

УДК 665.642

Основные технологии производства нефтяных связующих материалов (пеков)

© И.К. Баторова¹, Е.А. Голубева², В.А. Кузнецова³, М.С. Ковалёв⁴Иркутский национальный исследовательский технический университет
г. Иркутск, Российская Федерация

Нефтяные пеки являются важным связующим компонентом электродных и анодных масс, обеспечивающим текучесть, пластичность, однородность при смешивании с коксом-наполнителем и прочность, электросопротивление, реакционную способность при последующих операциях обжига изделий. При изучении возможности производства нефтяных пеков были опробованы различные технологические приемы переработки нефтяного сырья: вакуумная переработка, термополиконденсация, окисление и т.д.

Ключевые слова: нефтяные пеки, нефтяной кокс, каменноугольный пек, поликонденсация

Basic technologies of production of oil connecting materials (pitch)

© Irina K. Batorova, Elizaveta A. Golubeva, Vera A. Kuznetsova, Mikhail S. Kovalev

Irkutsk National Research Technical University
Irkutsk, Russian Federation

Petroleum pitches are an important binder component of the electrode and anode masses, providing fluidity, plasticity, uniformity when mixed with coke-filler and strength, electrical resistance, reactivity in subsequent operations of roasting products. Therefore, when studying the possibility of producing oil pitch, various technological methods for the processing of crude oil were tested: vacuum processing, thermal polycondensation, oxidation, etc.

Keywords: oil pitches, petroleum coke, coal tar pitch, polycondensation

Технологические процессы производства нефтяного пека – эффективного заменителя каменноугольного пека в качестве связующего материала в производстве анодов и электродов – были начаты еще в СССР в 70-х гг. Многолетний опыт исследования различных видов сырья и производства показал, что в наибольшей степени пригодны высокоароматизированные продукты: смолы пиролиза этилового производства и крекинг-остатки.

Нефтяные пеки заметно отличаются от каменноугольных пеков (с одинаковой величиной температуры размягчения) по групповому химическому составу, плотности, выходу летучих веществ, они не ухудшают качества углеводородных материалов. Применение нефтяных пеков в пеко-коксовых композициях заметно изменяет их свойства, придает большую пластичность, снижает вязкость [1].

Получение нефтяного пека вакуумной перегонкой

В качестве сырья для получения нефтяных пеков наиболее желательны остаточные

¹ Баторова Ирина Константиновна, студент группы ХТТбп-18-1 Института высоких технологий, e-mail: vip.sharagulova@mail.ru

Irina K. Batorova, a student of High Technologies Institute, e-mail: vip.sharagulova@mail.ru

Ковалёв Михаил Сергеевич, студент группы ХТТбп-18-1 И Института высоких технологий, e-mail: Kovaliev1990@inbox.ru

Mikhail S. Kovalev, a student of High Technologies Institute, e-mail: Kovaliev1990@inbox.ru

² Голубева Елизавета Андреевна, студент группы ХТТбп-18-1 И Института высоких технологий, e-mail: zoloto.2014@list.ru

Elizaveta A. Golubeva, a student of High Technologies Institute, e-mail: zoloto.2014@list.ru

³ Кузнецова Вера Анатольевна, студент группы ХТТбп-18-1 И Института высоких технологий, e-mail: 6vera6kuznetsova6@gmail.com Vera A. Kuznetsova, a student of High Technologies Institute, e-mail: 6vera6kuznetsova6@gmail.com

⁴ Ковалёв Михаил Сергеевич, студент группы ХТТбп-18-1 И Института высоких технологий, e-mail: Kovaliev1990@inbox.ru

Mikhail S. Kovalev, a student of High Technologies Institute, e-mail: Kovaliev1990@inbox.ru

нефтепродукты, обладающие высокой плотностью, ароматичностью и малым содержанием серы. Однако из-за высокой потребности в сырье такого качества для коксования ресурсы малосернистых нефтяных остатков являются ограниченными. Поэтому возникает потребность вовлечения в переработку сернистых дистиллятных крекинг-остатков, являющихся побочным продуктом процесса получения сырья для технического углерода [2].

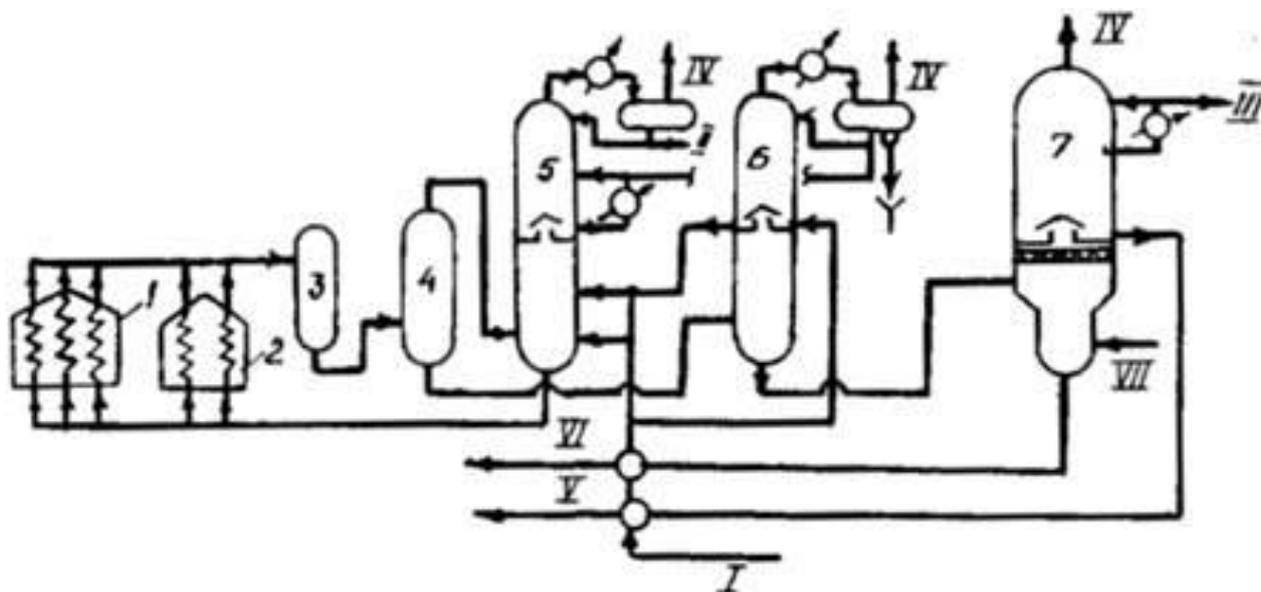


Рис. 1. Технологическая схема процесса получения пека вакуумным концентрированием: 1, 2 – печи; 3 – реакционная камера; 4 – испаритель высокого давления; 5 – колонна; 6 – испаритель низкого давления; 7 – вакуумная колонна. Поток: I – сырье; II – бензин; III – легкий газойль; IV – газы; V – тяжелый газойль; VI – пек; VII – пар

Вакуумная перегонка крекинг-остатка при температуре 385–390 °С и остаточном давлении 0,011–0,013 Мпа позволяет получать нефтяные пеки с температурой размягчения 82–90 °С, выходом летучих веществ – 60–64%. Эти пеки имеют низкую плотность и содержат незначительное количество α -фракции, что не позволяет таким пекам на равных конкурировать с каменноугольными пеками, даже с учетом экологичности данного вида продукции [3].

Получение нефтяных пеков методом термополиконденсации

Термополиконденсация позволяет получать пеки с температурой размягчения 65–100 °С, плотностью 1250–1300 кг/м³ при следующих условиях процесса: температура 420–430 °С, продолжительность 3–5 ч. Увеличение температуры процесса до 460–510 °С при снижении продолжительности процесса до 1–5 мин. и последующая выдержка в реакторе при 380–440 °С в течение 1–3 ч позволяют также получить нефтяной пек для алюминиевой промышленности.

Нефтяные пеки, полученные термополиконденсацией смолы пиролиза в двух последовательно работающих реакторах и имеющие температуру размягчения 65 и 100 °С, соответственно, могут быть в последующем смешаны в различных пропорциях.

Получаемые таким способом нефтяные пеки показали неудовлетворительные результаты при изготовлении анодной массы по причине наличия ряда недостатков [4]:

- в связи с использованием в качестве сырья сернистых дистиллятных крекинг-остатков получаемые нефтяные пеки имеют повышенное содержание серы, наличие которой нежелательно при приготовлении анодной массы в алюминиевой промышленности;
- полученный нефтяной пек содержит недостаточное количество четко контролируемой α -фракции, которая играет решающее значение при производстве самообжигающихся электродов в алюминиевой промышленности;
- обожженные аноды и электроды на основе полученного нефтяного пека не удовлетворяют требованиям по прочностным характеристикам.

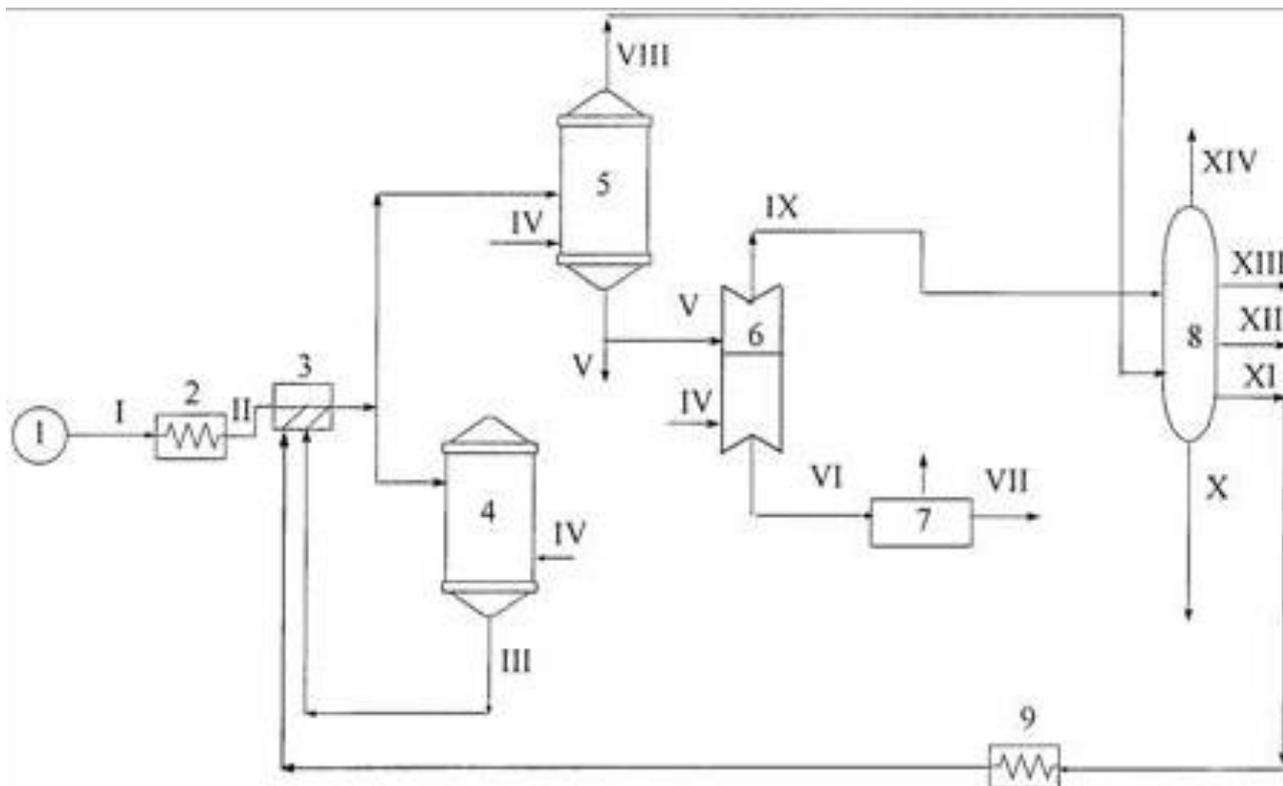


Рис. 2. Технологическая схема процесса получения нефтяного волокнообразующего пека: 1 – блок очистки ТСП; 2, 9 – трубчатая печь; 3 – смеситель; 4 – проточный реактор; 5 – реакционный сепаратор; 6 – вакуумная колонна; 7 – блок ультразвуковой обработки; 8 – атмосферная колонна. Потoki: I – очищенная смола пиролиза; II – термообработанная смола пиролиза; III – реакционная масса; IV – перегретый водяной пар; V – низкоплавкий связующий пек; VI – расплав высокоплавкого пека; VII – высокоплавкий волокнообразующий пек; VIII, IX – отгон низкомолекулярных продуктов; X – вода; XI – тяжелый газойль; XII – легкий газойль; XIII – бензин; XIV – углеводородные газы

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

Таким образом, нефтяные пеки, по сравнению с каменноугольными, содержат меньшее количество поликонденсированных ароматических соединений, имеют более низкое соотношение C/H, 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. В связи с этим стоит острая проблема по созданию новой технологии получения нефтяного пека, лишенного перечисленных недостатков. Важными факторами процесса компаудирования, влияющими на качество получаемого продукта, являются следующие характеристики и параметры:

- размер и плотность частиц измельченного нефтяного кокса. Если частицы кокса будут слишком велики, в процессе транспортировки и разгрузки связующего они оседают на дно под воздействием силы тяжести, откуда впоследствии его чрезвычайно сложно удалить;
- температура смешивания нефтяных остатков с коксом. Зачастую тяжелые нефтяные остатки при комнатной температуре затвердевают или имеют высокую вязкость, исключая эффективное перемешивание. Поэтому при выборе температурного режима смешивания следует учитывать такие факторы: температуру начала разрешения внутренней структуры нефтяных остатков и температуру начала их физико-химических превращений;

- эффективность перемешивания смеси. От эффективности перемешивания смеси зависит равномерность распределения частиц кокса в объеме связующего и как следствие постоянство физико-химических характеристик анода в любой точке; [6]

По данной технологии были получены образцы нефтяного пека с характеристиками, представленными в таблице.

Сравнение основных показателей нефтяного и каменноугольного пеков

Показатель продукции	Величина показателя	
	Нефтяной пек ПНД (АНХК)	Каменноугольный пек (марка А)
Массовая доля воды в твердом пеке, % не более	Отсутствует	4
Температура размягчения, °С	95–106	70–80
А-фракция, %	18–25	19–21
Выход летучих веществ, %	60–66	53–63
Зольность, % не более	0,08	1,2–4
Содержание бенз(а) пиренов, %	Отсутствует	1,2–4
Плотность	1,25–1,32	1,285–1,33

Равномерность распределения мелкодисперсного нефтяного кокса подтверждается микроструктурными исследованиями полученных образцов.

Полученные данные наглядно свидетельствуют о принципиальной возможности замены каменноугольного пека нефтяным пеком, полученного методом компаудирования. Применение данных материалов не требует модернизации и реконструкции технологических линий алюминиевых заводов, работающих как по технологии предварительно обожженных анодов, так и по технологии Содерберга (самообжигающиеся аноды).

Технология производства нефтяных пеков компаундированием имеет очевидные преимущества перед остальными технологиями производства нефтяных связующих материалов за счет своей простоты и эффективности. Кроме того, мощности современных нефтеперерабатывающих заводов России более чем достаточно для обеспечения всех потребностей алюминиевой промышленности России нефтяным связующим постоянного физико-химического состава и стабильными эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, факторы, которые определяют показатели качества специальных нефтяных коксов, для производства кремния разнообразны по своему значению и всегда определяются комплексом технологических режимов.

Библиографический список

1. Угапьев А.А., Дошлов О.И. перспективы применения нефтяного пека ПНД, как альтернативное связующее для производства анодной массы: материалы IV Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «АНХК», 2011
2. Хайрудинов И.Р. и др. применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса: кокс и химия. 1988. № 9. С. 11–12.
3. Теляшев Г.Г. и др. Химия и технология топлив и масел. 1987. № 4. С. 8–10.
4. Хайдуринов И.Р. Махов А.Ф., Садыков Р.Х. Нефтепереработка и нефтехимия. 1992. № 5. С.12–13.
5. Хайрудинов И.Р. Пути получения пека из нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1991. С. 48.
6. Привалов В.Е., Степаненко М.А. каменноугольный пек: получение, переработка, применение. М.: Металлургия, 1981. С. 208.