

УДК 661.666

## **Разработка пироуглерода и технология его получения из отходов предприятий нефтеперерабатывающей и коксохимической промышленности**

*Забродина Маргарита Владимировна*

*Даминова Роза Джамиедовна*

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачева*

*Ушаков Андрей Геннадьевич, к.т.н., Ушакова Елена Сергеевна, к.т.н.*

[breis@list.ru](mailto:breis@list.ru)

Человечество нуждается в новых материалах в связи с бурным развитием таких отраслей как космическая техника, медицина, строительная индустрия, машино-и самолётостроение. Причем зачастую эти материалы должны обладать высокой температурной и химической стойкостью, непроницаемостью для газов и жидкостей. Наиболее распространенными способами улучшения прочностных характеристик материалов являются введение армирующего компонента, использование связующих и др. Современным высокотехнологичным сырьевым ресурсом для модификации свойств материалов является пироуглерод (пиролитический углерод).

Пироуглерод схож по свойствам с углеродным волокном характеризуется следующими физико-механическими особенностями:

- стойкость к эрозии и воздействию агрессивных сред;
- непроницаемость для жидкостей или газов.

Пиролитический углерод может быть получен двумя путями:

1. Карбонизацией, т. е. пиролитическим разложением углеродсодержащих материалов в конденсированной фазе.
2. Осаждением углерода, т. е. гомогенным или гетерогенным разложением углеводородных газов и паров.

Для увеличения прочности углеродных материалов преимущественно применяется осаждение из парогазовой фазы пироуглерода, образующегося при термическом разложении углеводородов.

Кроме того, по температуре получения пирографиты можно разделить на низкотемпературные (полученные при 800-1100°C) и высокотемпературные (полученные при температурах выше 2000°). Низкотемпературный пирографит может быть получен как путем осаждения, так и методами карбонизации, высокотемпературный обычно получают только осаждением.

При получении пирографита методом осаждения углеводороды подают к нагретым поверхностям или потоком газа-носителя при атмосферном давлении или за счет диффузии в вакуумированном объеме паров жидких углеводородов или углеводородных газов. В качестве газов-носителей применяют инертные газы (азот, аргон, гелий). Имеется много сообщений о добавлении в состав реакционной смеси водорода с целью уменьшения скорости пиролитического разложения. Нагрев твердой, обычно углеграфитовой подложки, на которой происходит отложение пирографита, осуществляют как индукционным, так и прямым или косвенным нагревом в печах сопротивления. Весьма существенную роль при этом играет поддержание в процессе осаждения постоянной температуры. Существует несколько схем получения пирографита в вакууме. Они отличаются друг от друга различной глубиной вакуумирования.

Суть технологии изготовления композиционных материалов класса углерод-углерод состоит в создании армирующего каркаса, который в процессе карбонизации является матрицей для осаждения пироуглерода из парогазовой фазы. После процесса карбонизации матрица уплотняется. Если же матрицу нанесенным пироуглеродом дополнительно подвергнуть высоким температурам, т. е. графитизировать, то будет получен конструкционный материал повышенной прочности и термостойкости.

В качестве сырья для получения пироуглерода используют традиционно чистый метан, бутан, ацетилен и др. газы. Однако пироуглерод и его технология получения дорогостоящие. Ввиду того, что образуется он лишь на свободных нагретых поверхностях, выделение пироуглерода и изготовление каких-либо изделий на его основе весьма затратно. Это обуславливает достаточно высокую стоимость пироуглеродных материалов.

Как вариант возможно использование отходов химических производств для удешевления его производства. Образование каменноугольной смолы в процессе получения кокса и углеводородных отходов в нефтеперерабатывающей промышленности является проблемой, поскольку их утилизация в полном объеме не представляется возможной. В процессе изучения литературных источников установлено, что возможно получение пироуглерода из указанных материалов. Данное направление переработки углеводородов проанализировано теоретически и в лабораторных условиях.

На кафедре химической технологии твердого топлива Кузбасского государственного технического университета им. Т.Ф. Горбачева (г. Кемерово) ведутся исследования по получению пироуглерода из различного вида органических отходов.

Основные этапы получения пироуглерода представлены на рисунке 1.

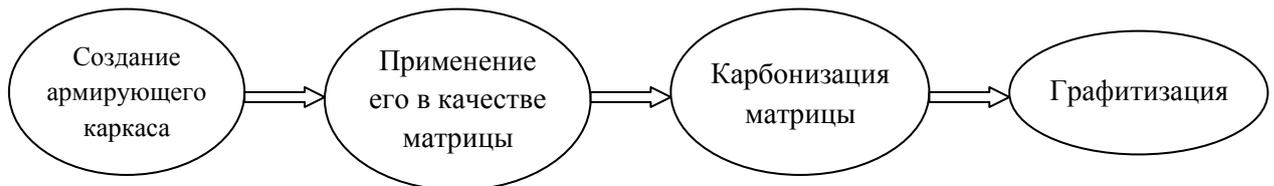


рис. 1. Этапы изготовления композиционных материалов класса углерод-углерод в лабораторных условиях

В качестве исходного сырья использовали отходы и углеводородные материалы коксохимических и нефтеперерабатывающих предприятий:

- 1) нефтяные отходы, накапливаемые в виде нефтешламов;
- 2) каменноугольная смола.

Лабораторная установка получения пироуглерода (рис. 2) состоит из реактора, трубчатой печи, системы подачи смолы в реактор, системы регулировки температурой внутри реактора, а также включает систему охлаждения образующейся парогазовой смеси.

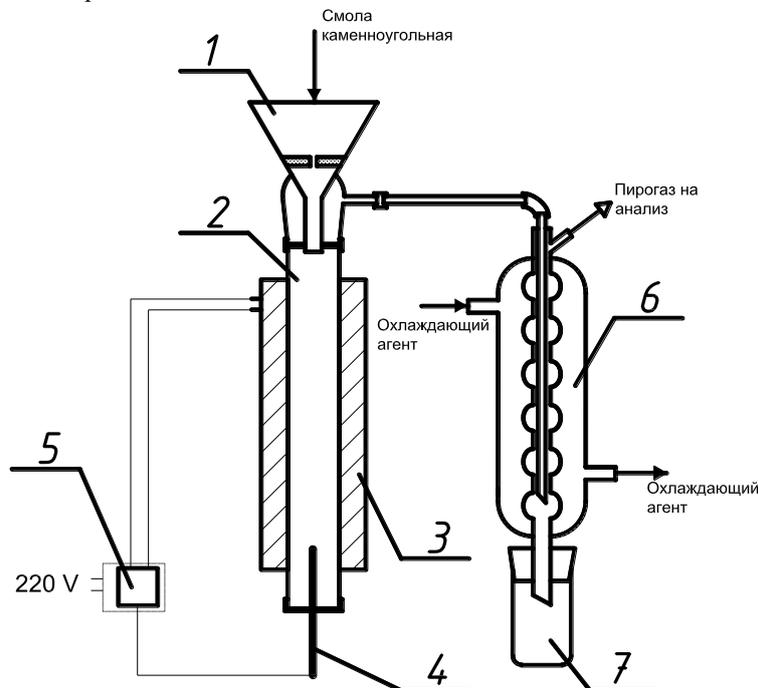


рис. 2. Схема лабораторной установки получения пироуглерода из каменноугольной смолы 1 - воронка ВФ, снабженная стеклянным фильтром; 2 - реактор; 3 - трубчатая печь; 4 - термопара; 5 - контроллер температуры внутри реактора; 6 - водяной холодильник; 7 - приемник жидких продуктов

Реактор – стальной полый цилиндр длиной 20 см, внутренним диаметром 3 см, с одной стороны закрывающийся плотно крышкой. К верхнему концу реактора крепится система подачи жидких углеводородов, представляющая собой воронку ВФ-2-20-14/23, снабженную стеклянным фильтром, по центру которого располагается устье диаметром 1,5 мм для истечения смолы внутрь аппарата. Для создания требуемой температуры используется раздвижная трубчатая печь, способная развивать температуру до 1100 °С. Для поддержания требуемой температуры в реакторе лабораторной установки используется термopара с контроллером Овен ТРМ-1. Для отвода пирогазовой смеси предусмотрен в верхней части реактора отводящий канал, непосредственно соединенный со стеклянным холодильником (охлаждающий агент – вода). Эксперимент по получению пироуглерода проводили следующим образом: собирали установку, нагревали печь до температуры 900 °С внутри реактора. Только после нагрева печи в воронку загружали определенную массу каменноугольной смолы. После смачивания фильтра воронки смолой сырье начинает истекать в реактор со скоростью 2 мл/мин.

Скорость истечения сырья определяли согласно 2 критериям:

1) непрерывность образования пироуглерода внутри реактора;

2) сырье, оказавшееся внутри реактора, должно мгновенно испаряться, чтобы процесс образования пироуглерода происходил не в жидкой, а в ПГФ. Образующийся внутри реактора пироуглерод оседает на стенках аппарата. Парогазовая смесь в ходе процесса пиролиза удаляется в водяной холодильник 6, где жидкая часть стекает в приемник 7, а газ отправляли на анализ. Анализ состава пирогаза проводили на газовом хроматографе «Цвет-800» с детектором по теплопроводности стандартной комплектации. Длительность одного эксперимента составляла 30 минут. После окончания эксперимента реактор охлаждали в среде CO<sub>2</sub>, чтобы предотвратить окисление пироуглерода; пироуглерод счищали со стенок аппарата.

Таким образом, рассмотрен вариант получения пироуглерода методом термической обработки углеводородных отходов и побочных продуктов коксохимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Проведенные лабораторные исследования на собранной установке показали перспективность такого технологического решения.

УДК 622.648

### **Технология переработки техногенных отходов угольной отрасли на местах их образования**

*Злобина Елена Сергеевна*

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф.Горбачёва*

*Папин Андрей Владимирович, к.т.н.*

*Игнатова Алла Юрьевна, к.б.н.*

[Zlobina94@mail.ru](mailto:Zlobina94@mail.ru)

Проблема переработки отходов очень актуальна для каждого, кто хоть немного задумывается об этом. Ежегодно в России образуется около 7 млрд. тонн различного рода отходов, из которых используется всего 2 млрд. тонн, а остальные поступают на полигоны и склады. Они наносят вред окружающей среде, загрязняя и разрушая её. Так, например, в Кемеровской области величина антропогенной нагрузки на 1 жителя составляет: по выбросам загрязняющих веществ в атмосферу – свыше 400 кг/год а крупнотоннажных отходов (вскрышные породы и шлакозольные) – около 200 тонн в год на 1 человека. Так как в области отлично развита угледобывающая и углеперерабатывающая отрасли, основной объём отходов обусловлен именно их деятельностью. В гидроотвалах и отстойниках скапливается большое количество добываемого угля, представленного в виде тонкодисперсных угольных шламов, перевод которых в технологически приемлемое топливо позволит не только улучшить экологическую обстановку в регионах, но и получить существенный экономический эффект.

Отходы любого промышленного предприятия могут приносить доходы. Один из аспектов - это комплексная переработка угля. Переработка угольных шламов может приносить предприятию доходы в виде топлива, редкоземельных элементов и строительных материалов.