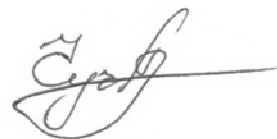


*На правах рукописи*



ЧУЧАЛИНА АННА ДМИТРИЕВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ОСТАТОЧНЫХ  
ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ**

Специальность 05.17.07 - «Химическая технология топлива и  
высокоэнергетических веществ»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Уфа - 2018

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет».

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор  
**Рябов Валерий Германович**

Официальные оппоненты:

**Андрейков Евгений Иосифович**  
доктор химических наук, профессор  
ФГБУН Институт органического  
синтеза имени И.Я. Постовского УрО  
РАН, г. Екатеринбург / лаборатория  
органических материалов, ведущий  
научный сотрудник

**Кугатов Павел Владимирович**  
кандидат технических наук  
филиал ФГБОУ ВО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет» в  
г. Салавате / кафедра «Химико-  
технологические процессы», доцент

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО «Башкирский  
государственный университет»,  
кафедра «Техническая химия и  
материаловедение» (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «27» июня 2018 года в 14-00 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 года.

Ученый секретарь совета



К.Г. Абдульминев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

В настоящее время гранулированные активные угли являются наиболее широко распространёнными сорбентами. Они применяются в системах очистки вентиляционных газов, воды и прочих жидкостей, а также в средствах защиты органов дыхания. Производство гранулированных активных углей ведётся по следующей технологии: получение угольной пыли путём размола каменного угля, приготовление связующего, смешение каменноугольной пыли и связующего, формование полученной угольно-смоляной композиции экструзией с получением «сырых» гранул углеродного сорбента, термообработка гранул (сушка, карбонизация, активация).

Каменные угли имеют широкий спектр стадий метаморфизма, в зависимости от которых изменяются и их свойства, в частности, массовая доля золы, влаги, летучих веществ, а также характеристики пористой структуры. Всё это может оказывать непосредственное влияние на свойства получаемого сорбента. Помимо того, степень измельчения пыли каменного угля и однородность её состава также может существенно влиять на характеристики конечного гранулированного активного угля.

Необходимо отметить, что применяемые в настоящее время в качестве связующего смеси каменноугольной и лесохимических смол являются канцерогенными и обладают значительной нестабильностью свойств. В частности, их динамическая вязкость может возрастать более чем в 2,5 раза с течением времени. Кроме того, у них высокая склонность к расслоению, что приводит к сбоям при производстве, а также к снижению стабильности качественных характеристик получаемого гранулированного активного угля. Это в свою очередь требует непрерывного перемешивания такого связующего на всём протяжении производственного процесса.

Стадия приготовления угольно-смоляных композиций является одной из наиболее ответственных стадий производственного процесса, определяющей свойства производимого угля. Однако в настоящее время соотношение компонентов подбирается путём простого перебора, что зачастую приводит к

получению некондиционного продукта.

Таким образом, исследования, направленные на изучение каменного угля, альтернативных видов связующего и поиск оптимального соотношения этих компонентов в угольно-смоляной композиции, являются весьма актуальными.

### **Степень разработанности проблемы**

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях отсутствовали сведения об эффективном применении компаундов остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве связующего для получения гранулированных активных углей, а также о способах определения оптимального соотношения компонентов в угольно-смоляных композициях.

### **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 05.17.07: технологии переработки твердых горючих ископаемых и нефтяного сырья (п. 2), повышение качества нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации (п. 7), технологии производства углеродных материалов различного назначения (п. 10), производство углеродистых сорбентов (п. 9).

### **Цель работы**

Получение гранулированных активных углей стабильно высокого качества при использовании в качестве связующего остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

Исходя из поставленной цели, были выделены следующие **задачи** исследования:

1 Исследование каменных углей различных стадий метаморфизма и их влияния на свойства гранулированного активного угля.

2 Изучение влияния степени размола каменноугольной пыли на свойства гранулированного активного угля, полученного на его основе.

3 Исследование основных свойств тяжёлых продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также традиционно используемых в качестве связующих каменноугольных и лесохимических смол.

4 Исследование свойств компаундированных нефтяных связующих и их апробация при производстве гранулированных активных углей.

5 Адаптация методики определения содержания коксового остатка в связующих.

6 Отработка метода оценки оптимального соотношения угольная пыль : связующее на стадии приготовления угольно-смоляной композиции.

7 Изучение характеристик готового углеродного сорбента, полученного на основе оптимальных рецептур угольно-смоляных композиции при использовании каменноугольной пыли определённой природы и степени размола, а так же компаундированных связующих на базе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии.

### **Научная новизна**

1 Впервые установлена зависимость динамической вязкости угольно-смоляной композиции от соотношения её компонентов и динамической вязкости связующего.

2 Установлена взаимосвязь состава угольно-смоляной композиции и свойств готового сорбента при использовании в качестве связующего тяжёлых нефтяных остатков.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая ценность работы заключается в определении основных взаимосвязей между динамической вязкостью угольно-смоляной композиции, соотношением её компонентов и динамической вязкостью связующего, показывающих неаддитивный характер данной зависимости.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 Применение адаптированной методики определения содержания коксового остатка в связующих позволит увеличить точность выполнения такого анализа и упростить стадию подбора соотношения маловязких и высоковязких компонентов при приготовлении компаундированного связующего.

2 Применение метода определения оптимального соотношения компонентов угольно-смоляной композиции приведёт к сокращению

формирования твёрдых отходов на стадии приготовления угольно-смоляной композиции и снижению трудозатрат.

3 Использование разработанных компаундированных связующих на основе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии позволит сделать процесс производства гранулированного сорбента более технологичным, а также повысить качество готового продукта. Результаты исследований внедрены в производство гранулированного активного угля на АО «Сорбент».

### **Методология и методы исследования**

Методология исследования заключалась в системном изучении свойств остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, а также угольно-смоляных композиций, полученных на их основе. При этом применяли как стандартные методы анализа тяжёлых продуктов нефтепереработки и нефтехимии, так и разработанные при участии автора методы исследования угольно-смоляных композиций.

### **Положения, выносимые на защиту**

1 Адаптированная методика определения содержания коксового остатка в связующих, предназначенных для получения гранулированных активных углей.

2 Метод определения оптимального соотношения компонентов угольно-смоляной композиции на основании зависимости её динамической вязкости от динамической вязкости связующего и его содержания в композиции.

3 Оптимальные рецептуры компаундированных связующих, полученных на базе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии и обеспечивающих высокое качество получаемых гранулированных активных углей.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов и выводов обеспечивается корректной математической постановкой задач, использованием фундаментальных законов физики и вытекающих из них формулировок математических моделей. Достоверность полученных результатов обусловлена и подтверждается использованием достижений в области создания средств неразрушающего контроля.

Результаты диссертационной работы докладывались на: VII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники - 2014» (г. Уфа, 2014 г.); XVII-й Региональной научно-практической конференции студентов и молодых учёных «Химия. Экология. Биотехнология – 2015» (г. Пермь, 2015 г.); VII-й Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных с международным участием «Россия Молодая-2015» (г. Кемерово, 2015 г.); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2015» (г. Уфа, 2015 г.); XI-й Международной научно-практической конференции «Рециклинг, переработка отходов в чистые технологии» (г. Москва, 2015 г.); VIII-й Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы науки и техники - 2015» (г. Уфа, 2015 г.); XVII-й Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых им. проф. Л.П. Кулёва, посвящённой 120-летию Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2016 г.); V-й Российской конференции, посвящённой памяти академика В.Н. Ипатьева «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2016 г.); V-й Международной научной конференции «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности», (г. Пермь, 2016 г.); Всероссийской научно-практической конференции молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников «Химия. Экология. Урбанистика» (г. Пермь, 2017 г.); Международном Российско-Казахстанском Симпозиуме «Углекислотная химия и экология Кузбасса» (г. Кемерово, 2017 г.).

### **Публикации**

Основное содержание диссертации опубликовано в 18 научных трудах, в том числе 3 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

### **Структура и объём работы**

Диссертация изложена на 169 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы, включающего 291 наименование, включает 22 рисунка, 38 таблиц, 2 приложения.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность поставленной проблемы, сформулированы цель, задачи и практическая значимость исследования.

**В первой главе** приведены общие сведения об углеродных адсорбентах, описана их пористая структура в зависимости от стадии углефикации (метаморфизма) каменного угля. Показано, что пористость исходных углеродсодержащих продуктов мала и плохо доступна широкому ряду адсорбатов, а также выявлена необходимость поиска путей её развития для получения микропористых углеродных адсорбентов.

Рассмотрена схема формирования пористой структуры адсорбентов, полученных на основе различного сырья, как растительного, так и каменноугольного. Показана необходимость регулирования пористости активного угля, начиная со стадии выбора сырья и его предварительной обработки.

Описаны различные виды связующих, применяемых в производстве гранулированных активных углей. Также показана возможность введения добавок в угольно-смоляные композиции, позволяющих улучшить характеристики готового сорбента.

**Во второй главе** описаны основные объекты исследований, в качестве которых выступали как традиционно используемые в качестве связующих лесохимические и каменноугольные смолы, так и тяжёлые остатки нефтепереработки (такие как асфальт деасфальтизации гудрона пропаном, гудроны Западносибирских и Кунгурских нефтей, затемнённый вакуумный погон, экстракт селективной очистки масел, и пр.) и нефтехимии (например, тяжёлая смола пиролиза с различных нефтехимических производств, декобальтизированный кубовый остаток, кубовые остатки ректификации этилбензола и стирола, и т.п.), а также пыль каменных углей различной стадии метаморфизма (бурый, газовый, слабоспекающийся, тощий, антрацит).

Приведены методики исследования основных характеристик каменных углей, высококипящих нефтепродуктов, а также компаундированных связующих, полученных на их основе угольно-смоляных композиций и готовых



активных углей.

**Третья глава** содержит исследования по поиску оптимальных сырьевых компонентов, для использования в производстве гранулированных углей, а именно углеродного сырья и связующего, обеспечивающих получение высококачественного углеродного сорбента со стабильными характеристиками.

В первую очередь исследовалась пыль каменных углей различной степени метаморфизма с целью выбора оптимального углеродсодержащего сырья для производства гранулированного активного угля.

Для этого образцы ископаемых каменных углей Кузнецкого угольного бассейна исследовали по основным показателям, таким как общее содержание золы, выход летучих веществ, общий объём пор и др. Результаты исследований показали, что с увеличением степени метаморфизма каменного угля снижается содержание летучих веществ в образце. В то же время, доля минеральной составляющей образца не постоянна и в значительной степени зависит от условий подготовки сырья.

Ввиду необходимости формирования развитой пористой структуры сорбента требовалось установить интервал температур, оптимальных для проведения термообработки углеродсодержащих материалов при получении активных углей. С этой целью были проведены термогравиметрические исследования, которые показали, что процессы термического разложения протекают с максимальной потерей массы образцов в достаточно широком интервале температур, и оптимальный температурный режим, при котором следует проводить удаление наибольшей доли летучих, зависит от марки и степени метаморфизма используемого образца каменного угля.

Одной из характеристик, определяющих реакционную способность каменных углей, их качество и состав продуктов их переработки, является степень ароматичности структуры органической массы угля. В связи с чем был проведён ряд экспериментов по определению степени ароматичности ископаемых каменных углей и их элементного состава. Рентгеноспектральный анализ, выполненный при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного

микроанализа, показал, что, как правило, с увеличением степени метаморфизма каменного угля возрастает и степень его ароматичности.

С помощью ИК-спектрометрии изучались валентные колебания бензольного кольца в структуре органического вещества путём измерения оптической плотности на частоте  $1600 \pm 20 \text{ см}^{-1}$ . Выявлена зависимость интенсивности валентных колебаний бензольного кольца от степени метаморфизма ископаемых углей. Результаты измерения степени ароматичности методами рентгеноспектрального анализа и инфракрасной спектроскопии представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение средней степени ароматичности образцов каменных углей различных марок, определённой методами рентгеноспектрального анализа и инфракрасной спектрометрии

Марка угля	Степень ароматичности, измеренная методом	
	Рентгеноспектрального анализа	ИК-спектрометрии
Бурый	0,71	0,68
Газовый	0,80	0,70
Слабоспекающийся	0,85	0,84
Тощий	0,93	0,90
Антрацит	1,01	1,19

Поскольку по результатам рентгеноспектрального анализа выявлено содержание примесей в каменном угле, были проведены расширенные исследования компонентного состава минеральной части образцов углей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, которые показали высокое содержание алюминия в зольной части практически всех образцов каменных углей и незначительные содержания титана, стронция, серы, натрия и марганца. Наибольшее содержание железа наблюдалось в антраците. Кроме того, во всех образцах содержится кремний, попадающий в уголь с пустой породой (его содержание в золе углей находилось в интервале 11,62 - 19,86 масс. %), а также зарегистрированы следы фосфора.

С учётом полученных данных, было принято решение в дальнейших исследованиях использовать пыль неспекающегося каменного угля марки СС(ЗСС) Бачатского угольного разреза, поскольку он характеризуется высоким содержанием углерода (93,57 - 94,92 масс. %) при небольших значениях зольности (порядка 3,8 - 5,24 масс. %) и достаточно высокой степени ароматичности (0,84 - 0,94).

Ввиду того, что степень измельчения каменноугольной пыли и однородность её состава может оказывать существенное влияние как на технологические параметры получения гранулированного сорбента, так и на его свойства, был исследован ряд образцов пыли неспекающегося каменного угля с различной степенью измельчения.

Сравнение образцов пыли каменного угля, время размола которых на шаровой мельнице составило от 1 до 4 часов (соответственно образцы СС-1, СС-2, СС-3 и СС-4), показало, что основной фракцией являются частицы с размером 0,1 - 40 мкм. На этапе получения угольно-смоляных композиций на основе образцов пыли было выявлено, что с увеличением степени размола каменного угля увеличивается количество связующего, необходимого для приготовления достаточно пластичной для формования угольно-смоляной композиции.

По результатам термообработки полученных гранул видно, что увеличение содержания связующего в композиции привело к возрастанию выхода летучих веществ при термообработке и, соответственно, к снижению выхода готового продукта.

Данные, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что основные свойства полученных образцов ГАУ соответствуют техническим требованиям (образец СС-2 в исследованиях не участвовал ввиду сходного гранулометрического состава с образцом СС-3). Однако, наблюдается небольшой рост равновесной активности по толуолу при увеличении степени измельчения каменного угля.

Помимо этого, после каждой стадии термообработки измерялись кажущаяся и истинная плотности. После карбонизации во всех образцах

исследуемого сорбента наблюдается незначительное снижение кажущейся плотности, в то время как стадия обезлетучивания приводит к её увеличению, а после активации происходит значительное падение кажущейся плотности (в 1,4 и более раза). В то же время происходит непрерывный рост истинной плотности на всём протяжении процесса термообработки гранул углеродного сорбента. Это указывает на то, что полученные образцы обладают развитой пористой структурой.

Таблица 2 – Характеристика образцов активного угля, полученных из каменного угля с разной степенью измельчения

Показатели	Технические требования	Образец		
		СС-1	СС-3	СС-4
Массовая доля золы, масс. %	не более 15	13,1	12,1	17,6
Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup>	фиксируется	541	516	521
Прочность при истирании, %	не менее 80	86	84	84
Суммарный объём пор по воде, см <sup>3</sup> /г	фиксируется	0,70	0,69	0,66
Равновесная активность по толуолу, г/дм <sup>3</sup>	не менее 150	155	154	161
Адсорбционная активность по йоду, %	не менее 75	94	100	98

С увеличением степени измельчения неспекающегося каменного угля возрастает объём микропор при небольшом увеличении их размера (таблица 3).

Таким образом, повышение доли частиц мелкой фракции (0,1 – 40 мкм) в каменноугольной пыли приводит к увеличению сорбционной ёмкости получаемых углей и способствует развитию их пористой структуры.

Вторым важным компонентом при получении гранулированных активных углей является связующее. Поэтому следующим этапом работ стал поиск альтернативных видов связующего для производства гранулированных активных углей. В первую очередь исследовались динамическая вязкость и содержание коксового остатка остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, поскольку эти показатели являются определяющими при выборе связующего. Установлено, что при постоянной температуре и неизменной нагрузке динамическая вязкость традиционно используемых компонентов

связующего – каменноугольной и лесохимических смол – может вырастать в 2,5 и более раза в зависимости от продолжительности выдерживания при постоянной температуре.

Таблица 3 – Характеристики пористой структуры активных углей

Показатель	Образец		
	СС-1	СС-3	СС-4
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1065	1142	1166
Поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г	1222	1309	1347
Предельный объем адсорбционного пространства, см <sup>3</sup> /г	0,503	0,529	0,524
Объем микропор по методу Дубинина-Радушкевича, см <sup>3</sup> /г	0,434	0,465	0,478
Полуширина пор по методу Дубинина-Радушкевича, нм	0,74	0,75	0,80

Кроме того, измерение содержания коксового остатка при типичных соотношениях смол в связующем показало, что данный параметр превышает крайнее значение нормируемого интервала, вследствие чего возможно закоксовывание пор гранулированного сорбента, и, как следствие, отсутствие или слабое развитие системы микро- и мезопор. Таким образом, проведенный анализ показал необходимость поиска альтернативных видов связующих, применяемых в производстве гранулированных активных углей.

Для обеспечения точности определения содержания коксового остатка в связующих выполнена адаптация методики его анализа, поскольку используемый в настоящее время способ, описанный в ГОСТ 22989-78, п. 3.4 даёт заниженные значения вязкости ввиду выгорания части продукта с поверхности песка. Этим методом является определение содержания коксового остатка нефтепродуктов по Конрадсону (ГОСТ 8852-74), аналогичным которому является определение коксуемости по микрометоду, описанное в ASTM D 4530-07, отличающееся высокой точностью и воспроизводимостью. Рисунок 1 демонстрирует отличие результатов измерения содержания коксового остатка в различных продуктах этими методами.

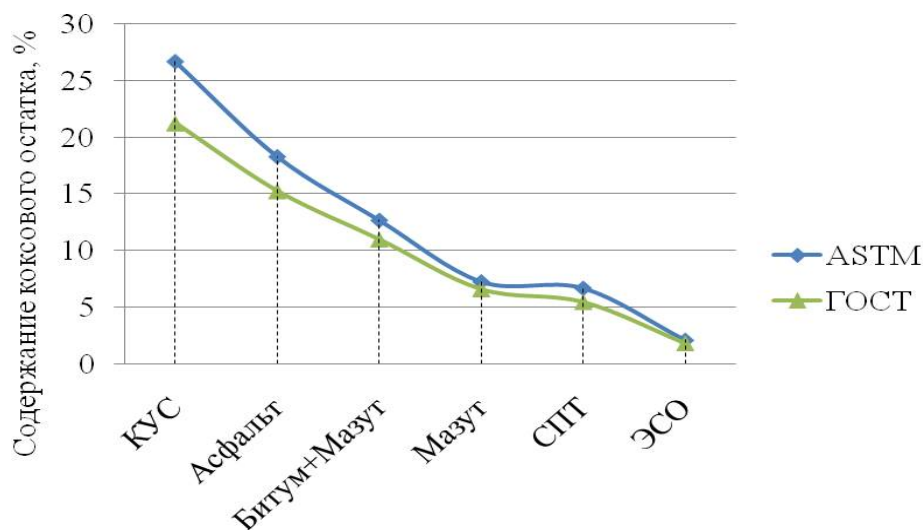


Рисунок 1 – Сравнение результатов определения содержания коксового остатка в различных продуктах, измеренное по методам ГОСТ 22989-78 и ASTM D 4530-07

\*Примечание. КУС - каменноугольная смола; Асфальт - асфальт деасфальтизации гудрона пропаном; Битум + Мазут - компаундированное связующее, состоящее из битума нефтяного дорожного и мазута; СПТ - тяжёлая смола пиролиза производства АО «Сибур-Химпром», г. Пермь; ЭСО - экстракт селективной очистки масел.

Адаптация методики ASTM D 4530-07 взамен метода измерения коксуюемости по ГОСТ 22989-78 позволила предложить формулу пересчёта (1), необходимую для определения оптимальных значений содержания коксового остатка, измеренных при помощи метода ASTM D 4530-07 (1):

$$X_c = aq + b, \quad (1)$$

где  $q$  – содержание коксового остатка по ASTM D 4530-07, масс. %;

$X_c$  – содержание коксового остатка по ГОСТ 22989-78, масс. %;

$a$  и  $b$  – коэффициенты равные 0,790 и 0,504 соответственно.

Данный метод определения содержания коксового остатка использовался при выполнении исследований по определению оптимальных рецептов связующих на основе различных продуктов, а также принят к практическому использованию на АО «Сорбент».

Проведённые исследования динамической вязкости и содержания коксового

остатка тяжёлых продуктов нефтепереработки и нефтехимии показали невозможность их использования в качестве связующего в чистом виде. Наблюдались завышенные значения вязкости при оптимальных значениях коксумости для одних продуктов и малые значения содержания коксового остатка при оптимальных значениях динамической вязкости для других. При этом нестабильности вязкости с течением времени для нефтяных компонентов при постоянной нагрузке зарегистрировано не было. В связи с этим было решено провести компаундирование тяжёлых продуктов нефтяного происхождения, обладающих оптимальными значениями вязкости, с продуктами, содержание коксового остатка которых позволит получать качественный углеродный сорбент. Проведённый анализ свойств таких связующих позволяет сделать следующие выводы:

- при увеличении вязкости связующего в ходе его смешения с каменноугольной пылью происходит чрезмерное загустевание угольно-смоляной композиции, что приводит к невозможности её формования через отверстия фильер;

- использование нефтепродуктов в качестве связующих без какого-либо модифицирования невозможно ввиду отсутствия удовлетворительных значений либо вязкостных свойств, либо содержания коксового остатка;

- возможно приготовление смесей высококипящих нефтепродуктов, вязкостные свойства и содержание коксового остатка которых будут полностью соответствовать рекомендуемым значениям этих показателей. Таким образом, один компонент будет обеспечивать достаточное содержание коксового остатка, а второй – снижать вязкость до уровня, оптимального для формования угольно-смоляных композиций;

- у предложенных смесей оптимальное значение вязкости для получения угольно-смоляной композиции достигается при температуре 40 - 60 °С, в то время как температура приготовления таких композиций в случае использования традиционных связующих составляет 60 - 80 °С. Это позволит проводить процесс формования и грануляции при более низких температурах;

- поскольку предлагаемые компаунды соответствуют требованиям на

связующее для получения гранулированных активных углей, указанным в ГОСТ 22989-78, вероятно их применение позволит получать прочные гранулированные активные угли с высокой адсорбционной активностью.

**В четвертой главе** приведены исследования зависимости формуемости угольно-смоляных композиций от динамической вязкости связующего и его содержания в композиции.

Основываясь на результатах исследований, построен график зависимости динамической вязкости угольно-смоляных композиций от содержания связующего в них, на основании которого (в совокупности с анализом технологичности последующих стадий производства гранулированного активного угля) выявлено, что в области снижения вязкости угольно-смоляной композиции (участок 25 - 30 % на рисунке 2) получалась хорошо формуемая и гранулируемая композиция. На приведённом рисунке формуемые композиции получались при содержании связующего порядка 27 %. Вероятно, при низком содержании связующего (на рисунке 2 при 20 %) его недостаточно для смачивания каменноугольной пыли и сцепление угольно-смоляной композиции с измерительной геометрией прибора снижается. Когда связующего оказывается достаточно для полного смачивания (порядка 24 % в составе УСК), динамическая вязкость композиции достигает максимального значения, что не позволяет успешно провести её формование. При дальнейшем увеличении содержания связующего в угольно-смоляной композиции, её динамическая вязкость уменьшается до оптимальных для формования значений. Однако, при последующем увеличении доли связующего происходит чрезмерное снижение вязкости угольно-смоляной композиции, и гранулы, полученные на основе таких композиций, при термообработке деформируются и слипаются, а так же происходит закоксовывание пор сорбента. На основании данного подхода разработан экспресс-метод оценки оптимального соотношения компонентов угольно-смоляных композиций.



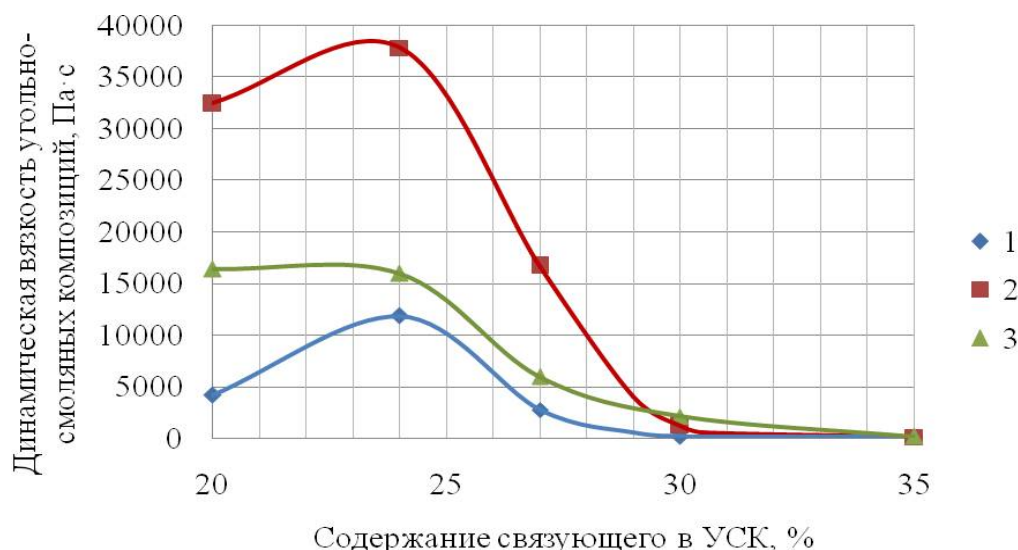


Рисунок 2 – Изменение динамической вязкости угольно-смоляных композиций в зависимости от содержания в них связующего

Поставленная задача была решена построением трёхмерной диаграммы зависимости динамической вязкости угольно-смоляных композиций от их состава и динамической вязкости используемого связующего (рисунок 3). Выделенная область на диаграмме является областью оптимальных соотношений компонентов в композиции при известной динамической вязкости связующего.

Применение метода в виде диаграммы не всегда является удобным, поэтому было получено неравенство (2) в соответствии с которым оптимальное содержание связующего в композиции определяется по значению динамической вязкости связующего (2):

$$c \cdot \eta^d + e \leq \omega \leq f \cdot \eta^g + h, \quad (2)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость связующего, Па·с;

$\omega$  – содержание связующего в угольно-смоляной композиции, масс. %;

$c, d, e, f, g, h$  – коэффициенты, причём  $c = 17,9, d = -0,11, e = 11,4, f = 32,8, g = -0,04, h = 1,5$ .

Диаграмма и неравенство справедливы для связующих с содержанием

коксового остатка 9,5 - 17,1 масс. % и динамической вязкостью 0,01 - 90 Па·с.

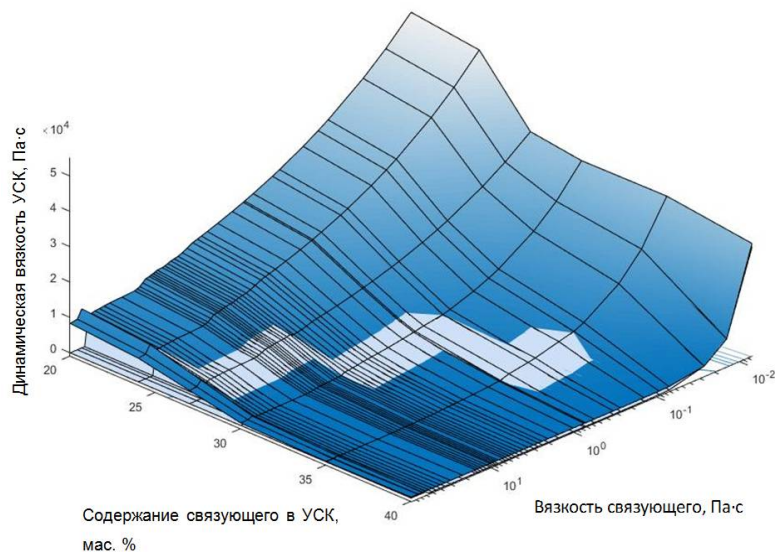


Рисунок 3 – Трёхмерная диаграмма зависимости вязкостных свойств угольно-смоляных композиций от их состава и вязкости используемого связующего

Увеличение содержания связующего выше рекомендуемого максимального значения (соответствует динамической вязкости УКС, равной 7000 Па·с) ведёт к получению неоднородных УКС и шероховатых гранул. Уменьшение содержания каждого вида связующего ниже минимального рекомендуемого значения (соответствует динамической вязкости УКС равной 2000 Па·с) приводит к получению «сырых» УКС и липких гранул за счёт выдавливания излишнего связующего при приложении давления в процессе формования. Таким образом, обозначенные границы позволяют получать угольно-смоляные композиции пригодные для формования и производства гранулированных активных углей. Данная методика может быть использована как для подбора рецептуры компаундированного связующего, так и для определения оптимального температурного режима процесса смешения каменноугольной пыли со связующим для обеспечения необходимой вязкости связующего и эффективного формования гранул.

**В пятой главе** показано влияние предложенных рецептур комплексных связующих и метода определения оптимального соотношения компонентов

угольно-смоляной композиции на производство и характеристики гранулированных активных углей.

Приведены стадии производства гранулированных сорбентов на основании выбранных рецептур связующих и углеродсодержащего материала.

Введены дополнительные стадии: оценка соотношения угольная пыль : связующее в угольно-смоляной композиции; подбор оптимальных режимов термообработки на основании термогравиметрического анализа «сырых» гранул.

Каждый этап термообработки контролировался путём анализа соответствующего продукта по основным показателям качества (таблица 4). Исследуемые образцы по техническим характеристикам как правило не уступают контрольному образцу, полученному на основе традиционно используемых связующих – смеси каменноугольной и лесохимических смол.

По характеру пористой структуры (таблица 5) все полученные угли являются микропористыми, но размеры микропор у них на верхней границе нормы (от 0,677 до 0,839 нм), на что так же указывает и небольшое значение характеристической энергии адсорбции (от 15,488 до 19,199 кДж/моль). Объём мезопор очень мал (от 0,0324 до 0,0894 см<sup>3</sup>/г).

Таким образом, способ производства гранулированных активных углей, изложенный в диссертации, может быть использован для приготовления высококачественных углеродных сорбентов.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

1 В ходе работы, применительно к производству гранулированных активных углей, выявлено оптимальное каменноугольное сырьё, а именно каменноугольная пыль марки СС(ЗСС) Бачатского угольного разреза при содержании частиц с размером 0,1 - 40 мкм до  $79 \pm 0,5$  %.

2 Проведена адаптация методики определения содержания коксового остатка в связующих. Предложенный метод обеспечивает более высокую точность и воспроизводимость результатов, что позволит более эффективно проводить подбор рецептур связующих.

Таблица 4 – Характеристики готовых гранулированных активных углей

№ п/п	Показатели качества	Марка угля										
		СС-КА*	СС-АТГК	СС-БМ	ГАУ (АР-1)	ГАУ (АР-2)	ГАУ (АР-3)	СТП-П	СТП-С	СТП-С (50:50)	СТП-К	СТП-Т
1	Массовая доля золы, %	15,7	17,7	16,0	9,5	9,5	11,6	13,3	11,4	12,1	10,9	10,8
2	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	485	491	482	485	482	496	497	504	504	517	490
3	Прочность при истирании, %	86	85	85	81	72	83	80	85	78	70	79
4	Суммарный объём пор по воде, см <sup>3</sup> /г	0,73	0,75	0,81	0,75	0,77	0,76	0,75	0,74	0,62	0,64	0,75
5	Равновесная активность по толуолу, кг/м <sup>3</sup>	153	163	143	150	128	141	147	143	149	136	154
6	Адсорбционная активность по йоду (в порошке), %	95	89	94	93	95	91	95	94	90	87	101

\*Примечание. СС-КА - гранулированный активный уголь, полученный с применением традиционно используемого связующего; СС-АТГК - в качестве связующего использовалась смесь асфальта деасфальтизации гудрона пропаном и тяжёлый газойль коксования; СС-АТГК - в качестве связующего использовалась смесь битума и мазута; ГАУ (АР-1), ГАУ (АР-2), ГАУ (АР-3) - в качестве связующего использовались смеси дорожного битума и тяжёлой смолы пиролиза в различных соотношениях; СТП-П, СТП-С, СТП-С (50:50), СТП-К, СТП-Т - в качестве связующего использовались смеси каменноугольной смолы и тяжёлой смолы пиролиза с нескольких нефтехимических предприятий в разных соотношениях.

Таблица 5 – Характеристики пористой структуры гранулированного активного угля

№ п/п	Показатель	Марка угля										
		СС-КА	СС- АТГК	СС-БМ	ГАУ (АР-1)	ГАУ (АР-2)	ГАУ (АР-3)	СТП-П	СТП-С	СТП-С (50:50)	СТП-К	СТП-Т
1	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	1074,2	933,2	1064,0	1055,0	994,5	1036,0	1238,0	1126,0	1178,0	1116,0	1166
2	Поверхность микропор по методу Дубинина- Радушкевича, м <sup>2</sup> /г	1230	1076	1232	1210	1135	1188	1419	1285	1346	1274	1329
3	Предельный объём сорбционного пространства, см <sup>2</sup> /г	0,5039	0,4460	0,5158	0,4643	0,4526	0,4732	0,5550	0,5459	0,5216	0,4851	0,5102
4	Объём микропор по методу Дубинина- Радушкевича, см <sup>2</sup> /г	0,4372	0,3823	0,4378	0,4299	0,4035	0,4223	0,5042	0,4565	0,4783	0,4527	0,4724
5	Полуширина пор по методу Дубинина- Радушкевича, нм	0,759	0,804	0,839	0,740	0,677	0,763	0,798	0,742	0,755	0,708	0,745
6	Энергия адсорбции, кДж/моль	17,130	16,174	15,488	17,574	19,199	17,035	16,289	14,524	17,218	18,373	17,461

3 Применение нефтепродуктов в качестве связующих в чистом виде невозможно, поскольку в этом случае либо вязкостные свойства, либо их коксуемость имеют неудовлетворительные значения. Предложено использовать компаунды остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве связующих, при этом оптимальное значение вязкости связующего для получения пластичной угольно-смоляной композиции достигается при температуре 40 - 60 °С, а предлагаемые компаунды высококипящих продуктов нефтепереработки и нефтехимии соответствуют требованиям на связующее, указанным в ГОСТ 22989-78.

4 Разработаны рецептуры компаундированных связующих на основе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии, применение которых позволяет сделать процесс производства гранулированного сорбента более технологичным:

- асфальт деасфальтизации гудрона пропаном 60 масс. % + тяжёлый газойль коксования 40 масс. %;
- нефтяной дорожный битум 50 масс. % + мазут 50 масс. %;
- каменноугольная смола 50 масс. % + тяжёлая смола пиролиза, г. Томск 50 масс. %.

5 Впервые установленная зависимость динамической вязкости угольно-смоляной композиции от соотношения её компонентов и динамической вязкости связующего позволяет упростить стадию приготовления угольно-смоляных композиций и сократить формирование твёрдых отходов.

6 Гранулированные активные угли, полученные с использованием предложенного сырья и дополнительных стадий производства, являются микропористыми, однако размеры микропор находятся на верхней границе нормы, а объём мезопор довольно мал. Таким образом, спектр их применения соответствует гранулированным углям марки AP-A по ГОСТ 8703-74.

7 Опытные испытания подтвердили, что на основе предложенных композиционных связующих на базе остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимического синтеза возможно получение гранулированных сорбентов соответствующих требованиям ГОСТ 8703-74 и не уступающих по своим

свойствам углям, производимым в настоящее время.

### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах**

1 Чучалина, А.Д. Получение гранулированного активного угля из отходов растительного сырья / Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Д. Чучалина, А.Р. Кобелева, А.С. Максимов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 3. С. 51-57.

2 Chuchalina, A.D. Studying the Effect of Properties of a Petroleum Processing Product Based Binder on the Quality of Extruded Activated Carbon / A.D. Chuchalina, E.A. Farberova, A.S. Shirkunov, V.G. Ryabov // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, 2016, vol. 7, iss. 1. P. 1952 – 1960.

3 Чучалина, А.Д. Исследование применимости тяжёлых нефтяных остатков в качестве связующих для получения гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Научно-технический вестник Поволжья. 2014. №5. С. 340 – 344.

4 Чучалина, А.Д. Сферические углеродные сорбенты на основе полимерных материалов / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, Н.А. Чиркова // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. №2. С. 44 – 47.

5 Чучалина, А.Д. Влияние гранулометрического состава каменноугольной пыли на качество получаемого гранулированного активного угля / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева, А.Р. Кобелева // Научно-технический вестник Поволжья. 2015. №5. С. 91 – 95.

6 Чучалина, А.Д. Адаптация метода определения содержания коксового остатка в связующих на основе продуктов нефтепереработки и нефтехимии, предназначенных для производства гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. №10. С. 43 – 45.

7 Способ получения гранулированного активного угля: пат. № 2637240 Рос. Федерация: МПК С01В 31/14 / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов, – Заявл. 13.07.2016; опубл. 01.12.2017, Бюл. №34.

8 Чучалина, А.Д. Изучение вязкостных характеристик и показателей коксуемости остаточных продуктов нефтепереработки при их использовании в качестве связующего в производстве гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // VII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2014». Уфа : Изд-во УГНТУ, 2014. Т. 1. С. 132 – 133.

9 Чучалина, А.Д. Исследование возможности использования нефтепродуктов в качестве связующего для получения гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, Е.А. Васильева // XVII Региональная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия. Экология. Биотехнология». Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2015. С. 46 – 48.

10 Чучалина, А.Д. Исследование ископаемых углей Кузнецкого бассейна для получения дроблёных активных углей / А.Д. Чучалина, Е.О. Кузина // VII Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных с международным участием «Россия Молодая-2015». Кемерово : Изд-во КузГТУ, 2015. 3 с. - Режим доступа: <http://science.kuzstu.ru/wp-content/Events/Conference/RM/2015/RM15/pages/Articles/ИННТ/4/4.pdf>. - Загл. с экрана.

11 Чучалина, А.Д. Исследование характеристик продуктов нефтепереработки и нефтехимии для использования в качестве связующих для получения гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка – 2015». Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2015. С. 234 – 236.

12 Чучалина, А.Д. Получение порошкообразного активного угля из отходов производства древесных активных углей / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, Е.А. Тиньгаева,

Е.О. Кузина // XI Международная научно-практическая конференция «Рециклинг, переработка отходов в чистые технологии». Москва : Ин-т «Гинцветмет», 2015. С. 137 – 140.

13 Чучалина, А.Д. Отработка методики оценки применимости угольно-смоляных композиций для производства гранулированных активных углей / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // VIII Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2015». Уфа : Изд-во УГНТУ, 2015. Т. 1. С. 247 – 249.

14 Чучалина, А.Д. Анализ пористой структуры гранулированных активных углей, полученных с использованием продуктов нефтепереработки и нефтехимии в качестве связующего / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // XVII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых, им. проф. Л. П. Кулева, посвящённая 120-летию Томского политехнического университета «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2016. С. 487 – 488.

15 Чучалина, А.Д. Исследование возможности производства гранулированных активных углей на основе полимерсодержащих связующих / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // V Российская конференция (с международным участием), посвящённая памяти акад. В. Н. Ипатьева «Актуальные проблемы нефтехимии». Москва : ИНХС РАН, 2016. С. 313 – 314.

16 Chuchalina, A.D. Development of the coal-tar composition applicability evaluation technique for extruded activated carbon production / A.D. Chuchalina, D.R. Gazizova, L.I. Tliasheva, M.A. Tronina // V Международная научная конференция «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности = Innovations in Research and Education Activities». Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2016. С. 84 – 86.

17 Чучалина, А.Д. Оценка группового состава связующих для производства гранулированных активных углей с использованием спектральных методов / А.Д. Чучалина, А.С. Ширкунов, М.А. Тронина // Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных, аспирантов, студентов и школьников (с международным участием) «Химия. Экология. Урбанистика». Пермь : Изд-во ПНИПУ, 2017. С. 621 – 625.

18 Чучалина, А.Д. Усовершенствование технологии получения гранулированного активного угля на основе каменных углей Кузнецкого угольного бассейна с одновременным сокращением формирования твёрдых отходов / А.Д. Чучалина, Е.А. Фарберова, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов // Международным Российско-Казахстанский Симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса». Кемерово : [Ин-т катализа СО РАН], 2017. С. 53.