ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248888

(11) (B1)

(51) Int. Cl.[4]
C 10 C 1/18

/22/ Přihlášeno 18 09 85
/21/ PV 6635-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 01 88

(75)
Autor vynálezu
KALOČ MIROSLAV doc. ing. CSc., OSTRAVA, ROUBÍČEK VÁCLAV ing. CSc., JANÍK MIROSLAV ing. CSc., VALAŠSKÉ MEZIŘÍČÍ, ROJÁK ANTONÍN prom. ped. CSc., OSTRAVA

(54) Způsob přípravy smoly s řízeným obsahem vysokomolekulárních látek

Způsob přípravy smoly s řízeným obsahem vysokomolekulárních látek pro pojivé a impregnační účely při výrobě průmyslového uhlíku a pro výrobu anizotropního grafitizovatelného polokoksu, v podstatě spočívá v extrakci černouhelného dehtu nebo smoly vhodným rozpouštědlem, které je směsí 70 až 82 % objemových alifatických uhlovodíků a 18 až 30 % objemových aromatických uhlovodíků. Černouhelný dehet se smíchá s rozpouštědlem v hmot. poměru 1:1 až 1:7 při teplotě nižší je teplota varu nejníževroucí složky rozpouštědla. Tato směs se samovolně sedimentačně rozdělí na dvě vrstvy. Horní vrstva, jež je směsí rozpouštědla a rozpustné části dehtu, se destilačně rozdělí na rozpouštědlo, nízkovroucí část dehtu a smolu. V případě, že postup vychází ze smoly, získané jako destilační zbytek frakční destilací černouhelného dehtu, obsahuje horní vrstva vedle extrahovatelných podílů smoly jen rozpouštědlo, které se destilačně oddělí.

Vynález řeší způsob přípravy smoly s řízením obsahem vysokomolekulárních látek pro pojivé a impregnační účely při výrobě průmyslového uhlíku a pro výrobu anizotropního grafitizovatelného polokoksu.

Jako pojivo drceného elektrodového koksu při výrobě průmyslového uhlíku i jako surovina k výrobě smolného koksu se používá černouhelná smola. Vyrábí se z černouhelného koksárenského dehtu tak, že odvodněný dehet se na destilačním zařízení rozdělí na destilovatelné podíly - - dehtové oleje a nedestilovatelný podíl - černouhelnou smolu.

Podle teploty ukončení destilace se získá smola s různě vysokou teplotou měknutí, případně ji lze ještě změnit dodatečnou úpravou podle účelu použití. Tato smola obsahuje 10 % hmot. i více podílu nerozpustného v chinolinu, jenž je nevitavitelný, bez plastifikačních i pojivých vlastností a ve smole působí jako inertní látka.

Podíl nerozpustný v chinolinu zhoršuje pojivé vlastnosti smoly, ztěžuje její penetraci do zrn koksu, a tím omezuje její použitelnost při impregnaci vypálených tvarovek z průmyslového uhlíku. Do značné míry také snižuje pevnost uhlíkových tvarovek, převážně elektrod, a zhoršuje jejich elektrotechnické vlastnosti.

Černouhelná smola se také používá k výrobě elektrodového koksu. Vlivem podílu nerozpustného v chinolinu však v ní nelze překarbonizační teplotní úpravou vytvořit dostatek anizotropní mezifáze jako spojitou fázi, aby po karbonizaci vznikl anizotropní grafitizovatelný koks.

Přitom je svým obsahem síry do 0,5 % hmot. černouhelná smola vhodná k přípravě nízkosirného elektrodového koksu. Dosud se pro výrobu grafitizovatelného anizotropného koksu používají jako surovina produkty ze zpracování ropy, jež však mají ale převážně vysoký obsah síry /až do 3 % hmot./, a proto i vyrobený koks má vysoký obsah síry, čímž je značně omezena jeho použitelnost.

Pro obsah látek nerozpustných v chinolinu ve smole je rozhodující jejich obsah ve výchozím dehtu. Proto také nelze použít dehty s vysokým obsahem látek nerozpustných v chinolinu na výrobu pojiva pro elektrody /elektridová smola/ a rovněž z nich nelze vyrobit grafitizovatelný koks s anizotropní /jehličkovitou/ strukturou.

Z tohoto důvodu se k výrobě elektrodové smoly mohou používat pouze dehty s nízkým obsahem těchto látek, jejich produkce však není postačující k pokrytí spotřeby elektrodové smoly. Naproti tomu k výrobě anizotropního koksu nelze použít ani dehty - smoly s nízkým obsahem látek nerozpustných v chinolinu.

Zlepšení výše uvedeného stavu, tedy snížení obsahu až úplné odstranění látek nerozpustných v chinolinu ze smoly nebo dehtu, lze dosáhnout úpravou dehtu nebo smoly podle tohoto vynálezu. Jeho podstata spočívá v extrakci černouhelného dehtu nebo smoly vhodným rozpouštědlem, které je směsí 70 až 82 % objemových alifatických uhlovodíků a 18 až 30 % objemových aromatických uhlovodíků.

Černouhelný dehet se smíchá s rozpouštědlem v hmotnostním poměru 1:1 až 1:7 při teplotě nižší je teplota varu nejníževroucí složky rozpouštědla. Tato směs se samovolně sedimentačně rozdělí na dvě vrstvy. Horní vrstva, jež je směsí rozpouštědla a rozpustné části dehtu, se destilačně rozdělí na rozpouštědlo, nízkovroucí část dehtu a smolu.

V případě, že postup podle vynálezu vychází ze smoly, získané jako destilační zbytek frakční destilací černouhelného dehtu, obsahuje horní vrstva vedle extrahovatelných podílů smoly jen rozpouštědlo, které se destilačně oddělí. Rozpouštědlo je možno použít k opakované extrakci a nízkovroucí část dehtu se využije obdobně jako dehtové oleje, získané při destilaci dehtu podle dosavadního stavu.

Využívá se při tom fyzikálně chemických schopností organických rozpouštědel oddělit z dehtu nebo smoly podíly různé molekulové hmotnosti. I když má každé jednotlivé rozpouštědlo schopnost extrakčním srážením - koagulací oddělit podíl dehtu - smoly úměrně svým solvatačním vlastnostem z koloidního systému do samostatné fáze, ukázalo se výhodným použití dvou strukturně odlišných rozpouštědel, alifatického a aromatického.

Tím se dosáhne optimální hustoty a viskozity směsi, což má zásadní význam pro možnost sedimentačního oddělení vyloučených nerozpustných látek ve formě samostatné tekuté fáze. Dále je možno pracovat s takovým systémem rozpouštědel při nízkých teplotách a lze je také snadno destilačně oddělit v dobré čistotě, což umožňuje jejich opakované použití bez nutnosti regenerace po každé operaci.

Podle účinnosti oddestilování nízkovroucí části dehtu lze připravit smolu s teplotou měknutí odstupňovanou podle potřeby aplikace. Nerozpustná část dehtu, zbývající jako spodní vrstva při extrakci, slouží jako meziprodukt pro další koksochemické zpracování.

Využitím postupu podle vynálezu se dosáhne oddělení podílů dehtu - smoly, závadných při použití smoly jako pojiva, impregnační látky i jako suroviny při výrobě anizotropního polokoksu. Působením vhodného rozpouštědla se změní fyzikálně chemická struktura dehtu - smoly natolik, že dispergovaná vysokomolekulární částice dehtu - smoly se z koloidního systému dehtu-smoly oddělí /koagulují/ jako samostatná fáze, již je možno ze systému mechanicky oddělit.

Oddestilováním rozpouštědla a těkavé části dehtu se pak získá smola se sníženým obsahem, za zcela prostá podílů nerozpustných v chinolinu. V této podobě má výhodné rheologické vlastnosti jako pojivo drceného elektrodového koksu, jako látka k impregnaci průmyslového uhlíku, dále pak je zejména vhodná k přípravě anizotropního polokoksu technologií pozdržného koksování. Použitím smoly podle vynálezu se výrazně zvýší kvalita elektrod a umožní se vyrábět z černouhelného dehtu anizotropní a nízkosirný polokoks.

Způsob přípravy a použití smoly podle vynálezu vyplývá z následujících příkladů:

P ř í k l a d 1

Černouhelný dehet s obsahem 3,8 % hmot. látek nerozpustných v chinolinu byl v průtočné aparatuře při teplotě 75 °C mísen v poměru 1:2 s rozpouštědlem tvořeným směsí 80 % objemových technického benzinu a 20 % objemových benzenu. Směs se po smíchání dobře rozvrstvila a jednotlivé vrstvy se kontinuálně odtahovaly. Z horní vrstvy se nejprve destilačně oddělilo rozpouštědlo a další destilací do 300 °C se vydestilovaly nízkovroucí podíly dehtu.

Destilační zbytek byla upravená smola s teplotou měknutí 48 °C /Kraemer-Sarnow/. Neobsahovala látky nerozpustné v chinolinu. V laboratorní koksovací aparatuře se tato smola koksovala za podmínek pozdržného koksování a získalo se 18,3 % hmot. koksu, vztaženo na výchozí dehet, s obsahem 11,4 % hmot. prchavých látek. Koks po kalcinaci do 1 300 °C měl hustotu 2,13 $g.cm^{-3}$ a součinitel teplotní roztažitosti $alfa_v$ činil $3,8 \times 10^{-7}$.

P ř í k l a d 2

Černouhelný dehet jako v příkladu 1 byl zpracován stejným postupem, ale při poměru s rozpouštědlem 1:6,5 a rozpouštědlo obsahovalo 70 % objemových technického benzinu a 30 % objemových benzenu. Smola z horní vrstvy po oddestilování rozpouštědla a nízkovroucí části dehtu opět neobsahovala látky nerozpustné v chinolinu a její teplota měknutí činila 47 °C /Kraemer-Sarnow/. Po koksování se získalo 23 % hmot. koksu, vztaženo na výchozí dehet, s obsahem 12,6 % hmot. prchavých látek. Koks po kalcinaci měl hustotu 2,12 $g.cm^{-3}$ a součinitel teplotní roztažitosti $alfa_v$ činil $5,1 \times 10^{-7}$.

P ř í k l a d 3

Černouhelný dehet byl zpracován podle příkladu 1, pouze destilace se ukončila při teplotě 370 °C. Získala se smola s teplotou měknutí 80,5 °C /Kraemer-Sarnow/ a obsah látek nerozpustných v chinolinu činil 0,8 % hmotnostních.

P ř í k l a d 4

200 g černouhelné smoly z frakční destilace černouhelného dehtu o teplotě měknutí 60 °C /Kraemer-Sarnow/ s obsahem 9,8 % hmot. látek nerozpustných v chinolinu se při teplotě 75 °C smíchalo s 1 400 ml rozpouštědla podle příkladu 1. Po 20 min míchání se nechala směs rozsadit na dvě vrstvy. Horní vrstva se oddělila dekantací a oddestilovalo se z ní rozpouštědlo.

Po destilaci zbyla smola s teplotou měknutí 55 °C /Kraemer-Sarnow/ s obsahem 0,8 % hmot. látek nerozpustných v chinolinu. Tato smola se karbonizovala postupem jako v příkladu 1 a získal se koks s obsahem 10,8 % hmot. prchavých látek, ve výtěžnosti 48,2 % hmot. na vsazenou černouhelnou smolu. Po kalcinaci měl tento koks hustotu 2,14 $g.cm^{-3}$ a součinitel teplotní roztažitosti $alfa_v$ činil $4,2 \times 10^{-7}$.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy smoly s řízeným obsahem vysokomolekulárních látek pro pojivé a impregnační účely při výrobě průmyslového uhlíku a pro výrobu anizotropního grafitizovatelného koksu, vyznačující se tím, že se černouhelný dehet nebo smola z frakční destilace černouhelného dehtu smíchá s rozpouštědlem, které je směsí 70 až 82 % objemových alifatických uhlovodíků a 18 až 30 % objemových aromatických uhlovodíků, v hmotnostním poměru 1:1 až 1:7 při teplotě nižší než je teplota varu nejníževroucí složky rozpouštědla, sedimentačně se odloučí jako horní vrstva směs rozpouštědla s rozpustnou částí dehtu nebo smoly a destilačně se rozdělí na rozpouštědlo, nízkovroucí podíly dehtu a upravenou smolu nebo na rozpouštědlo a upravenou smolu.

Severografia, n. p., MOST

Cena 2,40 Kčs