

ИССЛЕДОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСШТАБАХ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО - НЕФТЯНОГО ПЕКА ПНД

**А. А. Угапьев, И. В. Ким, И. О. Дошлов, М. И. Лубинский,
П. А. Синьшинов**

Иркутский государственный технический университет
г. Иркутск

Сибирь – бурно развивающийся регион с постоянно растущими объемами производства алюминия. БрАЗ, ИркАЗ, СаАЗ и строящийся Тайшетский алюминиевый завод-это промышленные гиганты, вырабатывающие ежегодно миллионы тонн алюминия. Положительное влияние этих предприятий на экономику Сибири трудно переоценить, но вместе с тем нужно отметить что технология производства на этих заводах остается неизменной уже много лет и нуждается в серьезной модернизации. Вред наносимый экосфере региона весьма и весьма велик, в том числе и за счет применения устаревших и вредных материалов. С целью поддержания экологического баланса внутри региона, сохранив при этом темпы и объемы производства алюминия, наиболее актуальной становится проблема поставки качественной и экологичной углеродной продукции для металлургических предприятий Иркутской области и Восточносибирского региона отвечающей самым высоким требованиям экологической безопасности.

В последнее время повысились требования к качеству углеродных материалов и санитарно-гигиеническим условиям связанных с получением и переработкой пеко-коксовых композиций в виде графитовых электродов, анодной массы, обожженных анодов, конструкционных материалов, электроугольных изделий.

Широко используемые для приготовления этих углеродных материалов каменно-угольные пеки отличаются довольно высоким содержанием бенз(а)пирена (1,2 – 4%), чем обусловлена их высокая канцерогенная активность. Бенз(а)пирен относится к первому классу опасности и опасен для человека даже при малой концентрации, поскольку обладает свойством биоаккумуляции. Поэтому в мировой практике известны попытки перевода предприятий на использование нефтяных пеков, которые обладают значительно более низким содержанием канцерогенных веществ. Концентрация бенз(а)пирена по ре-

зультатам исследований составляет в пеках из крекинг-остатков 0,04 – 0,15%, в пиролизных пеках – 0,3 – 0,8%.

На базе ОАО «АНХК» и по технологии Иркутского государственного технического университета (СТБ «Технолог») была получена опытная партия нефтяного пека ПНД с улучшенными экологическими и технологическими характеристиками.

Пек нефтяной ПНД является перспективным заменителем существующему каменноугольному пеку в производстве анодной массы, в связи с преимуществом по экологическим, технологическим и экономическим параметрам.

Нефтяной пек представляет собой битуминозный материал черного цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях нефтяной пек - твердое вещество, переходящее при нагревании в вязко-текучее состояние.

В зависимости от назначения нефтяной пек может быть использован как связующий или пропитывающий материал при изготовлении графитированных электродов, анодной массы, обожженных анодов, конструкционных материалов на основе графита, электроугольных изделий, угольных и коксовых брикетов. Независимо от вида изделия в процессе приготовления этих углеродных материалов присутствуют два компонента: связующий материал - пек; твердый наполнитель - кокс, графит, сажа, уголь.

Роль связующего сводится к обволакиванию тонкой пленкой частиц наполнителя, прониканию в его поры и образованию пастообразной пеко-коксовой массы, которая после прессования приобретает заданную форму. Спрессованные сырые ("зеленые") заготовки проходят стадию обжига. В ряде случаев кроме обжига материал требует дополнительной пропитки пеком и последующего обжига. Обычно все эти операции заканчиваются графитацией при температурах до 2500°C.

С одной стороны, существующее монопольное использование каменноугольного

ИССЛЕДОВАНИЕ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ПОЛУЧЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСШТАБАХ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО - НЕФТЯНОГО ПЕКА ПНД

пека в качестве связующих и пропитывающих углеродных материалов, а также ограниченной масштаб испытаний технологических особенностей применения нефтяных пеков ставят обязательное условие - близость физико-химических и реологических свойств нефтяных и каменно-угольных пеков. С другой стороны, существенная разница в природе сырья, перерабатываемого в эти углеродистые материалы, не позволяет считать такой подход достаточно правомерным.

По-видимому, единственным надежным критерием оценки пригодности нефтяных пеков может быть их технологическое испытание непосредственно в производстве электродных, конструкционных материалов и анодных масс. Только такие испытания способны дать объективную и комплексную оценку качества нефтяных пеков.

При одинаковой температуре размягчения каменноугольные пеки имеют значительно более высокую коксуюемость и отличаются намного большим содержанием α -фракции, чем нефтяные пеки. Причем у вакуумоотогнанных крекинговых пеков содержание α -фракции в 5-16 раз ниже, и пиролизных пеков на 7-12% ниже абсолютного содержания α -фракции в каменноугольном пеке с аналогичным значением температуры размягчения.

Таким образом нефтяные пеки, по сравнению с каменноугольными, содержат меньшее количество поликонденсированных ароматических соединений, имеют более низкое соотношение С/Н и следовательно значительно меньший выход коксового остатка. Пониженная коксообразующая способность затрудняет их использование взамен каменноугольного пека, несмотря на лучшие экологические характеристики вследствие значительно меньшего содержания канцерогенных полициклических ароматических углеводородов.

Учитывая эти особенности получаемых нефтяных пеков, нами была изучена возможность получения связующего путем модифицирования нефтяных вяжущих диспергированной нефтекоксовой мелочью. Благодаря этому решаются 2 важные проблемы:

- Получение нефтяного пека с заданным содержанием α -фракции, которой в недостаточном количестве содержится в пиролизных и вакуумоотогнанных крекинговых пеках.
- Утилизация нефтекоксовой мелочи, которая в достаточном количестве образуется при производстве нефтяного кокса.

Нами было исследовано влияние сырьевого состава нефтяных остатков (битумов, гудронов), количества вводимой нефтекоксовой мелочи, а также температурного режима в процессе изготовления связующего и доказано, что при модифицировании нефтяных вяжущих могут быть получены связующие, удовлетворяющие требованиям производства анодной массы.

Таблица 1 – Результаты лабораторных испытаний пека ПНД

Наименование показателя	Норма	Метод испытания
Температура размягчения, °С – по кольцу и шару	85-95	ГОСТ 11506
Массовая доля летучих веществ, %	14	ГОСТ 9951 или ГОСТ 6382
Массовая доля серы, %, не более	1,4	ГОСТ 1437
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, (α -фракция), %, не менее	20	ГОСТ 7847
Зольность, %, не более	0,1	ГОСТ 22692 или ГОСТ 11512
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не менее	250	ГОСТ 4333

Таким образом как видно из таблицы 1 нефтяной пек ПНД отвечает всем требованиям, предъявляемым к каменноугольным пекам: содержание α -, β -, γ -фракций, а также значительно превосходит в качестве по таким показателям как:

- содержание золы;
- массовая доля серы;
- массовая доля летучих веществ.

Как показывает санитарно-эпидемиологическое заключение содержание канцерогенных веществ (бенз(а)пирена) практически отсутствует.

Предложенная нами схема производства нефтяного пека ПНД реализована на Ангарском НПЗ ОАО «АНХК» с учетом особенностей организации производственных процессов внутри предприятия. В производстве нефтяного пека используются: 1) нефтяные вяжущие, получаемые на установке окисления асфальта и экстракта деасфальтизации; 2) нефтекоксовая мелочь, которую получают на установке замедленного коксования с использованием тяжелой смолы пиролиза, поступающей с ОАО «Ангарский завод полимеров».

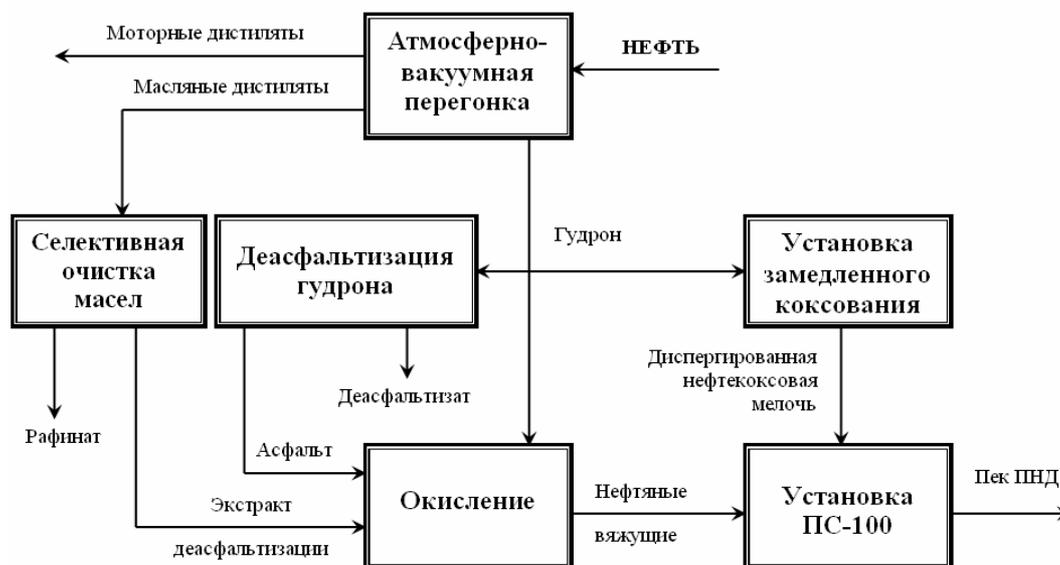


Рисунок 1 – Взаимосвязь производства нефтяного пека с другими технологическими процессами Ангарского НПЗ ОАО «АНХК»

Нефтяной кокс, поступающий с установки замедленного коксования, при необходимости подвергается дополнительной обработке – измельчению в дезинтеграторе, что позволяет более равномерно распределить нефтекоксовую мелочь во всем объеме нефтяного вяжущего и получить продукт с однородным составом.

По результатам цикла исследований опубликованы статьи и тезисы на различных международных, всероссийских и региональных конференциях. Данный проект принимал участие в Седьмой Китайско – Российско - Монгольской выставке по науке и технике в г. Маньчжурия и Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи в г. Москва., где был отмечен дипломами.

Наш проект привлекателен для инвесторов своей рентабельностью и коротким сроком окупаемости (около 2 лет). Себестоимость нефтяного пека примерно в 1,5 раза ниже чем у каменноугольного. Также в ходе промышленных испытаний было выявлено следующие закономерности: экономия анодной массы необходимой для выплавки 1 тонны алюминия составляет около 10 %, примерно такая же экономия наблюдается и для энергетических затрат (электроэнергия).

Потенциальными потребителями данного продукта являются алюминиевые производства Восточно-Сибирского региона и в перспективе и страны в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нефтяной пек как альтернатива каменноугольному пеку-Научно-практическая конференция посвященная 80-летию ИргТУ и химико-металлургическому факультету: Издательство ИргТУ, Иркутск 2010, Ким И.В., Козиенко А.И., Дошлов И.О., Угапьев А.А.
2. Экологические требования к нефтяным пекам - Материалы Всероссийской студенческой научно-практической 2010конференции с международным участием, «Безопасность-2010» г. Иркутск, А.А. Угапьев, И.В. Ким, П.А. Лобова
3. Технологический комплекс по получению современных композиционных вяжущих - Пятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2010»г. Москва, Угапьев А.А, Ким И.В, Вершилло Е.А., Лубинский М.И.
4. «Технические условия на новый вид углеродистого восстановителя для цветной металлургии на основе суммарного нефтяного кокса» - VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности. Иркутск, ОАО «СибВAMI», 30-31 октября 2008 Дошлов О.И., Ахметов С.А., Иванов Е.С., Дошлов И.О, Ёлшин Н.А., Лебедева И.П., Лубинский М.И.
5. «Высокореакционные нефтяные коксы как восстановители для цветной металлургии» - Всероссийская научно –практическая конференция с международным участием«Перспективы развития промышленного производства кремния», Шелехов, 2006 г. Дошлов О.И., Синьшинов Д.А., Лебедева И.П., Синьшинов П.А., Иванов Е.С., Дошлов И.О., Осипов Д.И.