

## ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Угапьев А.А.

научный руководитель канд. хим. наук Дошлов О.И.  
*Иркутский Государственный Технический Университет*

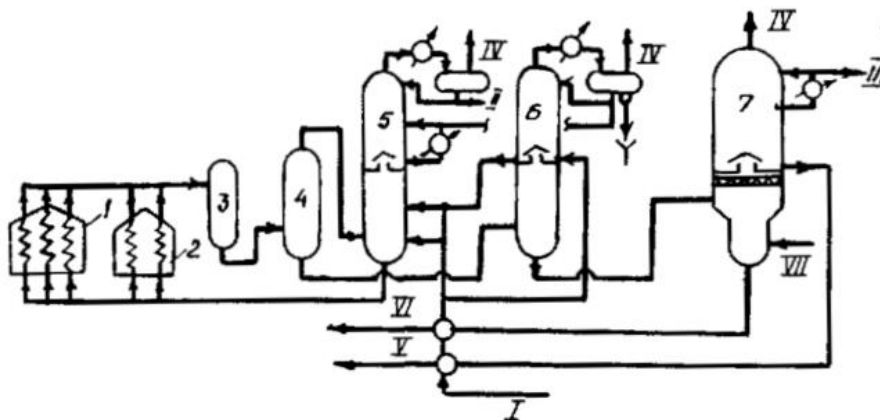
Работы по созданию технологических процессов производства нефтяного пека - эффективного заменителя каменноугольного пека, в качестве связующего материала в производстве анодов и электродов, были начаты еще в СССР в 70-х годах. Многолетний опыт исследования различных видов сырья и качественных показателей получаемых нефтяных пеков показывает, что для их производства в наибольшей степени пригодны высокоароматизированные продукты: смолы пиролиза этиленового производства и крекинг-остатки.

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

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

### Получение нефтяного пека вакуумной перегонкой.

В качестве сырья для получения нефтяных пеков наиболее желательны остаточные 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.



1,2 – печи; 3 – реакционная камера; 4 – испаритель высокого давления; 5 – колонна; 6 – испаритель низкого давления; 7 – вакуумная колонна;

Потоки: I – сырье; II – бензин; III – легкий газойль; IV – газы; V – тяжелый газойль; VI – пек; VII – пар;

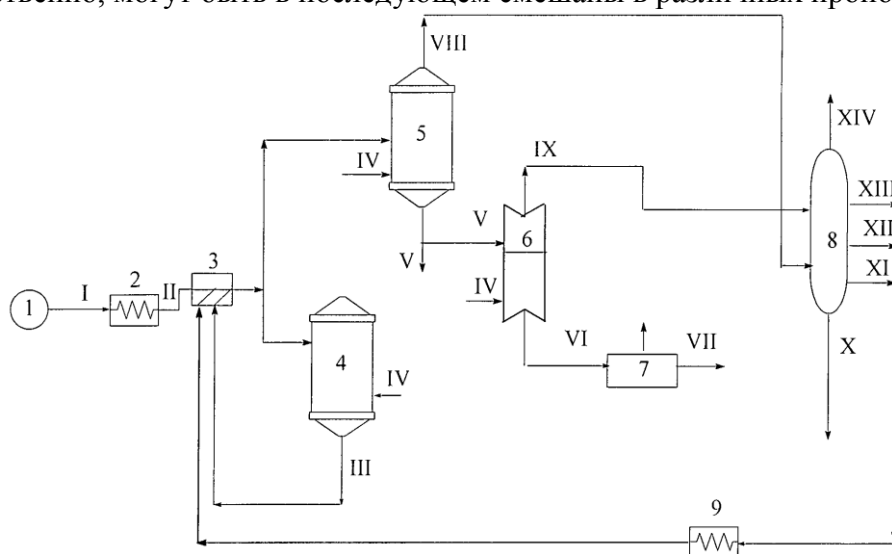
Рисунок 3. Технологическая схема процесса получения пека вакуумным концентрированием

Вакуумная перегонка крекинг-остатка при температуре 385-390°C, остаточном давлении 0,011-0,013МПа позволяет получать нефтяные пеки с температурой размягчения 82-90°C, выходом летучих 60-64%. Эти пеки имеют низкую плотность и содержат незначительное количество  $\alpha$ -фракции (не более 8-10%). Низкая плотность и недостаточное количество  $\alpha$ -фракции не позволяет таким пекам на равных конкурировать с каменноугольными пеками, даже с учетом экологичности данного вида продукции [2].

#### Получение нефтяных пеков методом термополиконденсации.

Термополиконденсация позволяет получать пеки с температурой размягчения 65-100°C, плотностью 1250-1300 кг/м<sup>3</sup> при следующих условиях процесса: температура 420-430°C, продолжительность 3-5 часов. Увеличение температуры процесса до 460-510°C при снижении продолжительности процесса до 1-5 мин., и последующая выдержка в реакторе при 380-440°C в течении 1-3 часов 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°C соответственно, могут быть в последующем смешаны в различных пропорциях.



Аппаратура: 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.

Потоки: 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.

Рисунок 4. Технологическая схема процесса получения нефтяного волокнообразующего пека.

Получаемые таким способом нефтяные пеки показали неудовлетворительные результаты при изготовлении анодной массы по причине наличия ряда недостатков[3]:

- 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  $\alpha$ -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.

При одинаковой температуре размягчения каменноугольные пеки имеют значительно более высокую коксуюемость и отличаются намного большим содержанием  $\alpha$ -фракции, чем нефтяные пеки. Причем у вакуумоотогнанных крекинг-пеков содержание  $\alpha$ -фракции в 5-16 раз ниже, и пиролизных пеков на 7-12% ниже абсолютного содержания  $\alpha$ -фракции в каменноугольном пеке с аналогичным значением температуры размягчения [4].

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.

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет в сотрудничестве с ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (НК Роснефть) разрабатывают технологию получения нефтяного пека компаундированием тяжелых нефтяных остатков с ультрадисперсным нефтяным коксом.[5]

Мелкодисперсный нефтяной кокс выполняет несколько функций:

- Является центром зарождения мезофазы. Как упомянуто выше, нефтяные остатки содержат недостаточное количество природной  $\alpha_1$ -фракции и ультрадисперсный нефтяной кокс восполняет эту недостачу. Равномерное распределение кокса по всему объему связующего при спекании анода обеспечивает анизотропию свойств по всем направлениям и позволяет получить монолитный анод с повышенной механической прочностью;
- Увеличивает плотность нефтяного пека. За счет своей гораздо более высокой плотности нефтяной кокс существенно увеличивает общую плотность нефтяного пека. Для увеличения эффективности рекомендуется использовать прокаленный нефтяной кокс с плотностью 2,05-2,10 кг/м<sup>3</sup>;
- Увеличивает коксовый остаток. Аналогично повышенной плотности кокс имеет повышенный коксовый остаток, что благоприятно сказывается на общем коксовом остатке нефтяного пека;

Важными факторами процесса компаундирования, 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 настолько высокую вязкость исключаящую эффективное перемешивание, поэтому при выборе

температурного режима смешивания следует учитывать такие факторы как температуру начала разрушения 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 его точке;

По данной технологии были получены образцы нефтяного пека со характеристиками представленными в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение основных показателей нефтяного и каменноугольного пеков.

Наименование показателя 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
$\alpha$ -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 компаундирования. 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.

#### Список литературы

1. Хайрудинов И. Р. и др. Применение нефтяной спекающей добавки в производстве кокса: Кокс и химия. 1988. № 9. - с. 11-12.
2. Теляшев Г.Г. и др. ХТТМ - 1987. - №4. - с.8-10.
3. Хайрудинов И.Р., Махов А.Ф., Садыков Р.Х. Нефтепереработка и нефтехимия. – 1992. - №5. – с.12-13.
4. Хайрутдинов И.Р. Пути получения пека из нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1991. 48 с.
5. 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.