Концептуальные исследования по переработке смолы обжиговых печей.Подготовка исходных данных для базового проектирования.

Участники проекта

А.А.Брязгин, Заведующий лабораторией ,ИЯФ СОРАН

А.В.Варанд, Директор по науке, ООО «РХТ»,

А.Ю. Гадецкий, Главный Инженер завода РАФО, (Румыния)

В.В. Очков, Директор по качеству, ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ-НовЭЗ»

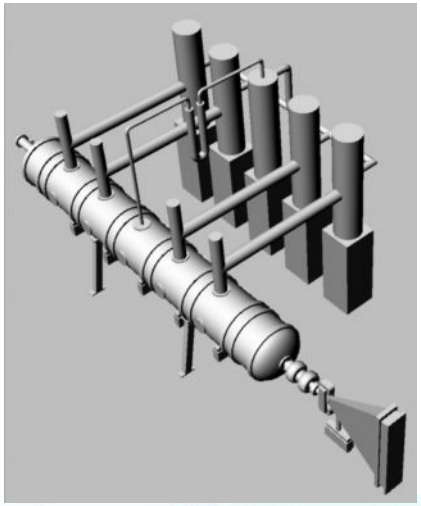
Б.П.Толочко, Заведующий лабораторией, ИХТТиМ СОРАН,

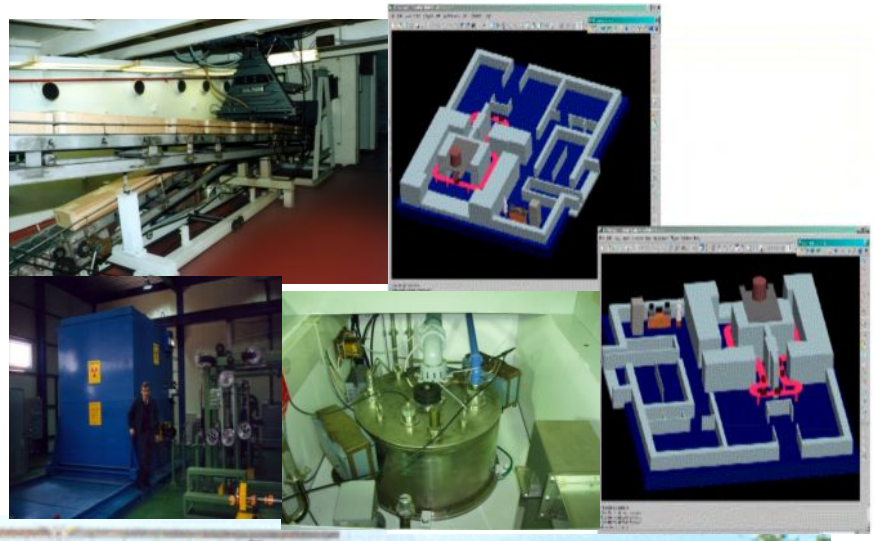
Интеграционный проект

ЗАО «ЭНЕРГОПРОМ-НовЭЗ»	Постановка задачи по утилизации смолы обжиговых печей, исследование получаемых образцов кокса.
ИЯФ СОРАН	Предоставление оборудования для радиационной обработки, изготовление специального оборудования.
ИХТТиМ СОРАН	Проведение экспериментальных работ, исследование сырья и продуктов радиолиза.
ООО «РХТ» (Резидент «Сколково)	Выработка концепции экспериментальных исследований, обработка аналитических данных, применительно к реальным технологическим процессам получения спец.коксов и графитов.

Радиационные процессы в промышленности

- Обработка полимеров
  - Кросс-сшивка проводов и термоусаживаемых трубок
  - Производство пенополиэтилена
- Стерилизация медицинских изделий
- Пастеризация пищевых продуктов
- Очистка выбросов предприятий
- Производство фармпрепаратов





История и идеология проекта

Проблема

- Смола обжиговых печей (СОП) – экотоксикант I класса опасности. Химический состав -95% полиароматических углеводородов (ПАУ)
- Химически стабильна
- Технологий дальнейшей переработки в конечные продукты не существует
- Методы утилизации
  - Сжигание
  - Захоронение
  - Закачивание в глубокие пластовые горизонты
- В РФ ежегодно образуется до 10 000 тонн СОП

Возможное решение проблемы

Радиационная обработка СОП с целью увеличения количества циклов до 5,6 и более, что увеличивает способность к коксованию и повышает качество получаемого кокса

Компонентный и фракционный состав смолы до облучения

Фракционный состав по дериватограммам

T° C	СОП, %
50-100	-
100-150	0,04
150-200	0,27
200-250	0,88
250-300	3,03
300-350	9,29
350-400	28,09
400-450	28,93
450-500	5,3
остаток	**24,25**

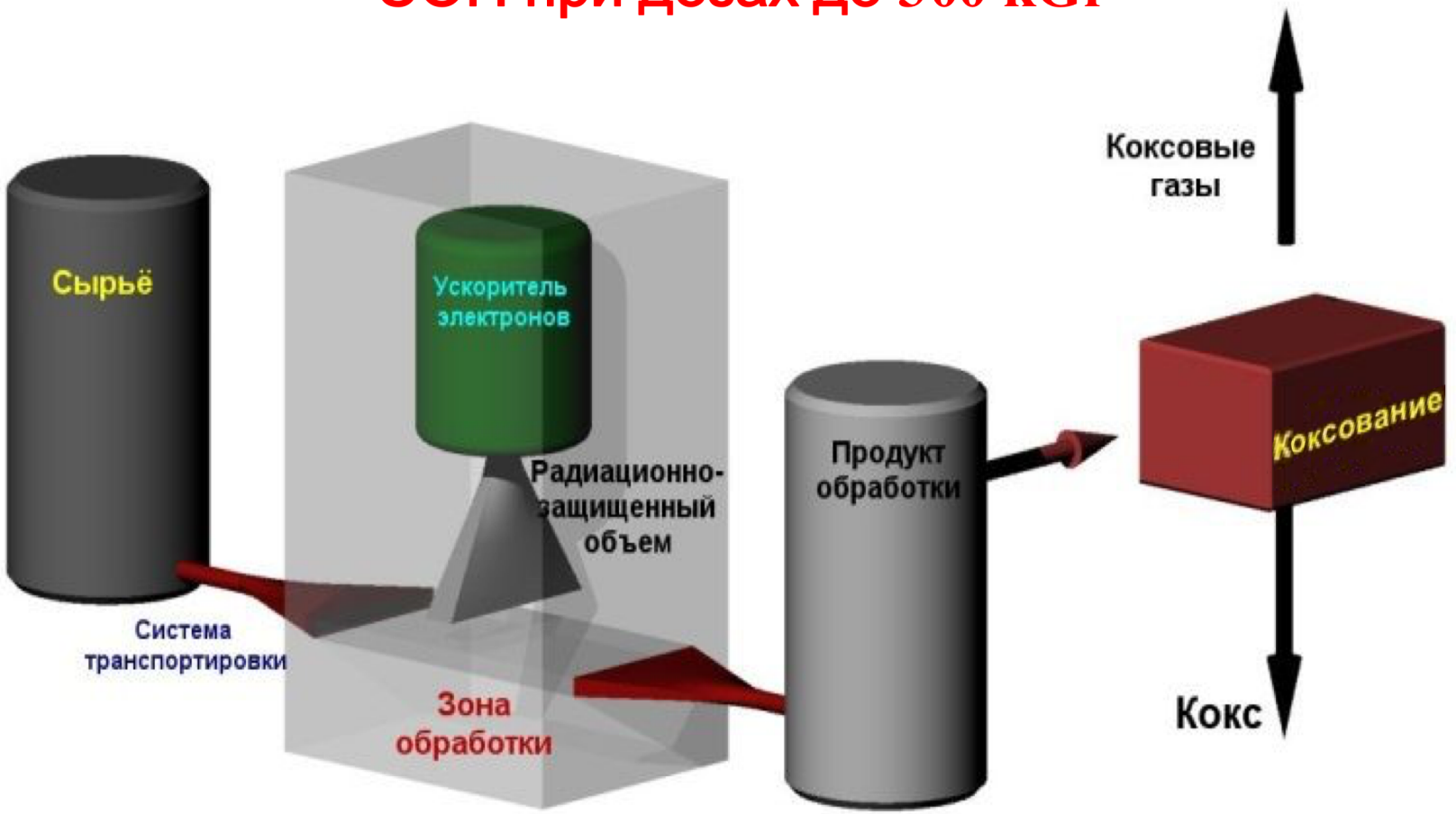
Компонентный состав

Наименование	GH до обл.
Бензо-(дибензо)фураны, фенилфураны	4.18%
Нафталены, фенилнафталены	1.11%
Флуорантены (Флуорены)	35.66%
Карбозоли (азофлуорены)	2.04%
Бензо-(дибензотиофены)	3.03%
Фенантрены	15.90%
Антрацены-(бензоантрацены)	3.93%
Акридины (бензопиридины) и др. азосоединения	2.03%
Антрахиноны (бензо-фенилантрахиноны)	0.36%
Пирены, фенилпирены	20.61%
Хризены, трифенилены	8.40%
Пирилены	0.73%
Нитрилы	0.00%
Не определенные соединения	1.00%
Экзотика (в основном хинолины)	1.03%
Общее	100.00%

Фракционный состав по хроматограммам

T ° c	СОП	
	Тпл	Ткип
50-100	11.48%	
100-150	19.67%	
150-200	39.34%	
200-250	21.31%	
250-300	8.20%	8.77%
300-350		17.54%
350-400		31.58%
400-450		21.05%
450-500		17.54%
500-550		3.51%
Сумма	100.00%	100.00%

Блок-схемы технологического процесса переработки СОП при дозах до 300 kGr



Ускоритель позволяют обработать дозой до 300 kGr до 10 000 тонн СОП в год.

Компонентный и фракционный состав смолы после облучения

Фракционный состав по дериватограммам

T° C	СОП+е, %
50-100	-
100-150	0,02
150-200	0,16
200-250	0,97
250-300	3,45
300-350	10,71
350-400	32,07
400-450	40,45
450-500	6,98
остаток	**5,19**

Компонентный состав

Наименование	GH после обл.
Бензо-(дибензо)фураны, фенилфураны	3.27%
Нафталены, фенилнафталены	2.34%
Флуорантены (Флуорены)	34.29%
Карбозоли (азофлуорены)	2.58%
Бензо-(дибензотиофены)	3.22%
Фенантрены	13.32%
Антрацены-(бензоантрацены)	2.21%
Акридины (бензопиридины) и др. азосоединения	2.34%
Антрахиноны (бензо-фенилантрахиноны)	0.56%
Пирены, фенилпирены	19.61%
Хризены, трифенилены	10.68%
Пирилены	1.59%
Нитрилы	0.73%
Не определенные соединения	2.29%
Экзотика (в основном хинолины)	0.98%
Общее	100.00%

Фракционный состав по хроматограммам

T °C	После облучения	
	Тпл	Ткип
50-100	13.19%	
100-150	25.27%	
150-200	24.18%	
200-250	19.78%	
250-300	17.58%	13.10%
300-350		19.05%
350-400		25.00%
400-450		21.43%
450-500		11.90%
500-550		9.52%
Сумма	100.00%	100.00%

Сравнительные таблицы компонентных и фракционных составов смолы до и после облучения.

Фракционный состав по дериватограммам

T° C	СОП, %	СОП+е, %
50-100	-	-
100-150	0,04	0,02
150-200	0,27	0,16
200-250	0,88	0,97
250-300	3,03	3,45
300-350	9,29	10,71
350-400	28,09	32,07
400-450	28,93	40,45
450-500	5,3	6,98
остаток	**24,25**	**5,19**

Компонентный состав

Наименование	GH до обл.	GH после обл.
Бензо-(дибензо)фураны, фенилфураны	4.18%	3.27%
Нафталены, фенилнафталены	1.11%	2.34%
Флуорантены (Флуорены)	35.66%	34.29%
Карбозоли (азофлуорены)	2.04%	2.58%
Бензо-(дибензотиофены)	3.03%	3.22%
Фенантрены	15.90%	13.32%
Антрацены-(бензоантрацены)	3.93%	2.21%
Акридины (бензопиридины) и др. азосоединения	2.03%	2.34%
Антрахиноны (бензо-фенилантрахиноны)	0.36%	0.56%
Пирены, фенилпирены	20.61%	19.61%
Хризены, трифенилены	8.40%	10.68%
Пирилены	0.73%	1.59%
Нитрилы	0.00%	0.73%
Не определенные соединения	1.00%	2.29%
Экзотика (в основном хинолины)	1.03%	0.98%
Общее	100.00%	100.00%

Фракционный состав по хроматограммам

T ° c	До облучения		После облучения	
	Тпл	Ткип	Тпл	Ткип
50-100	11.48%		13.19%	
100-150	19.67%		25.27%	
150-200	39.34%		24.18%	
200-250	21.31%		19.78%	
250-300	8.20%	8.77%	17.58%	13.10%
300-350		17.54 %		19.05%
350-400		31.58 %		25.00%
400-450		21.05 %		21.43%
450-500		17.54 %		11.90%
500-550		3.51%		9.52%
Сумма	100.00 %	100.0 0%	100.0 0%	100.0 0%

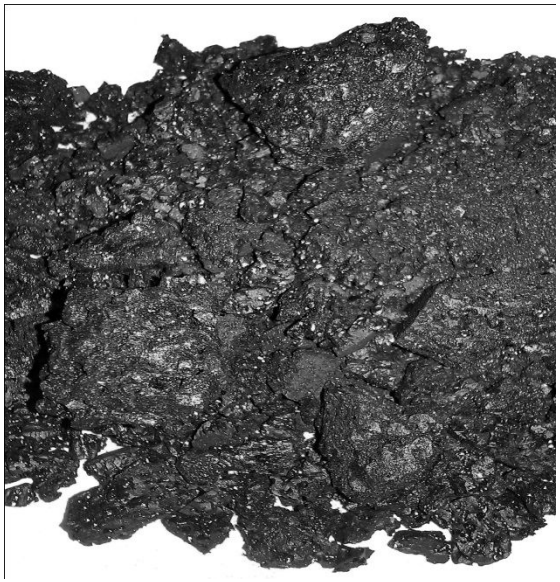
Изменения СОП в процессе облучения

- Увеличение фракции +500 в **2,8 раза**
- Увеличение ПАУ с количеством ароматических колец 5,6 в **2,4раза**
- Увеличение ПАУ с количеством ароматических колец 5,6 с учётом циклопентенов в структуре - в 1,6раза
- Увеличилась средневзвешенная молекулярная масса

После радиационной обработки СОП продукт стал пригодным для коксования, причем получаемый кокс по данным лаборатории Новосибирского электродного завода является анизотропным с содержанием серы до 0,3% масс.

PS Расхождения дериватографических и хроматографических данных по распределению фракций – закономерны, так как большое количество азеотропов и является причиной искажения результатов дериватографии. Распределение фракций по хроматограммам более точное, так как составлены по Т пл и Т кип реальных соединений

Кокс



Коксование проводили несколькими способами

1.Без избыточного давления, с разной скоростью подъёма температуры. Максимальный выход кокса – 60%

2.Под давление до 5 бар. Максимальный выход кокса – 80%

Характеристики кокса

ВЫХОД %	до 75
S, %	<0,3
C, %	~98-99
Ди, г/см³	~2,0
A, %	0,58
УЭС порошка, мкОм*м	500

Вопросы технологии

Выводы

- РХ обработка СОП позволяет получать анизотропный кокс.
- Изучены образцы кокса полученные облучением СОП при 100 kGr.
- Сырьем для коксования оптимальна фр. 300+С
- Перед радиационной обработкой Смола обезвоживается и отгоняется фр. 250-300С.
- Оптимальные температуры коксования 450-500С, в течении 12 часов. Выход кокса 75-80%. Давление в камере 4-5 бар. Количество не сконденсированной фр. 300-350С, 20-25%.
- Предполагаем, что при коксовании сырья облучённого дозой 200-300 кGr, выход кокса возрастёт до 85%, так как количество полициклов с числом колец более, 5-6 увеличится с 25% до 30-35%.
- Использование фр. 250-300С, отделяемой до коксования**,** а также не сконденсированной, в процессе коксования фр. 300-350С – вопрос открытый.

Дальнейшие планы

- Разработка радиационно-химического оборудования для переработки СОП в качественные коксы для производства конструкционных графитов.
- Разработка мастер плана полного цикла процессов переработки СОП.
- Определение параметров радиационно -химического процесса и процесса коксования.
- Подготовка исходных данных для определения стоимости переработки СОП на химической и на радиационно-химическиой частях процесса
- Определение стоимости строительства установки включающей в себя хранения и подготовку сырья, РХ обработку, коксования и прокалку кокса.
- Разработка технологии для использования фракций 250-350 С.

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ