

«Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

MASTER

Discipline: Acrylonitrile co-polymers as carbon fiber precursors

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 05.05.2016



Исходный технологический проект (DBS) на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия. Basic Technological Studies (DBS) for process of co-polymerization of acrylonitrile in water solution of sodium thiocyanate.



Содержание

1. Введение. Сополимеры акрилонитрила – продукты двойного назначения	3
2. Производители сополимеров акрилонитрила для углеродных волокон. Принципиальные технологические решения	3
3. Описание технологического процесса сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия. Материальный баланс. BFD и PFD схемы.....	5
4. Технические условия на сырье и продукцию	8
5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (только в границах установки)	8
6. Генеральный план включая ОЗХ.....	9
7. Общезаводское хозяйство. Вода: оборотная, захоложенная, деминерализованная, азот, воздух технический, воздух КиП, производство водяного пара и сбора конденсата (уточнения заказчика принимаются).....	9
8. Капитальные затраты на строительство	9

Приложения.

Приложение 1. Техническое задание Заказчика.

Приложение 2. Опросной лист на энергоресурсы площадки строительства

Приложение 3. PFD схемы процесса сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия.

Приложение 4. Генеральный план включая ОЗХ.

Принятые сокращения

ПАН – полиакрилонитрил

УВ – углеродное волокно, в данном отчете имеется ввиду только на основе ПАН

АН – акрилонитрил

ИК – итаконовая кислота

МК – метакриловая кислота

АК – акриловая кислота

МА – метилакрилат

ММА – метилметакрилат

РХ – радиационно – химическая полимеризация

ОЗХ – общезаводское хозяйство

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

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

1. Введение. Сополимеры акрилонитрила – продукты двойного назначения

Возможность использования полиакрилонитрила (ПАН) в качестве прекурсора для получения углеродного волокна (УВ) было установлено в 1959 году. Исследования проводились во многих лабораториях, поэтому установить приоритетность какой либо из них не представляется возможным, в том числе и по причинам не публичности этих исследований. Кроме того, для получения УВ используются: целлюлозные волокна, каменноугольный пек, акриловые полимеры, полифенолы, полиацетилен, но доля этих сырьевых компонентов менее значительна.

Использование УВ, в том числе и в оборонной промышленности, относит его к продуктам двойного назначения, что делает покупку процесса сополимеризации ПАН достаточно затруднительным. Тем не менее, это не является основанием для заявлений о невозможности получения собственных ПАН – прекурсоров, существующие отечественные базовые технологии всегда могут быть дополнены и улучшены элементами импортных технологий.

В качестве приоритета Заказчик, в техническом задании **Приложение 1**, определил технологию полимеризации акрилонитрила в водном растворе роданистого натрия с участием в качестве сомономеров карбоновых кислот: итаконовой (ИК), метилакриловой (МАК), акриловой (АК), а также: метилакрлата (МА) или метилметакрилата (ММА). Технология распространена в мировой практике, существовали процессы на ее основе и на отечественных фабриках по выпуску химических волокон на основе проектных решений <http://giproiv.ru/>

2. Производители сополимеров акрилонитрила для углеродных волокон. Принципиальные технологические решения

В **Таблице 1** приведены основные компании, выпускающие УВ, в том числе и на основе ПАН, которые имеют собственные производства прекурсоров, с указанием основных технологических принципов используемых для их получения.

Таблица 1.

В **Таблице 2** приведены объемы выпуска УВ на основе ПАН по итогам нескольких лет, что позволяет оценить динамику роста производства.

Таблица 2.

В основе технологии сополимеризации акрилонитрила (АН) с получением прекурсоров для производства УВ используется несколько ключевых моментов, а именно:

- функциональный состав ПАН – прекурсора. Кислотные сомомеры – ИК, МАК, АК, которые используются для нивелирования теплового эффекта при термодубликации, количество любого из кислотных сомомеров, как правило, не превышает 3% масс. Нейтральные сомомеры – МА, ММА, которые используются, как пластификаторы для улучшения процесса вытяжки нити, количество любого из нейтральных сомомеров не превышает 4% масс. Отклонение от состава технологической смеси (даже на доли процентов), т.е. соотношение между основным мономером АН с кислотными и нейтральными сомомерами приводит к серьезным изменениям параметров формования прекурсора и условий его переработки в углеродное волокно.

- молекулярно – массовое распределение ПАН – прекурсора для сополимеров с массой от 90.000 – 140.000 до 200.000, имеет ряд стандартных профильных кривых Гаусса, которые и являются эталонными при производстве УВ с теми или иными прочностными характеристиками. Долгое время считалось, что только унимодальное распределение молекулярного веса гарантирует качественное УВ, но данные полученные компанией Toray Industries и уже применяемые на собственном производстве показали, что подходящим молекулярно-массовым профилем для производства УВ является уширенный бимодальный профиль, получение которого возможно в процессе двухстадийной полимеризации

Указанные ключевые моменты являются теми технологическими «ноу – хау», путь к решению которых и является предметом лицензирования не соблюдение рецептур и технологических параметров влечет за собой риск брака, увеличение затрат на производство, увеличение себестоимости и т.д.

- растворители и тип полимеризации, которые предполагается использовать для получения ПАН – прекурсора, как сырья для УВ, не являются предметом лицензирования, так как давно и хорошо известны.

Для контроля процесса и продуктов полимеризации на всех стадиях необходимы надежные методы количественного анализа состава мономеров, полимерной массы и волокон, которые выполняются непосредственно на производстве в составе заводской лаборатории согласно планам аналитического контроля.

Исключением из сказанного является процесс радиационно – химической (РХ) сополимеризации акрилонитрила, который позволяет оптимально, с точки зрения сочетания, получать приемлемые параметры молекулярной массы, молекулярно-массового распределения, регулярности микроструктуры цепей и реологии растворов. Достоинства РХ эмульсионной полимеризации состоят в постоянстве скорости иницирования и ее независимости от температуры, возможности проведения процесса

при низких температурах, отсутствии в конечном продукте остатков вещественных инициаторов и легкости регулирования процесса.

Учитывая, что традиционные методы синтеза ПАН – прекурсоров, а также ассортимент кислотных и нейтральных сомономеров не предполагают появления прорывных технологий, не удивительно, что РХ рассматривается, как приоритетная Performance Technologies. для выпуска новых типов УВ.

Комментарии по РХ технологии для ПАН – прекурсоров, не предполагаются в данном отчете, но в случае заинтересованности Заказчика, мы готовы участвовать в этом направлении, так как имеем в этом направлении специальные знания. В период 2014 – 2015 годов совместно с нашими партнерами <http://sk.ru/net/1120483/> было выполнено несколько работ по заказу крупных химических компаний:

Радиационный синтез полимеров метакриловых эфиров тяжёлых спиртов.

Радиационно-химическая модификация сырья коксования.

Радиационно-химическое модифицирование вязкостных присадок к маслам.

В настоящий момент работы по работы по радиационному синтезу полимеров, производство которых затруднено традиционными методами, продолжаются и подтверждены долгосрочными контрактами.

3. Описание технологического процесса сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия. Материальный баланс. BFD и PFD схемы

На **Рис.1** представлена BFD схема установки по выпуску ПАН – прекурсоров в процессе сополимеризации АН с кислотными – ИК, МАК, АК, и нейтральными – МА, ММА сомономерами. В качестве растворителя используется% раствор роданида натрия. Мощность установки составляет 10.000 т/год по конечному сополимеру с возможностью регулирования в пределах от 30 до 130% номинальной производительности. Установка состоит из следующих секций:

- секция фильтрации, дозировки и смешения сырьевых компонентов
- реакторный блок сополимеризации
- секция отгонки и фракционирования мономеров
- секция охлаждения и подготовки раствора сополимера к формованию

Принимая во внимание не большую мощность установки, а также имеющейся опыт от компаний производителей мы предлагаем к реализации схему процесса полунепрерывного действия «Batch solution», что позволит:

- снизить капитальные затраты на строительство и проектирование объекта

- получать несколько марок ПАН – прекурсоров одновременно
- иметь возможность промежуточной корректировки технологических параметров, т.е управление качеством промежуточных продуктов, а также простота ведения технологического процесса

Замена периодических процессов непрерывными в производствах малотоннажной химии не всегда оказывается целесообразна, а отсутствие "жестких" материальных и энергетических связей между отдельными аппаратными стадиями является существенным аргументом при работе в широком интервале номенклатур выпускаемой продукции. На титульной странице отчета представлена фотография установки, которая работает на выпуск аналогичного продукта в периодическом режиме на мощность близкую к определенной в Техническом Задании.

Комплект PFD схем для технологической схемы сополимеризации в водном растворе роданида натрия представлен в **Приложении 3**.

Поставка сырья: акрилонитрила, итаконовой, акриловой и метакриловой кислот, а так же метилакрилата и метилметакрилата производится со стороны, показатели качества приведены в **Главе 4**. Роданид натрия поставляется в сухом виде, приготовление% раствора производится в отдельной емкости, которая расположена в пределах блока регенерации аминов. Расчет типа и объемов хранения не предусматривается на данной стадии проекта до выяснения Заказчиком логистики поставок.

Технологическая схема установки состоит из параллельно работающих линий, количество которых будет уточнено на стадии базового инжиниринга после согласования окончательных рецептур сополимеризации.

Блок регенерации роданида натрия является общим, как для процесса полимеризации, так и для процесса формования, так же как и узел приготовления свежего раствора.

Предположительно, на основе опыта работы аналогичных производств, блок удаления мономеров также может иметь общие технологические элементы для всех линий, что будет уточнено на стадии базового инжиниринга после согласования окончательных рецептур сополимеризации.

Секция фильтрации, дозировки и смешения сырьевых компонентов Сырье со склада хранения и растворитель, как свежий, так и регенерированный подаются насосами либо в емкости – дозаторы, либо через расходомерные узлы в смеситель приготовления реакционной массы. Смеситель обогревается горячей водой или паровым конденсатом через внутренний змеевик. Фильтрация предусматривается после смесителя на общем потоке в реактор – полимеризатор. Подача инициатора полиме-

ризации предусматривается в две точки: непосредственно в смеситель, а также в линию между смесителем и фильтром, и в том и другом случае расход определяется с помощью насоса дозатора.

Выбор способов определение расхода сырья и растворителя, т.е через емкости дозаторы или волкуметрические расходомеры определяется на стадии базового инжиниринга на основе опыта работы производств и ценовых предложений на системы дозирования.

Температура в смесителе поддерживается в пределах°С клапаном регулятором на подаче теплоносителя. Смеситель, а также емкости дозирования работают под давлением азота не более 0.1 – 0.2 бар. Хранение сырья на складе также рекомендуется производить под азотной подушкой.

Дозирование сырья является основой для получения качественного сополимера, а в дальнейшем и УВ именно поэтому на линиях дозирования, а также на линии после фильтра предусматриваются//////////, именно поэтому ведущие производители ПАН – прекурсоров при использовании Batch – процессов предпочитают
//////////

Реакторный блок сополимеризации. Реакционная масса после фильтрации подается в реактор – полимеризатор, который обогревается горячей водой или паровым конденсатом через внутренний змеевик. Тип реактора (идеального вытеснения, либо идеального перемешивания) выбирается на стадии базового инжиниринга, но в любом случае температура процесса поддерживается в пределах°С клапаном регулятором на подаче теплоносителя, а давление не превышает бар, способ регулирования давления определяется типом реактора. Степень конверсии варьирует в широких пределах от 45 до 75% и определяется типом ПАН - прекурсора. Как правило, на стадии базового инжиниринга (если это предусматривалось контрактом) выдается Guidelines Operating Manual – Руководство по эксплуатации, но и в этом случае заводская лаборатория набирает статистику по процессу и составляет калибровочные кривые по параметрам, которые легко определяются, но информативны в отношении качества не только для сомономера, но и для УВ, которое будет получено из него. Ведущие производители ПАН – прекурсоров при использовании Batch – процессов предпочитают использование реакторов//////////

Секция отгонки и фракционирования мономеров//////////

Секция охлаждения и подготовки раствора сополимера к формованию//////////

В **Таблице 3** приведен материальный баланс процесса сополимеризации с использованием сырьевой смеси АН:АК:МА – 95:3:2 при степенях превращения 50, 60 и

70%, как показывает практика, замена ИК на АК при подборе определенной степени конверсии, практически не отражается на свойствах некоторых типов УВ.

Таблица 3

В **Таблицах 4 и 5** приведены материальные балансы с использованием сырьевых смесей АН:ИК:МА – 95:3.5:1.5 при степенях превращения 50 и 70%, а также АН:ИК:ММА – 96:2:2 при степенях превращения 50 и 60%.

Таблица 4

Таблица 5

4. Технические условия на сырье и продукцию

В **Таблице 6** приведены показатели качества: АН, ИК, АК, МА, ММА и сухого роданида натрия, а реперные показатели качества для сополимеров соотношением компонентов, которые приведены в **Таблицах 3, 4, 5**.

Таблица 6

5. Операционные затраты на процесс сополимеризации акрилонитрила в водном растворе роданида натрия (только в границах установки)

В **Таблицах 7, 8 и 9** приведены расчеты операционных затрат на основе расходных норм по статьям: энергетика, реагенты, химикаты, катализаторы, а также зарплата и ремонты. Численность персонала принята в границах установки, т.е до начальника (цеха) установки включительно, все виды ремонтных работ согласно ТЗ приняты за фиксированную величину, которая находится в ответственности заказчика. Стоимость всех видов энергоресурсов, химикатов, реагентов и катализаторов, а также уровень заработной платы предоставлены Заказчиком применительно к месту строительства.

Таблица 7

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

Таблица 8

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

Таблица 7

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

6. Генеральный план включая ОЗХ

Генеральный план установки полимеризации приведен в **Приложении 4**. При составлении генерального плана Заказчиком были переданы площади застройки для участка формования и производства УВ, которые согласно ТЗ принимались, как неизменные. В состав ОЗХ, учитывая **Приложение 2** «Опросной лист на энергоресурсы площадки строительства» нами было включено:

- производство азота среднего давления, воздуха технического и воздуха КиП
- паровая котельная с узлом водоподготовки (для производства пара и блока за-холоженной воды) и сбора парового конденсата
- градирни охлаждающей вода с пунктом учета и подготовки свежей речной воды
- пункт учета и редуцирования природного газа
- понижающая трансформаторная подстанция
- локальные очистные сооружения

При составлении генерального плана учитывались: заводские и цеховые транспортные коммуникации (дороги, проезды), противопожарные разрывы и компенсационные площади для подъезда техники в период ремонта, а также для хранения и дозировки химикатов.

Мы не анализировали, так как это не входило в нашу задачу, необходимые площади для рампы отгрузок готовой продукции, расположение операторных (операторной), коммуникации по которым будет производиться подвод энергоресурсов, все перечисленное будет представлено на последующих этапах проектирования.

7. Общезаводское хозяйство. Вода: оборотная, захлажденная, деминерализованная, азот, воздух технический, воздух КиП, производство водяного пара и сбора конденсата (уточнения заказчика принимаются)

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

Определение площади складского хозяйства согласно требованиям правил страны строительства, а также комментариями Заказчика по логистике поставок и отгрузок будут учтены на следующих этапах проектирования.

8. Капитальные затраты на строительство

Расчет капитальных затрат, **Таблица 8** выполнен на основании стандартной методики, принятой на стадии предпроектной проработки, в соответствии с ААСЕ

практикой (Американская ассоциация стоимостного инжиниринга) с учетом индекса СЕРСІ, актуализированного на уровень 2015 г.

Расчет предполагает использование комплекта PFD схем, данных по усредненной стоимости основного оборудования, затраты на строительство и проектирование основных технологических установок включают в себе все без исключения затраты в том числе и связанные с монтажом оборудования, металлоконструкций, трубопроводов, электрики и КиП, а также проектирование, управление строительством и непредвиденные расходы.

Согласно Техническому заданию планируемая к строительству установка (и производство в целом) не имеет собственных источников энергоресурсов, все они будут поставляться и отводиться через коммерческие узлы учета, которые мы рекомендуем располагать в пределах комплекса «////////////////////».

Затраты на подвод всех коммуникаций, а также на склады хранения в таблице не учитываются.

Таблица 9.

Наименование статей затрат	Капитальные затраты, евро			
	Секция 1	Секция 2	Секция 3	Секция 4
Монтаж основного оборудования	////////	////////	////////	////////
Системы управления, инструменты и КиП (материалы и монтаж)	////////	////////	////////	////////
Трубопроводы (материалы и монтаж)	////////	////////	////////	////////
Электрические системы (материалы и монтаж)	////////	////////	////////	////////
Здания (включая надзор)	////////	////////	////////	////////
Благоустройство, дороги, площадки	////////	////////	////////	////////
Итого основные расходы	////////	////////	////////	////////
Строительные сооружения, конструкции, эстакады	////////	////////	////////	////////
Инжиниринг (базовый, детальный, генеральный)	////////	////////	////////	////////
Управление строительством и юридические услуги	////////	////////	////////	////////
Не предвиденные расходы	////////	////////	////////	////////
Итого косвенные расходы	////////	////////	////////	////////
Всего: основные и косвенные	////////	////////	////////	////////