеку, котрий використовується як зв'язуюче при виробництві графітових електродів.

Електродний пек, котрий використовується як зв'язуюче, повинен містити не більше 8%, а електродний пек, котрий використовується для просочення матеріалів - не більше 6% речовин, котрі не розчиняються в хіноліні ($\alpha 1$ - фракція). Такий вміст $\alpha 1$ - фракції зумовлений тим, що більш високий її вміст погіршує графітизацію зв'язуючих та просочувальних матеріалів за рахунок речовин, що не розчиняються в хіноліні, не фільтруються через пористе тіло електроду, а це все різко знижує його реологічні властивості.

Відомо, що введення в пек невеликої кількості інтенсифікуючої добавки - модифікатора веде до інтенсифікації процесів полімеризації та конденсації, що і підвищує реологічні властивості пеку, зумовлює підвищення його коксування. [В.Б.Привалов, М.А.Степаненко "Каменноугольный пек", М, Металлургия, 1981, с. 111-123].

В Україні найбільш розповсюджений процес отримання високотемпературного пеку шляхом продування середньотемпературного пеку повітрям [«Справочник коксохимика» под редакцией А. К. Шелкова, том 3 «Улавливание и переработка химических продуктов коксования», Металлургия, М, 1966, с.327-329]. Суть процесу полягає в продувці повітря через пек, в результаті чого в ньому проходить накопичення продуктів ущільнення, підвищення температури розм'якшення пеку за рахунок процесів дегідрування з послідовними процесами конденсації-полімеризації багатокільцевих ароматичних сполук, в той же час з повітрям відводяться пекові дистиляти, а повітря виконує роль хімічного агенту і роль змішувача.

До недоліків цього процесу слід віднести те, що в печі проходить накопичення висококонденсованих сполучень $\alpha 1$ - та $\alpha 2$ - фракцій, при цьому $\alpha 1$ -фракція погіршує якість пеку. Повітря, що проходить через пек виносить пекові дистиляти [В.Б.Привалов, М.А.Степаненко "Каменноугольный пек", М, Металлургия, 1981, с. 168-169]. Пекові дистиляти являють собою найбільш легкі і стійкі до дії кисню речовини, які з конденсаторів-холодильників, що встановлені на реакторах, самопливом подають в збірник, відпрацьоване повітря направляється в скруббер для очистки, потім в піч для спалювання або каталітичного окислення його шкідливих речовин, тобто наявні втрати пеку та маса повітря, яке треба очистити або спалити, що є досить накладним процесом.

Відомий процес отримання електродного пеку шляхом термообробки кам'яновугільного пеку з присадкою у вигляді мономера дифурфуриліденацетону в кількості 3-15% мас., коли середньотемпературний пек обробляють при температурі 70-80°C протягом 25-35 хвилин. Отриманий модифікований пек має стабільні по якості властивості, має характеристики з покращеними пластифікуючими та коксуючими властивостями [Ав. св. СССР №1772130 А1 «Способ получения электродного пека», С10 С1/16, опубл. 30. 10.1991, бюл. №40]. До недоліків даного процесу належить використання модифікатора у вигляді спеціальної речовини, що повинна закуповуватись для даного процесу, до того ж її введення супроводжується інтенсивними спученням та спіненням пеку, що сприяє викидам пеку в оточуюче середовище.

Відомі спроби отримати електродний пек, коли до середньо-температурного пеку марки Б вводили модифікуючу добавку високомолекулярних речовин коксохімічного походження [В.М.Егоров, д.т.н. Э.И.Малый «Влияние высокомолекулярных органических отходов на свойства каменноугольного пека», Металлургическая и горнорудная промышленность, №5, 2002.], які і обрані як прототип. Згідно цих спроб відомо, що опробовані відходи - модифікатори сприяють збільшенню коксового числа пеку при добавлянні до 10% фусів кам'яновугільних та полімерів бензольного відділення до 4%, в той час, як добавка кубових залишків веде до різкого зменшення коксового числа. В розвинення вищезгаданого [Б.И.Малый «Модифицирование пека отходами коксохимического производства», Металлургическая и горная промышленность», №6, 2002] добавка до середньотемпературного пеку полімерів бензольного відділення (2-4)% мас. знижує температуру розм'якшення до 65°C, знижує в'язкість пеку і підвищує його термостійкість; при добавленні фусів в тих же долях температура розм'якшення пеку залишається такою ж, як і була, тобто відбувається тільки підвищення термостійкості. До того ж, процес добавлення полімерів бензольного відділення, супроводжується спіненням та спученням пеку, що є недоліками даного процесу, бо крім викидів пеку неможливо якісно перемішати цю суміш, відповідно - і отримати якісний модифікований електродний пек. Добавка фусів значно збільшує вміст $\alpha 1$ - фракції, що збільшує зольність пеку, яка різко погіршує його якість готового продукту.

До недоліків цих двох процесів отримання модифікованого пеку, які вибрані в якості прототипів, слід віднести незавершеність самих експериментів, неможливість на такому етапі ввести ці процеси в виробництво.

В основу винаходу поставлена задача доопрацювати і реалізувати процеси отримання електродного пеку з використанням середньотемпературного пеку та добавки до нього модифікатора - інтенсифікуючого агенту (добавки) з відходів та вторинних продуктів коксохімічного виробництва.

Поставлена задача вирішується тим, що процес отримання електродного пеку, отриманого при фракціонуванні кам'яновугільної смоли та введення в нього інтенсифікуючого агенту згідно з винаходом відрізняється тим, що як інтенсифікуючий агент (модифікатора-добавки) використовують полімеризований при 300-360°C розплав з температурою розм'якшення 40-120°C з вторинних продуктів коксохімічного виробництва у складі:

полімерів бензольного відділення ректифікації сирого бензолу, %

10-40,

антраценової фракції, %

25-75,

суміші кислих смол, %.

10-40,

який додається до середньотемпературного пеку в кількості від 1% до 8% вагових.

Добавка до кам'яновугільного пеку, до складу якої входять полімери бензольного відділення ректифікації сирого бензолу, антраценова фракція, суміш кислих смол перемішана і розігріта до 300-360°C полімеризується. Утворюється добавка з температурою розм'якшення 40-120°C. Розплав добавки має ту ж в'язкість, що і пек. Добавка - інтенсифікуючий агент - містить у своєму складі органічні сульфокислоти та

ненасичені сполуки, які у вигляді розплаву добре змішуються з кам'яновугільним розплавом пеку, в тому числі і за рахунок розчинення, а при підвищених температурах вступають з компонентами пеку в хімічну взаємодію, спричиняючи та інтенсифікуючи поліконденсаційні та інші процеси прирощення олігомерних ланцюгів. Завдяки цьому процес виготовлення електродних та інших сортів пеків прискорюється, виникає можливість досягти більш інтенсивного накопичення у кінцевому продукті - пеці - компонентів та речовин розчинних у толуолі, проте нерозчинних у хіноліні. По друге - це дає змогу повністю відмовитись від застосування інших інтенсифікуючих засобів або значно їх скоротити. Процентне співвідношення компонентів добавки вибрано з умов, що після поліконденсації та полімеризації компонентів добавки, температура розм'якшення добавки буде в межах 40-120°C.

Подача у пек добавки у вигляді кислих смол (сульфокислот) та полімерів бензольного відділення ректифікації сирого бензолу, матеріалів, котрі здатні до поліконденсації, можлива лише за умови їх попередньої переробки, бо інакше при введенні їх в пек відбувається його спучення, спінення що перешкоджає рівномірному змішуванню добавки з пеком, а це, в свою чергу, погіршує якість отриманого пеку. Обраний склад суміші, з якої виготовляється добавка, забезпечує уникнення цих явищ, при цьому не втрачається здатність добавки інтенсифікувати процес термообробки пеку. Переробка добавки (модифікатора) полягає в попередній термообробці при 300-360°C суміш кислих смол, полімерів бензольного відділення та антраценової фракції, яка вводиться для деякого гальмування інтенсивних процесів полімеризації та поліконденсації кислих смол з полімерами бензольного відділення, дає змогу отримати однорідний по складу продукт, який не спінюється, не розшаровується в процесі технологічного використання. Вміст складових добавки зумовлений температурою розм'якшення добавки в межах 40-120°C, так як розплав добавки при цих температурах за своєю плавкістю, густиною подібний до розплаву кам'яновугільного пеку, що забезпечує їх якісне змішування, яке можна проводити на існуючому устаткуванні смолопереробного цеху (навіть за допомогою дозувальних насосів).

Використання як добавки до кам'яновугільного пеку відходів та вторинних продуктів коксохімічного виробництва - полімерів бензольного відділення ректифікації сирого бензолу, суміші кислих смол та антраценової фракції спрощує процесі утилізації відходів, забезпечує охорону навколишнього середовища, забезпечує умови отримання якісного електродного пеку в коксохімічній промисловості. Практично встановлено, що введення добавки до пеку до 1% вагового не впливає на якість пеку, а введення добавки більше 8% вагових значно збільшує вміст сірки, що вже негативно впливає на якість пеку. Введення добавки в кількості від 1% до 8% вагових забезпечує отримання електродного пеку заданої якості. До того ж, реалізація цього процесу отримання електродного пеку потребує значно меншого часу.

Процес реалізується таким чином.

Попередньо в окремому кубі-реакторі готується інтенсифікуючий агент-добавка. Для чого в куб-реактор подаються в розплавленому вигляді компоненти агента в відповідних масових пропорціях, де вони підігріваються до 340-360°C. В процесі їх перемішування (насосом, інжекційним змішувачем, звичайною мішалкою) проходять процеси полімеризації та конденсації компонентів, утворюється добавка з температурою розм'якшення в діапазоні від 40 до 120°C.

Далі пек температурою 340-360°C насосом подається з цеху смолорозгонки в куб-реактор, туди ж дозовано насосом подається і інтенсифікуючий агент-добавка у вигляді полімеризованого розплаву полімерів бензольного відділення, антраценової фракції та суміші кислих смол з температурою 340-360°C. Змішування компонентів може проводитись за рахунок перемішування їх в самому кубі-реакторі або попередньому змішуванні в інжекційному змішувачі 2 подачею в куб-реактор або змішуванням за допомогою насоса. Час перебування суміші в кубі-реакторі залежить від того, які властивості повинен мати електродний пек. Процес отримання електродного пеку з використанням інтенсифікуючої добавки полягає в інтенсифікації процесів полімеризації багатокільчатих ароматичних сполук, їх дегідруванні, збільшенні густини при зменшенні температури розм'якшення.