

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline: PROCESS: Resins as waste products for the production of carbon-graphite materials.

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 11.10.2014

Обновлено 28.12.2020



Смолы осаждаемые на электрофильтрах после печей обжига при производстве углеграфитовых материалов.



Содержание

1. Введение.....
2. Технологические и экологические проблемы переработки (утилизации) смол обжига, как отходов углеграфитовых производств.....
3. Исходные данные по химическим и физическим свойствам смол обжига.....
4. Радиационно-химическая и термическая модификация смол обжига для увеличения коэффициента коксуетости
5. Материальные балансы. BFD и PFD схемы процессов переработки смол обжига при радиационно-химической и термической модификации.....
6. Выводы.....

Приложения

1. Техническое задание.....
2. Полный хроматографический анализ смол обжига с $T_{кип} \geq 285^{\circ}C$
3. Комплект BFD и PFD схем радиационно-химической модификации смол обжига.....
4. Комплект BFD и PFD схем термической модификации смол обжига.....

Сокращения

- ТЗ – техническое задание
- СО – смолы обжига
- ТДК – тяжелый дизель коксования
- РХ – радиационно-химическая модификация
- ИЛУ – импульсный линейный ускоритель
- УЗК – установка замедленного коксования

1. Введение

Шесть лет назад выполнялись две работы по утилизации смол обжига (СО), которые образуются, как отходы при производстве углеграфитовых материалов и в частности графитированных электродов. После окончания сроков конфиденциальности мы предоставляем единый реферат, так как актуальность утилизации этих опасных отходов не исчезла.

Техническое задание (ТЗ) предполагало увеличение коксемости СО до параметров при которых было бы возможно возвращение в процесс в качестве рецикла. Учитывая, что количество этих отходов очень незначительное, рецикл не может иметь под собой никакой экономической целесообразности, но решается иная, более важная задача в рамках документа «Санитарно-гигиеническая паспортизация канцерогенноопасных организаций и формирование банков данных». Формат этого документа практически одинаковый по всему миру.

Для примера, на Новосибирском электродном заводе образуется около 1000 тонн/год СО, а по всей группе компаний ЭПМ не более 3500 тонн/год. На Румынском предприятии Electrocarbon Slatina SRL выпускающем электроды больших диаметров, количество СО не превышает 1500 т/год. Порядок цифр по количеству отходов примерно такой же и для других предприятий Евроазиатского блока, которые выпускают углеграфитовые материалы.

2. Технологические и экологические проблемы переработки (утилизации) смол обжига, как отходов углеграфитовых производств

Производство углеграфитовых материалов и в частности графитированных электродов, имеет достаточно длинную цепь технологических операций и среди них обжиг. «В процессе обжига связующие вещества, например, каменноугольный пек превращаются в кокс, а так же в процессе обжига формируются качественные характеристики и эксплуатационные свойства электродных и электроугольных изделий».

В процессе перехода связующего в кокс протекают две реакции – термическое разложение и поликонденсация ароматических углеводородов. Значительная часть летучих, выделяющихся в процессе обжига, сгорает в самой печи, но около 20% уходит вместе с дымовыми газами на электрофильтр, а вместе с ними и смолистые вещества – смолы обжига. Степень очистки от смолы на электрофильтрах достигает 98.5%.

Количество отходов в виде СО, на заводах по производству углеграфитовых изделий и в частности электродов, определяется количеством и качеством каменноугольного пека подаваемого на пропитку.

Вопрос утилизации СО является не простым, учитывая чрезвычайно высокую канцерогенность этих отходов. Наиболее часто ликвидацию СО выполняют следующими способами:

- добавки при производстве битумов
- добавки при производстве темных нефтеполимерных смол
- добавки при блендирование темных топлив (флотский мазут, котельное топливо)
- сжигание в высокотемпературных плазменных печах с температурой более 1500°С

Ни один из перечисленных способов, за исключением сжигания, не решает вопроса по снижению канцерогенной активности или исключению ее полностью. Возвращение в процесс собственного производства в качестве пропиточного материала было бы оптимальным решением проблемы, но СО имеют очень низкий коэффициент коксуетности (Конрадсона) в отличии от каменноугольных пеков.

3. Исходные данные по химическим и физическим свойствам смол обжига

Для исследования было предоставлено 10 образцов СО после электрофильтров по пять от каждого предприятия. В **Таблице 1** приведены характеристики каждого из образцов СО до фракционирования. В **Таблице 2** приведены усреднённые показатели СО до фракционирования составленные по **Таблице 1**.

3.1 Показатели качества не фракционированной СО (единичные значения по предприятиям).

Таблица 1.

Предприятие, № заказа, место отбора, дата	Массовая доля воды, %	Плотность при 20°С, кг/м ³	Массовая доля веществ, не растворимых в толуоле, %	Массовая доля веществ, не растворимых в хинолине, %	Массовая доля золы, %
////////////////////	0,42	1277	10,0	2,2	0,55
////////////////////	0,34	1262	8,8	1,3	0,22
////////////////////	0,71	1236	9,7	1,3	0,62
////////////////////	0,91	1244	9,9	2,9	0,20
////////////////////	0,50	1271	11,9	2,5	0,25
////////////////////	0,63	1257	10,7	1,1	0,26
////////////////////	0,24	1262	10,4	1,0	0,24
////////////////////	0,30	1258	13,7	1,4	0,43
////////////////////	0,50	1261	12,5	1,4	0,60
////////////////////	0,29	1260	11,8	0,5	0,57

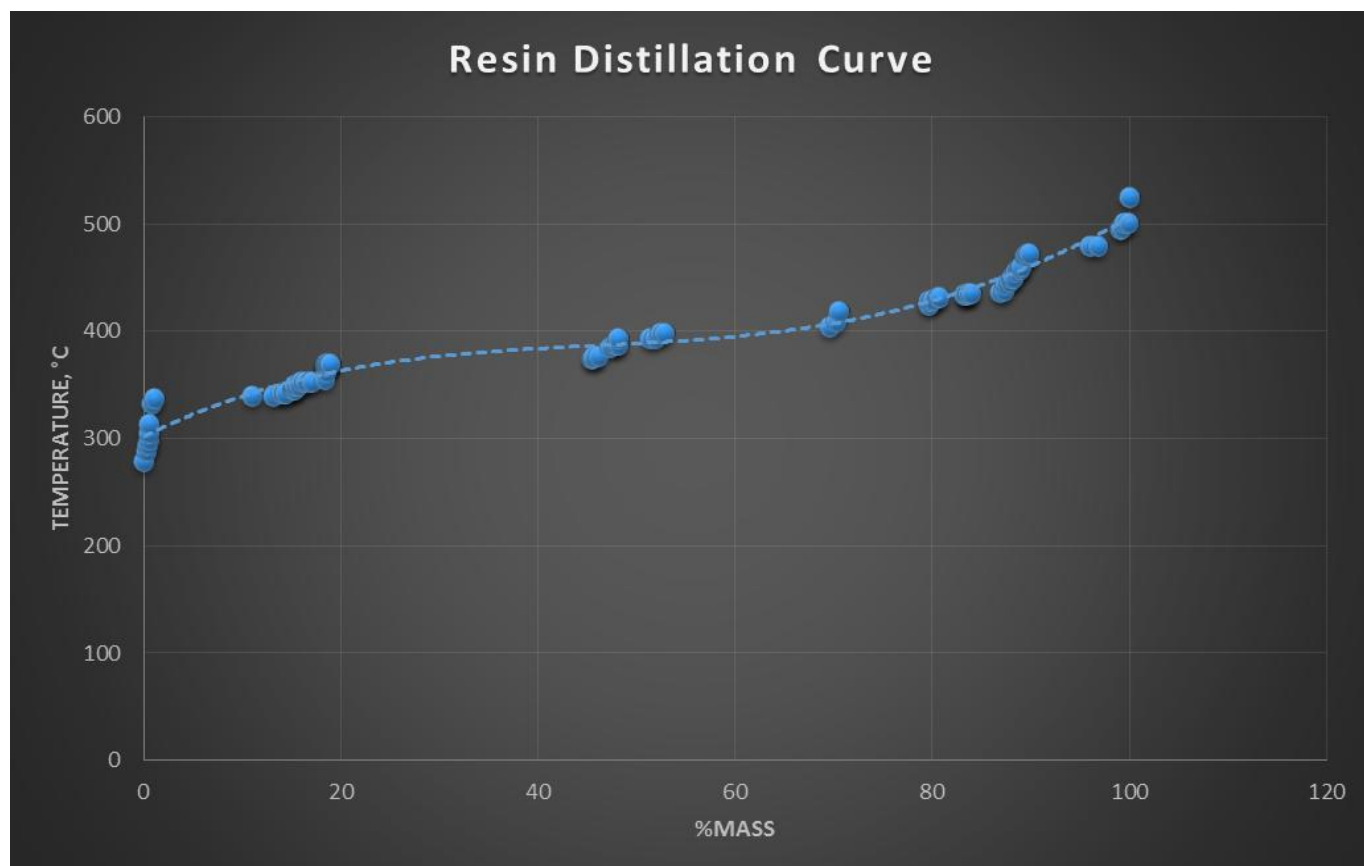
3.2 Показатели качества не фракционированной СО (среднее значение по предприятиям).

Таблица 2.

Место отбора	Массовая доля воды, %	Плотность при 20°С, кг/м ³	Массовая доля веществ, не	Массовая доля веществ, не	Массовая доля золы, %
--------------	-----------------------	---------------------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------

			растворимых в толуоле, %	растворимых в хинолине, %	
Электрофилтры обжиговых печей	0.484	1259	10.94	1.56	0.394

3.3 Вода и легкая ароматика, количество которой не превышало 2% отгонялись при температуре до 150°C. Оставшийся после отгонки продукт имел температуру начала кипения 285°C и конец кипения 525°C. Кривая разгонки представлена.



3.4 При выполнении хроматографического анализа СО с $T_{\text{кип}} \geq 285^\circ\text{C}$ было идентифицировано около 148 ароматических соединений, которые детально представлены в **Приложении 2**. Суммарные количества по группам приведено в **Таблице 3**. Для сравнения в **Таблице 3** приведен хроматографический состав исходного каменноугольного пека, который и используется в качестве пропиточного материала при производстве углеродных материалов и в частности графитированных электродов.

Таблица 3.

	СО	ПЕК
	% масс	% масс
Бензо-(добензо)фураны, фенилфураны	2.2140	0.14%

Нафталены, хромены (хантены)	1.3536	1.68%
Флуорены, Флуорантены	33.2557	28.32%
Азофлуорены (карбозоли)	2.4708	10.59%
Тиосоединения	4.0252	1.69%
Фенантрены	15.7602	1.13%
Азофенантрены, Хинолины	1.5720	1.40%
Пирены перилены	21.6880	19.83%
Антрацены, тетрацены, пентацены (хризены)	6.2208	21.18%
Хиноны, Антрахиноны	1.0089	0.00%
Трифенилены	8.5339	0.35%
Индены, инданы, индолы	0.8925	7.81%
Не определенные и не ясной принадлежности T _{кип} 150-300°C	1.0044	5.88%
ИТОГО	100.00	100.00

4. Радиационно-химическая и термическая модификация смол обжига для увеличения коэффициента коксуюмости

4.1 Результаты облучение СО (T_{кип} ≥285°C) электронным пучком, т.е. радиационно-химической модификации (РХ) представлены в общем виде по группам, а также показаны изменения коэффициенты коксуюмости (Конрадсона), **Таблица 4**. Детальные материалы хроматографического анализа по каждому из 148 ароматических соединений приведены в **Приложении 2**.

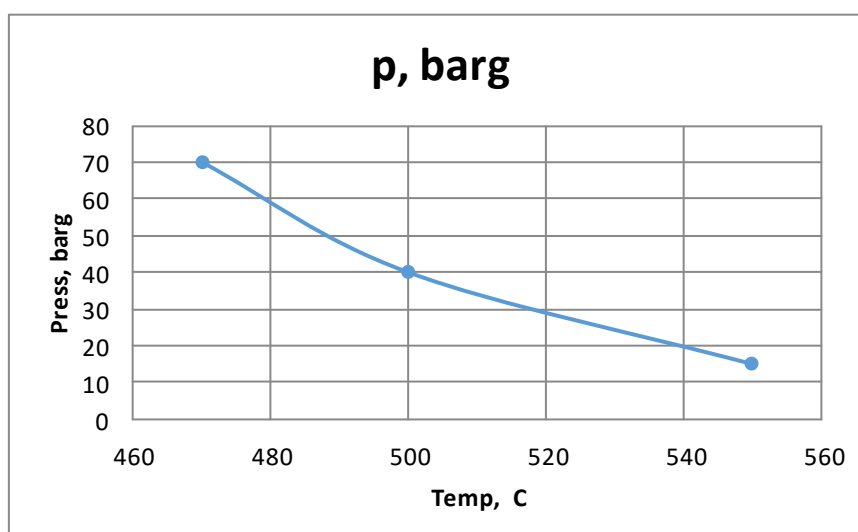
Таблица 4.

Групповой состав смол обжига, масс %. Для исходного образца и при различных дозах облучения при температуре 30-40°C						
Доза облучения, Мрад	0	50	100	150	200	300
Бензо-(дibenзо)фураны, фенилфураны	2.2140	3.2045	3.5852	9.7279	6.8260	4.6985
Нафталены, хромены (хантены)	1.3536	2.5646	2.6574	1.2197	1.5800	1.1124
Флуорены, Флуорантены	33.2557	36.6805	36.4498	32.7260	32.1891	32.9685
Азофлуорены (карбозоли)	2.4708	3.0359	2.5846	3.7071	2.4568	2.6393
Тиосоединения	4.0252	3.0049	4.8392	4.8217	3.9601	3.2137
Фенантрены	15.7602	12.6060	13.6695	14.5570	13.8655	17.6209
Азофенантрены, Хинолины	1.5720	2.3851	1.0018	2.0592	2.6387	0.4361
Пирены перилены	21.6880	19.4967	19.1983	12.7364	18.6820	23.0444
Антрацены, тетрацены, пентацены (хризены)	6.2208	10.1969	7.4595	4.5718	7.1827	4.8280
Хиноны, Антрахиноны	1.0089	1.2449	1.0662	0.9287	0.8602	0.8321
Трифенилены	8.5339	3.7952	5.4087	9.4069	7.1343	6.6246

Индены, инданы, индолы	0.8925	0.1572	0.2979	1.8135	0.4363	0.7808
Не определенные и не ясной принадлежности	1.0044	1.6275	1.7817	1.7239	2.1883	1.2007
ИТОГО	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Количество полиароматики, масс%. Для исходного образца и при различных дозах облучения.						
Доза облучения, Мрад	0	50	100	150	200	300
Ароматика бициклическая	5.71	2.83	3.65	5.48	3.13	3.22
Ароматика трициклическая	48.63	51.65	54.33	59.70	58.36	65.96
Ароматика тетрациклическая	41.49	38.34	35.69	31.26	35.75	27.00
Ароматика пентациклическая	4.01	6.46	6.13	3.53	2.76	3.83
Ароматика гекса и более циклические	0.16	0.71	0.19	0.03	0.00	0.00
Итого	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Доза облучения, Мрад	0	50	100	150	200	300
Коэффициент коксуюемости %. Для исходного образца и при различных дозах облучения.	0.90	2.50	11.90	24.00	9.10	7.30

Определение коэффициента коксуюемости (Конрадсона) производилось на лабораторной установке коксования периодического действия объемом 10 л без циркуляции. Температура коксования 495°C, время коксования 16 часов при давлении 2 бар. Структура полученного кокса – игольчатая.

4.2 Повышение коэффициента коксуюемости высоко ароматического сырья аналогичного СО возможно и без использования ионизирующего излучения, при обработке с использованием высокого давления и температуры согласно прилагаемого графика



Этот процесс используется для ароматизации тяжелого дизеля коксования (ТДК) с увеличением коксуюемости от 0.8-1.1 для исходного сырья до 7.5-9.4 для конечного про-

дукта. Повышение коксующести ТДК обусловлено реакцией поликонденсации ароматических соединений с образованием более тяжелой полиароматики.

Ароматизация ТДК позволяет возвращать его в качестве рецикла на установку замедленного коксования (УЗК), что повышает выход легких и средних дистиллятов, а также использовать его для «пропарки» коксов:

- при выпуске ординарных коксов подача ароматизированного ТДК повышает качество по прочности, максимальному снижению содержания летучих и снижению % коксовой мелочи

- при выпуске специальных коксов ароматизация ТДК является обязательной операцией, при надлежащем подборе режимов выход и качество специальных коксов значительно повышаются.

Ароматизация ТДК осуществляется в печах работающих в интервале температур и давлений указанных на графике при подаче турбулизатора до 8% масс.

Ароматизация СО была выполнена при аналогичных параметрах, коксующесть полученного продукта составляла 18.2%.

5. Материальные балансы. BFD и PFD схемы процессов переработки смол обжига при радиационно-химической и термической модификации

Схема и описание процесса и материальный баланс РХ модификации представлен в **Приложении 3**. СО разделяется на две фракции: с концом кипения до 300°C и фракцию имеющую начало кипения выше 300°C, которая и подается на обработку электронным пучком. В качестве источника излучения в технологической схеме был использован промышленный импульсный линейный ускоритель (ИЛУ), которые разрабатываются в Институте ядерной физики СО РАН и поставляются в промышленность начиная с 1970 года.

Схема и описание процесса и материальный баланс термической модификации представлен в **Приложении 4**. СО разделяется на две фракции: с концом кипения до 300°C и фракцию имеющую начало кипения выше 300°C, которая и направляется в печь.

Материальные балансы процессов коксования СО после РХ и термической модификации существенно различаются между собой. При РХ модификации выход газов не превышает 3-5% масс., а при термической не менее 15%. Выход жидких фракций сохраняется примерно в таком же соотношении.

////////////////////////////////////
 //////////////////////////////////////

6. Выводы

РХ модификация позволяет использовать СО, как рецикл при производстве углеродных материалов и в частности графитированных электродов. Использование РХ модификации позволяет полностью исключить СО, как опасный канцерогенный отход производства.

Передача СО для переработки на УЗК, которые имеют в своем составе процесс ароматизации ТДК, так же позволяет полностью исключить СО, как опасный канцерогенный отход производства.