

На правах рукописи



**Барабанова Ольга Владимировна**

**Обоснование способа утилизации полимерных отходов в  
угольных шихтах для получения кокса**

Специальности

**25.00.36 «Геоэкология»**

**02.00.21. «Химия твердого тела»**

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Москва – 2006 г.

**Работа выполнена в Московском государственном горном университете**

**Научные руководители:** доктор физико-математических наук,  
доцент  
Широчин Дмитрий Львович;  
кандидат химических наук,  
старший научный сотрудник  
Эпштейн Светлана Абрамовна

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор Ельчанинов Евгений Александрович  
доктор химических наук, профессор Зеленецкий Александр Николаевич

Ведущая организация – Липецкий государственный технический университет (ЛГТУ)

Защита состоится «27» апреля 2006 г. в «13<sup>00</sup>» часов на заседании Диссертационного совета Д-212.128.08 при Московском государственном горном университете по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 6, МГГУ

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного горного университета

Автореферат разослан «27» апреля 2006 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
д.т.н., профессор



Шек В.М.

2006 А

7048 Актуальность работы

В мире ежегодно выпускается 130 млн.т полимерной продукции. Только в России образуется 750 тыс. т/год полимерных отходов. В муниципальных и промышленных твердых бытовых отходах (ТБО) развитых стран 18-30 % приходится на пластики. Во многих странах решают вопрос о переработке отходов, но в основном они по-прежнему складываются на полигонах, подвергаются сжиганию, утилизируются в виде компоста, и лишь небольшая доля (до 10%) подвергается рециклированию. В соответствии с решениями Конференции ООН по окружающей среде и устойчивому развитию к наиболее важным направлениям научных исследований следует отнести разработку экологически безопасных и эффективных ресурсосберегающих технологий и методов переработки отходов. В последние годы предложено утилизировать твердые полимерные отходы в горно-металлургическом производстве в качестве компонентов угольных шихт для получения кокса. В связи с этим особенную актуальность приобретают работы по прогнозу качественных показателей кокса и состава побочных продуктов из угольных шихт с полимерными отходами. Не менее важной проблемой является значительный ресурсный дефицит коксующихся углей Кузнецкого бассейна (марок КЖ, К, КО и ОС), составляющий 3689 тыс.т, который сейчас покрывается за счет импорта из Казахстана. Удовлетворение потребности и снятие дефицита в углях марок К, КЖ и КО должно обеспечиваться либо за счет ввода новых мощностей шахт и разрезов в Кузбассе, либо привлечением коксующихся углей Нерюнгринского месторождения Южно-Якутского бассейна. Одним из возможных решений проблемы является применение для коксования углей марок ДГ и Г, добываемых в Кузбассе дешевым открытым способом. Решение задачи утилизации полимерных ТБО совместно с вопросами уменьшения ресурсного дефицита коксующихся углей позволит сократить негативное воздействия отходов на окружающую среду и более рационально управлять невозобновляемыми природными объектами.

**Цель работы** – разработать способ безопасной утилизации полимерных отходов при совместной переработке с газовыми углями в процессах коксования.

**Идея работы** заключается в установлении корреляционных зависимостей между составом каменных углей, параметрами их надмолекулярной структуры, количественными и качественными характеристиками продуктов коксования углей с органическими полимерными веществами.

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

08 306 акт

114

882

## **Научные положения, разработанные лично автором, и их новизна**

1. Разработан способ безопасной утилизации полимерных отходов путем их использования в угольных шихтах для получения кокса. Установлено, что утилизация полимерных веществ в угольных шихтах не приводит к образованию в продуктах коксования дополнительного количества токсичных веществ и позволяет снизить удельный расход невозобновляемых угольных ресурсов без дополнительного экологического ущерба окружающей среде.
2. Установлена возможность расширения области рационального использования энергетических газовых углей в процессах коксования. Показано, что коксование газовых углей с полимерными отходами (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат) позволяет получать кокс с улучшенными прочностными свойствами.
3. Выявлены общие закономерности изменения свойств целевого и побочных продуктов коксования в зависимости от структурных особенностей углей и состава полимерных добавок. Полученные корреляционные зависимости между содержанием в углях кислорода, параметрами их сорбции в диметилформамиде, свойствами угольной пластической массы и структурой кокса, а также характеристики термической деструкции угольных композиций позволяют прогнозировать технологические и экологические последствия применения полимерных отходов в угольных шихтах для получения кокса.
4. Разработана методика для определения выхода и состава продуктов совместного коксования углей с полимерными отходами, позволяющая прогнозировать качество целевой и попутной продукции.

### **Обоснованность и достоверность научных положений подтверждаются:**

- представительностью проб исследованных углей разных месторождений;
- применением для исследования состава и свойств углей и продуктов их коксования с полимерными веществами апробированных методик и современных методов анализа;
- соответствием результатов лабораторных коксований и испытаний кокса корреляционным зависимостям между химическим составом углей, параметрами их надмолекулярной структуры и характеристиками продуктов коксования углей с полимерными отходами.

**Научное значение работы** заключается в установлении общих закономерностей изменения состава и свойств продуктов коксования газовых углей с полимерными веществами в зависимости от структурных особенностей углей и состава полимерных добавок.

**Практическое значение** состоит в разработке «Методики определения выхода и состава продуктов совместного коксования углей и полимерных отходов», регламентирующей методы отбора и характеристики проб, режимы и порядок испытаний, а также обработку полученных данных. Разработанная методика позволяет прогнозировать качественные характеристики целевой и попутной продукции коксования углей с полимерными ТБО в зависимости от компонентного и марочного состава шихт.

#### **Реализация выводов и рекомендаций работы**

Результаты работы приняты к использованию в маркетинговой службе ООО «Разрез Тайбинский» для планирования перспективных объемов добычи и потребления углей с учетом возможности частичной утилизации ТБО в угольных шихтах для получения кокса.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертации были доложены на научно-техническом конгрессе «Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в XXI веке», г. Звенигород, 2003г., Международной конференции «Coal Science», Австралия, 2003г., Международной встрече по проекту Россия-НАТО EST CLG 980562, Испания, 2004, на научном симпозиуме «Неделя Горняка – 2005».

**Публикации.** По результатам диссертации опубликовано 7 работ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, двух приложений, содержит 23 таблицы, 28 рисунков и список литературы из 92 наименований.

#### **Основное содержание работы**

Полимерные вещества составляют 15-30% твердых бытовых отходов (ТБО). В муниципальных и промышленных отходах полиэтилентерефталат (ПЭТФ) составляет 23%, полиэтилен (ПЭ) – 15%, полипропилен (ПП) – 13%, полистирол (ПС) – 6%, поливинилхлорид (ПВХ) – 5%, прочие полимеры, использование которых пока ограничено, – 21%. Основным принципом утилизации ТБО является уничтожение отходов с переводом их в безопасные продукты путем использования в других отраслях народного хозяйства. Утилизировать полимерные отходы возможно за счет их частичного вовлечения в такие отрасли, как металлургия. Современные металлургические технологии предназначены для работы в широком диапазоне температур, давлений, при различном гранулометрическом составе перерабатываемого материала и различном потенциале окислительно-восстановительной газовой среды. Металлургическое производство располагает

огромными мощностями и для вовлечения отходов не требуется значительных капитальных вложений. Основная переработка отходов может осуществляться в слоевых процессах, таких как коксование, благодаря эффективности процессов массопереноса и теплообмена, а также в горнах доменных печей взамен энергетического угля. Результаты промышленных коксований угольных шихт с 1–3% полимерных отходов, реализованные в Японии фирмой Nippon Steel Corporation, показали удовлетворительное качество металлургического кокса по основным показателям (П25, П10, SRS, SRI), при этом не обнаружено существенного изменения состава побочных продуктов. Опыт промышленных и полупромышленных коксований в Польше, Германии, Испании, Австралии и России также показал возможность использования полимерных отходов для получения кокса. Нами были рассчитаны экобалансы по схеме, предложенной специалистами МИСиСа, для различных схем производства проката. Рассмотрены варианты замены до 5% коксующегося угля на полимерные вещества при производстве кокса и замены энергетического угля при доменном производстве. В качестве расходных коэффициентов по отходам полимеров взяты литературные данные по промышленным коксованиям угольных шихт. Были рассчитаны следующие параметры (табл.1):

Таблица 1

Параметры экобаланса производства проката

Уголь коксующийся, %	100	95	95	95	95
Пластик, %	0	5	5	5	5
Уголь энергетический, %	100	100	80	50	0
Пластик, %	0	0	20	50	100
$M_1$ , т/т	4,36	4,32	4,29	4,23	4,15
$M_2$ , т/т	5,80	5,78	5,75	5,71	5,64
$M_3$ , т/т	3,41	3,38	3,35	3,31	3,24
$\text{Э}_2$ , ГДж/кг	25,4	24,6	23,7	22,3	20,00

$M_1$  – удельный расход сырьевых материалов – отражает «природоемкость» технологий и затраты природного сырья, необходимого для производства готовой продукции.

$$M_1 = \frac{\text{руда} + \text{флюс} + \text{уголь}}{\text{прокат}}$$

Показатель  $M_2$  – коэффициент сокращения сплошной природной среды – отражает общее количество природных материалов, извлекаемых из недр Земли, необходимых для производства всех видов основной и попутной продукции.

$$M_2 = \frac{\text{горная порода}}{\text{прокат} + \text{попутная продукция}}$$

Показатель  $M_3$  – удельный расход сырьевых материалов для производства основной и попутной продукции.

$$M_3 = \frac{\text{руда} + \text{флюс} + \text{уголь}}{\text{прокат} + \text{попутная продукция}}$$

Показатель  $\Xi_2$  – общие затраты энергии на производство проката.

Проведенные в работе расчеты указывают, что утилизация полимерных веществ – многотоннажных компонентов твердых бытовых отходов – в угольных шихтах в процессах слоевого коксования, а также взамен энергетического угля при доменном производстве, позволяет снизить удельный расход невозобновляемых сырьевых материалов и общие затраты энергоносителей при производстве проката.

Однако общим недостатком работ по утилизации полимеров в производстве кокса является отсутствие систематических исследований по влиянию полимерных веществ на выход и состав образующихся в процессе коксования продуктов, что в свою очередь не позволяет прогнозировать качество продукции и возможные экологические последствия изменения технологии. Качество целевого продукта коксования определяется его химическим составом, а также морфологией и микроструктурой материала кокса. В многочисленных работах, посвященных исследованию процессов образования структуры кокса, показано, что микроструктура и пористость кокса формируются на стадии пластического состояния углей и зависят от реологических свойств угольной пластической массы, ее термостойкости и химического состава. В свою очередь свойства самой пластической массы определяются вещественным и химическим составом органического вещества углей (ОМУ), а также взаимным расположением и характером связей между структурными фрагментами – агрегатами макромолекул, связанных, главным образом, донорно-акцепторным взаимодействием. Распространенным методом исследования характера связей между структурными фрагментами органической массы углей является изучение процессов набухания и сорбции углей в низкомолекулярных органических жидкостях, особенно имеющих несколько активных центров, что позволяет оценивать разные формы межмолекулярных взаимодействий. К та-

ким органическим растворителям относится диметилформамид (ДМФА), существенно различным образом взаимодействующий как с углеводородными центрами углей, так и с кислородосодержащими функциональными группами.

Установление корреляционных зависимостей между химическим составом ОМУ, параметрами, характеризующими межмолекулярное взаимодействие в структуре ископаемых углей, количественными и качественными характеристиками процесса коксования углей с органическими полимерными веществами в конечном итоге является универсальным инструментом для разработки рекомендаций по составлению шихт и прогнозу качества получаемого кокса.

В качестве объектов исследования были выбраны каменные угли Кузнецкого и Донецкого бассейнов (табл.2) В каждом бассейне были отобраны представительные пластово-промышленные пробы одного или смежных классов по показателю отражения витринита, представляющие пары углей разных генетических типов по восстановленности (1 пара – угли 1 и 5, 2 пара – угли 2 и 6, 3 пара – угли 3 и 7, 4 пара – угли 4 и 8). Угли восстановленного типа (тип «в»), из представленных пар, отличаются повышенным содержанием водорода, относительно высокими значениями атомного отношения Н/С и более низким содержанием кислорода ( $O^{daf}_d$ ). В целом данная коллекция представляет фрагмент каменноугольной стадии метаморфизма от длиннопламенных до жирных углей включительно, в пределах которой отличия физико-химических и других свойств разно восстановленных углей проявляются наиболее ярко. Использование в качестве объектов исследования в настоящей работе преимущественно газовых углей обусловлено тем, что в последнее время возросло их использование в производственных шихтах. В настоящее время на коксохимических заводах России их содержание в шихтах достигает 30%. Увеличение в составе шихт дешевых газовых углей приводит в большинстве случаев к ухудшению прочностных характеристик кокса.

В качестве полимерных добавок были выбраны наиболее распространенные среди бытовых и промышленных отходов полимеры: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Количество добавки в шихтах составляла от 5 и 15%.

Для определения возможности получения на основе газовых углей и полимерных веществ углеродистых восстановителей были проведены лабораторные опробования кокса по ГОСТ 9521–74. Определение коксуемости 2 – кг композиций на основе угля 1 (ДГ) и полимерных добавок по ГОСТ 9521–74 (табл.3)

Таблица 2

## Характеристика углей

№	Тип	Бассейн, шахта, пласт, марка	Технический со- став, мас.%			Элементный состав, мас.%						R <sub>o</sub> , %	у, мм	Петрографический состав, об.%		
			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	H/C ат.	O <sup>daf</sup>			Vt	I	Lt
1	3(а)	Кузнецкий ш.Байдашевская пл.32, ДГ	3,1	6,5	39,4	81,88	5,41	2,37	0,22	0,79	10,12	0,72	8	85	14	1
2	1(а)	Кузнецкий ш.Абашевская пл.24, ГЖ	2,3	4,1	38,7	83,68	5,62	2,62	0,75	0,80	7,33	0,81	25	85	13	2
3	3(а)	Донецкий ш.Петровского пл.17, Г	2,4	2,3	33,5	85,01	5,14	1,81	0,91	0,72	7,47	0,82	8	90	3	7
4	3(а)	Донецкий, Кураховская, 1 <sub>4</sub> , Д	8,4	5,8	36,3	79,3	5,07	1,92	0,98	0,77	12,73	0,64	0	94	2	4
5	2(в)	Кузнецкий ш.Абашевская пл.26, ГЖ	2,4	4,3	39,3	83,50	5,66	2,46	0,57	0,81	7,81	0,77	18	86	12	2
6	1(в)	Кузнецкий ш.Западная пл.3, ГЖ	1,7	11,4	39,8	84,59	5,70	2,46	0,77	0,81	6,48	0,79	30	88	9	3
7	1(в)	Донецкий ш.Комсомолец пл.1 <sup>2</sup> <sub>6</sub> , Ж	1,5	3,9	36,4	84,04	5,44	1,43	2,42	0,78	6,67	0,80	32	88	9	3
8	3(в)	Донецкий Кураховская 1 <sub>2</sub> <sup>1</sup> , Д	4,9	8,6	41,0	76,09	5,22	1,55	5,80	0,82	10,79	0,49	0	84	10	6

## Характеристики кускового кокса

Проба	Показатели крупности и прочности кускового кокса, %			Выход кокса, %	Структурная прочность, %	Технический состав, мас. %			Элементный состав, мас. %		
	Класс > 40 мм	П25	П10			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(H/C) <sub>к</sub>
ДГ	50	64	11	69	77	1,6	9,7	1,6	97,04	0,52	0,06
+ПЭТФ (5%)	50	60	10	68	90	2,0	9,5	1,8	96,89	0,54	0,07
+ПЭТФ (15%)	50	59	10	67	99	4,3	10,1	2,4	96,19	0,57	0,07
+ПЭ (5%)	50	65	10	67	89	1,8	9,5	1,2	96,99	0,55	0,07
+ПЭ (15%)	51	65	9	64	99	2,1	9,7	1,0	96,7	0,59	0,07

показало, что качественные показатели кокса улучшаются. Так, показатель прочности П10 для композиций с полимерами уменьшается, что указывает на снижение истираемости кокса. Показатель крупности (M40) при добавлении ПЭ и ПЭТФ не изменяется. Структурная прочность коксов из угольных композиций заметно увеличивается. Зольность всех коксов практически не изменяется, а содержание остаточных летучих несколько увеличивается при использовании ПЭТФ.

Для определения выхода и состава продуктов коксования углей и их композиций с полимерными веществами проводили лабораторные коксования на специальной установке в условиях, соответствующих ГОСТ 18635–73. Пробу в количестве 20 г ( $\pm 0,0002$  г) помещали в разогретую до  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$  печь и нагревали со скоростью  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до температуры  $900^{\circ}\text{C}$ . Далее, при этой температуре выдерживали образец в течение 20 мин. Рассчитывали выход основных продуктов:  $Q_n$  – экспериментальный выход кокса, %;  $Q^{\text{daf}}$  – выход кокса в расчете на сухой беззольный уголь ( $Q^{\text{daf}}_{\text{исх}}$  – из угля,  $Q^{\text{daf}}_{\text{комп}}$  – из композиции), %;  $\Delta$  – приращение выхода кокса (припек), %.

$$Q^{daf} = \frac{Q_n * 100}{100 - A^d - W^a} * k$$

$$\Delta = \frac{Q_{исх}^{daf} - Q_{клин}^{daf}}{Q_{исх}^{daf}} * 100,$$

где  $A^d$  – зольность угля, %;  $W^a$  – влажность угля, %,  $k$  – коэффициент, учитывающий содержание угля в шихте. Замена 5 и 15% угля на соответствующее количество полимера приводит к уменьшению выхода коксовых остатков (табл.4). При этом выход жидких продуктов коксования из всех исследованных углей с ПЭ и ПП заметно увеличивается, а с ПЭТФ остается неизменным или немного уменьшается. В самом общем случае, количество выделившихся газообразных продуктов совместной карбонизации для газовых углей увеличивается с введением полимерной добавки.

Для длиннопламенных углей введение в композицию ПЭ также приводит к увеличению выхода жидких продуктов. Напротив, ПЭТФ способствует снижению их количества и частично увеличивает выход газообразных продуктов. Максимальную реакционную способность (по величине прироста выхода кокса  $\Delta$ ) угли проявляют по отношению к ПЭТФ. Для пары газовых углей 1 и 5 уголь восстановленного типа проявляет большую реакционную способность по отношению к ПЭТФ. Введение полимерных добавок к газовым углям изменяет фракционный состав смол (рис.1).

Таблица 4

Выход продуктов коксования углей с полимерными веществами

Проба	Выход продуктов, %			$Q^{daf}, \%$	$\Delta\%$	Состав газовой фазы, % об.		
	кокс, $Q_n$	жидкие продукты	газ + потери			$H_2$	$CH_4$	$CO$
1	67,9	21,7	10,4	75,1	–	48,6	39,4	12,0
+ПЭТФ	62,2	21,5	16,3	81,2	8,1	43,5	43,0	13,5
+ПЭ	58,4	27,7	13,9	76,0	1,2	46,1	40,0	13,9
+ПП	57,6	24,2	18,2	75,1	0	47,5	41,7	10,8
+ПС	59,1	19,0	21,9	76,9	2,4	51,3	37,0	11,7
5	66,9	19,8	13,3	71,7	–	50,9	41,9	7,2
+ПЭТФ	64,2	20,3	15,5	80,9	12,8	49,3	41,3	9,4
+ПЭ	56,8	29,6	13,6	71,7	0	36,0	54,5	9,5
+ПП	56,9	25,8	17,3	71,7	0	50,8	41,4	7,8
+ПС	58,2	30,7	11,1	73,4	2,4	50,6	43,0	6,4

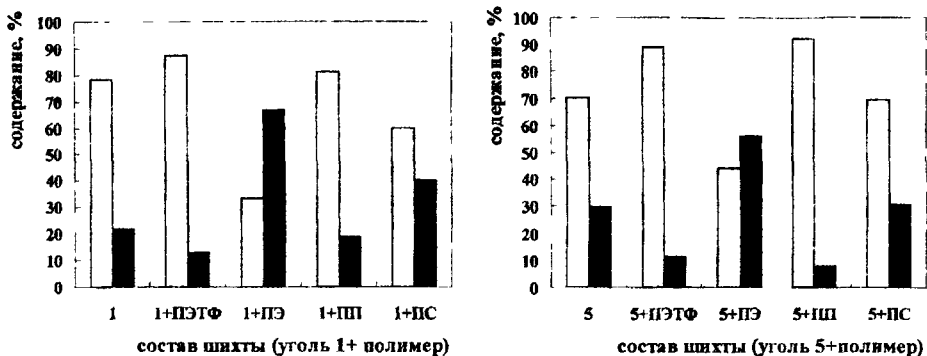


Рис. 1. Фракционный состав смол коксования углей 1 и 5 с полимерами (■ – фракция с температурой кипения > 360 °С, □ – фракция с температурой кипения < 360 °С)

Смолы, полученные при коксовании углей с ПЭТФ, содержат большее количество легких фракций. Присутствие в композиции ПЭ приводит к обогащению смол тяжелыми продуктами.

При совместной карбонизации восстановленного угля 5 с полипропиленом происходит заметное уменьшение тяжелых фракций в смоле. Присутствие в композиции полистирола (ПС) практически не изменяет фракционный состав смол. Изменения в компонентном составе газообразных продуктов, выделившихся в процессе коксования слабо восстановленного угля 1 с пластиками, незначительны по сравнению с исходным углем. В случае угля восстановленного типа (уголь 5) введение полимеров приводит к более существенным изменениям в компонентном составе газов. Так, при введении ПЭ происходит увеличение  $\text{CH}_4$  на 10% об,  $\text{CO}$  на 2% об. и значительное уменьшение  $\text{H}_2$  – на 16%. Добавка ПЭТФ не изменяет содержание в газовой фазе  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2$ , но повышает содержание  $\text{CO}$  на 2% об. Остальные добавки практически не оказывают влияния на состав газовой фазы.

Подробное исследование состава жидких и газообразных продуктов промышленных и полупромышленных коксований угольных шихт с полимерными отходами, по данным, полученным различными авторами, подтверждают полученные нами результаты об увеличении в смолах тяжелых фракций (хинолинтолуол нерастворимых). По данным В. Д. Барского, содержание в каменноугольных смолах канцерогенных бенз[е]пирена и бенз[а]пирена при введении полимеров в шихту уменьшается. В самом общем случае, в газах коксования угольных шихт с полимерными отходами увеличивается содержание метана, снижается водород, а содержание диоксида и оксида углерода практически не изменяется. Эти

данные, совместно с полученными нами результатами, свидетельствуют о том, что при введении в угольную шихту до 5% полимерных добавок, в продуктах коксования не образуется дополнительного количества токсичных и канцерогенных продуктов. Увеличение в смолах содержания высококипящих фракций является дополнительным ресурсом получения каменноугольного пека, а повышенное количество углеводов в коксовом газе приводит к увеличению его калорийности.

Для объяснения полученных данных по закономерному изменению выхода и состава газообразных и жидких продуктов коксования были выполнены работы по исследованию термохимических превращений угольных композиций с полимерными веществами. Были подготовлены пробы с различным соотношением углей и полимеров: 10, 20, 40, 60, 80% мас. Анализ проводили на установках Mettler-Toledo TGA/SDTA851 и Setaram, совмещенных с ИК-Фурье-спектрометром, в инертной среде ( $N_2$ ) со скоростью нагрева  $10^\circ C/мин$  до конечной температуры  $900^\circ C$ . Изменение веса и температуры регистрировали автоматически через 2 с. Точность определения температуры составляет  $\pm 0,25^\circ C$ , точность определения веса менее 1 мкг. Одновременно фиксировали изменение компонентного состава газовой фазы методом ИК-спектроскопии.

По экспериментальным данным были рассчитаны следующие параметры:  $T_{\text{макс}}$  – температура в точке максимальной скорости потери массы,  $^\circ C$ ,  $a_{(T_{\text{макс}})}$  – степень превращения в точке  $T_{\text{макс}}$ ,  $(da/dt)_{T_{\text{макс}}}$  – скорость изменения  $a_{(T_{\text{макс}})}$ . Введение полимерных веществ к углям различных генетических типов однотипно изменяют характер термической деструкции (рис. 2). Полиэтилен и полипропилен инициируют деструкционные процессы в области температур интенсивного разложения углей. Добавка полиэтилена в количестве до 20% приводит к повышению температур максимума интенсивной деструкции на  $24-25^\circ C$ , увеличению скорости максимальной деструкции в 2 – 3 раза. Дальнейшее увеличение полиэтилена в смеси практически не приводит к изменению максимумов температур термической деструкции, скорости данного процесса при этом пропорционально увеличиваются. Для ПП изменения аналогичны, однако выражены в меньшей степени.

Введение в композицию до 10% полиэтилентерефталата, напротив, приводит к уменьшению температур максимума интенсивной деструкции на  $22^\circ C$ , при этом скорость максимальной деструкции увеличивается в 1,5–2 раза, а степень превращения практически не изменяется. Дальнейшее увеличение в смеси полиэти-

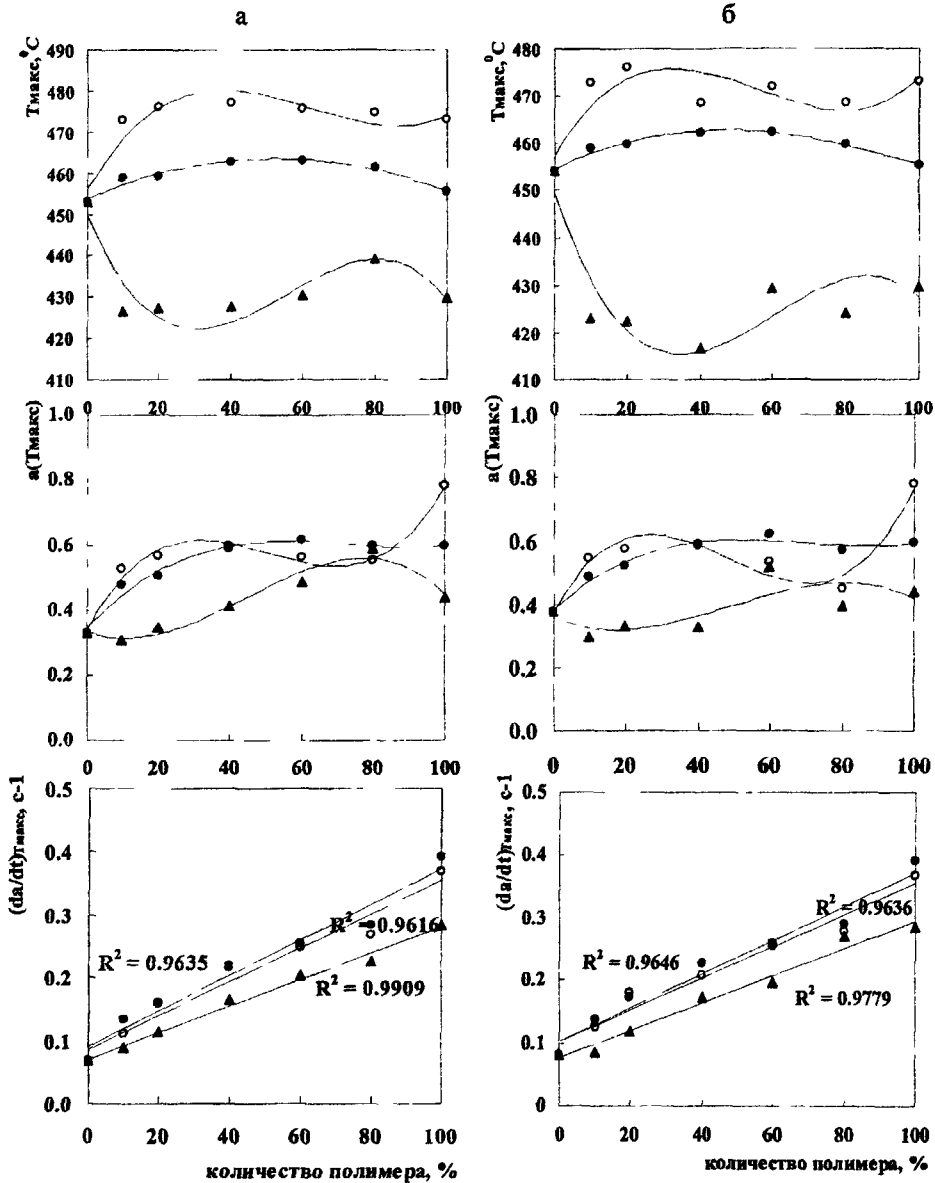


Рис.2. Зависимость температуры максимальной скорости потери массы  $T_{\max}$ ,  $^\circ\text{C}$ , степени превращения вещества в точке  $T_{\max}$  -  $\alpha_{T_{\max}}$  и скорости изменения  $da/dt_{T_{\max}}$  от количества полимера ( $\circ$  - ПЭ,  $\bullet$  - ПП и  $\blacktriangle$  - ПЭТФ) в композиции на основе газовых углей 1(а) и 5(б)

лентерефталата приводит к повышению степени превращения вещества в интервале интенсивной деструкции, а скорость деструкции пропорционально увеличивается.

Качественные данные по составу газообразных продуктов углей, полимеров и их композиций (с 15% полимера) в интервале интенсивной деструкции, полученные при ТГ – исследовании методом ИК – спектрометрии, показали, что присутствие в композициях ПЭ приводит к увеличению содержания в газе углеводородов ( $2830\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ ), особенно в случае восстановленного угля 5. ПЭТФ, напротив, приводит к снижению содержания углеводородов в газе в интервале интенсивной деструкции.

Полученные результаты позволяют объяснить состав образующихся при коксовании жидких и газообразных продуктов. Увеличение выхода жидких продуктов при коксовании газовых углей с ПЭ связано с иницированием интенсивных деструкционных процессов ОМУ в интервале температур, соответствующих образованию полукокса. ПЭТФ в композициях с углем, напротив, частично подавляет деструкцию, смещая ее в область более низких температур. Таким образом, смолы коксования углей с ПЭТФ содержат меньше тяжелых фракций, а с ПЭ количество тяжелых продуктов в смоле увеличивается более чем на 30%.

В процессах коксования целевым продуктом является кокс, основные характеристики которого приведены в табл.2. Как было ранее отмечено, применение в шихтах на основе газового угля полимерных добавок позволяет существенно улучшить прочностные характеристики кокса.

Помимо высоких прочностных свойств к коксу предъявляется еще ряд требований, связанных с его реакционной способностью, микропрочностью и пористостью. В свою очередь, реакционная способность и микропрочностные свойства определяются микроструктурой вещества кокса. Коксы из газовых углей характеризуются высокой реакционной способностью и развитой макропористостью. При исследовании реакционной способности коксов путем их изотермического окисления в среде воздуха при  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  установлено, что введение полимеров в угольную шихту не изменяет реакционную способность коксов. Результаты определения пористости коксов (табл.5) показали, что совместное коксование газовых углей с полимерными веществами приводит к уменьшению суммарной пористости ( $V_{\Sigma}$ ) и макропористости ( $V_{ма}$ ) коксов, особенно в случае ПЭТФ. Введение 5 и 15% полимерных веществ к углям значительно изменяет микроструктуру и текстуру коксов (табл.5, рис.3).

Таблица 5

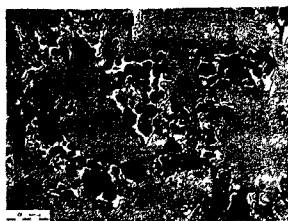
Пористость, оптическая текстура и микротвердость коксов  
из угольных шихт с полимерными веществами

Проба	Пористость коксов из угля 1, см <sup>3</sup> /г			Содержание изотропных (J) и анизотропных (A) участков коксовитринита (CVt), об. %				Микротвердость, Н <sub>20</sub> , Н/мм <sup>2</sup>	
	V <sub>Σ</sub>	V <sub>ми</sub> +V <sub>ме</sub>	V <sub>ма</sub>	Уголь 1		Уголь 5		Уголь 1	Уголь 5
				J	A	J	A		
Без добавки	0,439	0,008	0,431	98	2	47	53	4640	2688
+ПЭ	0,435	0,007	0,428	98	2	100	0	5219	3689
+ПЭТФ	0,365	0,005	0,360	99	1	92	8	5739	4728
+ПП	–	–	–	99	1	60	40	3934	5219

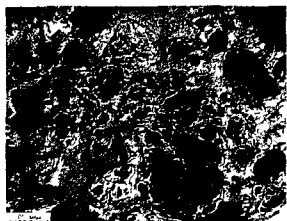
Примечание: V<sub>Σ</sub> – суммарный объем пор, V<sub>ми</sub> + V<sub>ме</sub> – сумма мезо и микропор, V<sub>ма</sub> – объем макропор.

Для коксов на основе угля 1 присутствие ПЭ, ПП, ПС приводит к разукрупнению частиц угля и их дальнейшему частичному слипанию. Исследование коксов в поляризованном свете (иммерсия 2000<sup>x</sup>) позволяет обнаружить на границах частиц и в местах их контакта образование анизотропных пленок, сложенных из крупных и средних мозаик. Эти пленки имеют толщину – для коксов, полученных с ПЭ от 2 до 20 мкм, с ПС не более 1 мкм. Для коксов, полученных с участием ПП, пленки не обнаружены. Следует отметить, что для коксов, полученных с ПС, характерно сильное разрушение материала с образованием большого количества мелких частиц.

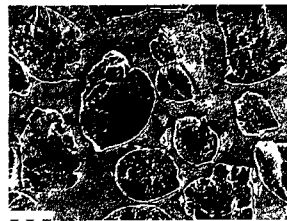
Для коксов из угля 5, в отличие от коксов, полученных на основе угля 1, присутствие в композиции ПП, ПЭ и ПС не приводит к образованию пленок, однако значительно изменяет текстуру коксов и их пористую структуру. Добавка ПЭ приводит к образованию в коксе крупных пустот и пор, поры имеют неправильную форму, межпоровые стенки тонкие, частицы частично оплавлены (воздух 32<sup>x</sup>). В поляризованном свете кокс полностью изотропный, наблюдается сильное разрушение материала. Похожий результат получен для кокса с ПС, но в этом случае на некоторых участках имеются анизотропные включения (в виде мелких мозаик VMF). Добавки к углю ПП практически не изменяют общий характер микроструктуры кокса по сравнению с коксом из угля 5. Эти коксы имеют глад-



Уголь 5



5+ПЭ



5+ПЭТФ (1+ПЭТФ)



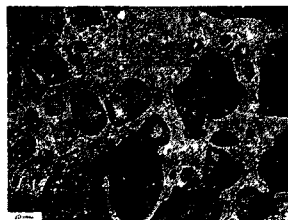
Уголь 5



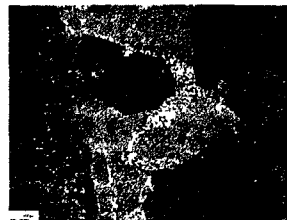
5+ПЭ



5+ПЭТФ (1+ПЭТФ)



Уголь 1



1+ПЭ



1+ПС

Рис. 3. Микроструктура и текстура коксов из углей 1 и 5 с полимерными веществами

кие межпоровые стенки, толщина которых достигает 100мкм. В поляризованном свете материал коксов представлен в виде крупных и средник мозаик, ленточных структур и включений изотропной фазы. Количественные параметры оптической текстуры представлены в табл. 5.

Отдельно остановимся на структуре коксов, полученных и использованием ПЭТФ. Микроструктура коксов, полученных как из угля 5 так и угля 1 с добавкой ПЭТФ (рис.3), практически одинаковая. Кокс представлен в виде отдельных зерен, размер которых составляет от 1 до 2 мм. Частицы кокса имеют оплавленные края, внешняя граница частиц представляет собой плотную гладкую оболочку, толщина которой составляет от 70 до 150 мкм. В поляризованном свете отчетливо

видно, что на внешней поверхности частиц кокса имеется плотно прилегающая изотропная пленка. Размер этой пленки для кокса из угля 1 составляет 4–5 мкм, для кокса из 5 – не более 2-3 мкм. Отличительной особенностью этих коксов является заметное уменьшение мелких частиц. Особо следует отметить, что присутствие в композиции с углем 5 ПЭТФ приводит к полному вырождению текстуры материала.

Исследование микроструктуры коксов, полученных в результате 2 – кг коксований, показало аналогичные закономерности. Присутствие в композиции ПЭТФ приводит к образованию крупных гранул, на поверхности которых и в местах контакта имеются плотные изотропные пленки. ПЭ приводит к образованию в коксе «текучих» пор, размеры которых больше, чем в коксе из исходного угля, но при этом увеличивается толщина межпоровых стенок.

Аналогичные закономерности мы наблюдали на коксах, полученных из длиннопламенных углей с соответствующими добавками полимеров. Однако для этих углей, которые не переходят в пластическое состояние, полученные закономерности проявляются более слабо. Размеры пленок на частицах кокса имеют меньшую толщину, характер изменения пористости менее выражен. Общим свойством для коксов из длиннопламенных углей с полимерными добавками является уменьшение содержания мелких классов. Полимерные вещества в угольных композициях приводят к повышению микропрочности материала коксов (табл.5). При этом степень изменения микропрочностных характеристик значительно больше для коксов на основе восстановленного угля ГЖ.

Таким образом, на фоне общих закономерностей по изменению выхода и состава продуктов коксования, термохимических превращений углей в присутствии полимерных веществ, свойства конечного продукта (кокса) в значительной мере определяются типом углей. В свете современных представлений об иерархической структуре ископаемых углей, это может быть связано со структурными особенностями углей, в частности характером межмолекулярного связывания макромолекулярных ассоциатов ОМУ. Для оценки структурных особенностей изометаморфных углей разных генотипов исследовали их набухание в диметилформамиде (ДМФА). Диметилформамид ( $(CH_3)_2NCHO$ ), являясь специфическим растворителем и сорбатом, широко используется для изучения структуры ископаемых углей методами экстракции, сорбции и набухания. По скорости набухания углей в ДМФА и величине равновесной степени набухания судят о плотности «сшивания» структуры углей.

В ряду исследованных углей (табл.1) параметр набухания  $M_t$  закономерно увеличивается с повышением в углях содержания кислорода (рис.4). Крупность углей влияет на количественные показатели набухания, однако, не изменяет общих закономерностей.

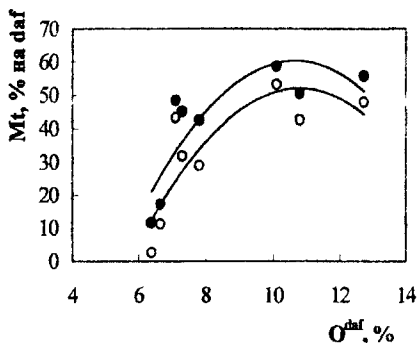


Рис.4. Зависимость общей сорбции ДМФА ( $M_t$ ) углями разной крупности (○ – 1,0–1,6 мм, ● – 0,16–0,25 мм) от содержания в них кислорода

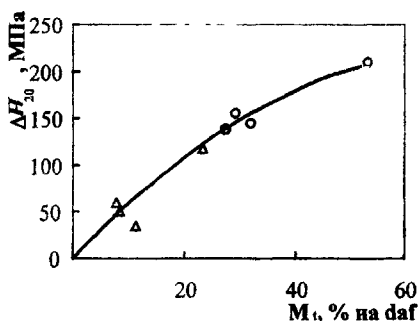


Рис.5. Изменение микротвердости  $\Delta H_{20}$  углей разных генотипов (○ – тип «а», ▽ – тип «а») в зависимости от общей сорбции ДМФА ( $M_t$ )

Как показывают данные рис.5, микропрочность в результате набухания в растворителе резко снижается, что подтверждает предположение о нарушении структуры угля под воздействием ДМФА, протекающим тем интенсивней, чем больше в углях кислорода. При образовании донорно-акцепторных связей молекул растворителя с активными центрами угля участие последних в аналогичных донорно-акцепторных связях между отдельными фрагментами структуры угля ослабевает, приводя к ее разрыхлению. Таким образом, можно полагать, что прочность донорно-акцепторных связей между структурными ассоциатами изометаморфных углей генотипа «а» больше, чем в соответствующих углях с меньшим содержанием кислорода.

Известно, что различия в степени сшивания органического вещества углей определяют подвижность макромолекулярных ассоциатов при нагреве. Переход углей из стеклообразного в высокоэластическое состояние исследовали методом PMRTA (Proton Magnetic Resonance Thermal Analysis). Методика исследования: 0,4 г пробы (аналитической крупности) нагревали в среде азота от комнатной температуры до 600 °С со скоростью 4 °С/мин. Сигнал ('solid-echo' nmr) фиксируют

вали каждые 30 сек. Пробу готовили непосредственно перед проведением анализа. Степень размягчения вещества углей  $F$  (%) пропорциональна количеству материала, содержащего подвижный водород. Также для характеристики вязкопластических свойств углей при нагреве определяли показатель толщины пластического слоя ( $y$ ) по ГОСТ 20330–80.

На рис.6 приведены данные по зависимости между параметром набухания углей  $M_t$  и показателями, характеризующими свойства пластической массы углей и структуру коксов. Микроструктуру коксов оценивали методами оптической микроскопии. Определение содержания текстурных компонентов в коксе проводили в соответствии с ASTM D5061–92 на оптической установке, состоящей из микроскопа NEOFOT–32 и системы цифровой фотомикроскопии IMAGESCOPE 1.0. Рассчитывали индекс оптической текстуры коксов (ИОТ, мкм) как средне-взвешенный размер текстурных образований. С увеличением степени сшивания органического вещества углей количество угольной пластической массы и содержание в ней водорода закономерно снижаются. Проведенные ранее исследования показали, что индекс подвижности пластической массы слабовосстановленных углей существенно ниже, чем восстановленных.

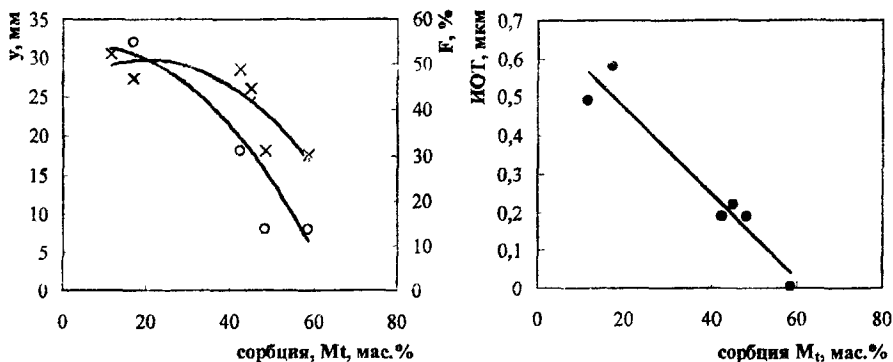


Рис 6. Зависимости между общей сорбцией  $M_t$ , толщиной пластического слоя  $y$  (○), максимальной степенью размягчения углей  $F_{max}$  (×) и индексом оптической текстуры ИОТ (●) коксов

Различная вязкость пластической массы (по ранее выполненным результатам вязкость меньше для углей восстановленного генотипа) и содержание в ней активного водорода в значительной степени определяют структуру полукокса, как из исходных углей, так и композиций с полимерами. Данные на рис.6 демонстрируют закономерное снижение индекса оптической текстуры коксов с увеличением содержания в углях кислорода и соответственно показателей набухания в ДМФА. Полученные результаты дают основание полагать, что большее содержание кислорода и меньшая подвижность пластической массы слабо восстановленных углей, обуславливают высокую скорость реакций термосинтеза на стадии формирования полукокса, препятствующих, в свою очередь, образованию ориентированных структур мезофазы. В присутствии ПЭ, инициирующего глубокую деструкцию ОМУ, высококипящие продукты образуют на поверхности частиц кокса и в местах их контакта пленки, сложенные из анизотропных мозаик. Меньшая степень сшивания ОМУ восстановленного типа приводит в этом случае к изменению микроструктуры и вырождению текстуры кокса.

Таким образом, выход и свойства продуктов коксования углей с полимерными веществами зависят как от состава полимерной добавки, так и особенностей структуры углей. С точки зрения практического применения результатов, полученных в работе, разработана общая методическая схема выбора оптимальных составов угольных шихт для достижения требуемого качества продукции. В самом общем виде, при условии известного состава отходов, предлагаемая схема включает в себя:

- определение классификационных характеристик углей (петрографический состав, стадия метаморфизма, генетический тип по степени восстановленности);
- оценку выхода и состава жидких и газообразных продуктов коксования;
- определение микроструктурных и прочностных характеристик коксов;
- оптимизацию марочного состава шихты с учетом целевого назначения кокса.

Для реализации предлагаемой схемы разработана «Методика определения выхода и состава продуктов совместного коксования углей и полимерных отходов», регламентирующая методы отбора и характеристики угольных проб, режимы и порядок испытаний и обработку полученных данных.

## **Заключение**

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной задачи безопасной утилизации твердых полимерных отходов в угольных шихтах для получения кокса и расширения области рационального использования энергетических газовых углей.

### **Основные выводы и рекомендации, полученные лично автором:**

1. На основании данных о динамике накопления и направлениях утилизации твердых полимерных отходов обосновано важное научное и практическое значение изучения процессов коксования газовых углей с полимерными веществами с целью прогноза возможных экологических последствий изменения технологии слоевого коксования и решения вопроса сокращения дефицита коксующихся углей.
2. Полученные в работе результаты, а также данные по составу продуктов промышленных и полупромышленных коксований угольных шихт с отходами полимеров свидетельствуют о том, что использование полимерных веществ в угольных шихтах не приводит к образованию в продуктах коксования дополнительного количества токсичных продуктов. Увеличение в жидких продуктах коксования (при использовании полиэтилена) содержания высококипящих фракций является дополнительным ресурсом получения каменноугольного пека, а повышенное содержание углеводов в газах приводит к увеличению его калорийности.
3. Установлена возможность расширения угольной ресурсной базы процессов коксования за счет частичной замены дефицитных коксующихся углей энергетическими газовыми углями. Применение в шихтах на основе газовых углей до 5% полимерных веществ позволяет улучшить качественные показатели кокса. Решение задачи утилизации полимерных ТБО совместно с мероприятиями по расширению области рационального использования энергетических углей позволит снизить удельный расход невозобновляемого природного угольного сырья и улучшить параметры экобаланса горно-металлургического производства.
4. Свойства продуктов коксования углей с полимерными веществами зависят как от состава полимерных добавок, так и от особенностей структуры углей. Изменение состава жидких и газообразных продуктов связано с иницилирующим (полиэтилен и полипропилен) или ингибирующим (полиэтилентерефталат)

влиянием полимерных веществ на процессы термической деструкции углей. Структурные особенности углей, связанные с различным содержанием в них кислорода, определяют микроструктуру, текстуру и прочностные свойства коксов, полученных с применением полимерных веществ.

5. Разработанная в работе методика может быть использована для оптимизации марочного и компонентного состава угольных шихт с полимерными отходами с целью прогноза экологических последствий утилизации ТБО.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих научных публикациях автора:**

1. Эпштейн С.А., Супруненко О.И., Барабанова О.В. Вещественный состав и реакционная способность витринитов каменных углей разной восстановленности. //Химия твердого топлива. 2005, №1, С.22-35.
2. Эпштейн С.А., Барабанова О.В. Влияние полимерных добавок на результаты пиролиза газовых углей и свойства углеродистых остатков. // Сб.тезисов докладов расширенного заседания Научного совета "Перспективы развития углехимии и химии углеродных материалов в 21 веке" . 2003, Звенигород, С.54.
3. Эпштейн С.А., Барабанова О.В., Широчин Д.Л., Барковская, В.А.Мудрецова А.В. «Эколого-экономические аспекты утилизации полимерных отходов в металлургии». МГТУ, деп. 05.09.2005, С. 9.
4. Эпштейн С.А., Малькова В.В., Барабанова О.В., Барковская В.А. Совместная переработка углей с полимерными добавками. // ГИАБ, 2005, №11, С. 321-325.
5. Aipshstein S.A. and Barabanova O.V. Structure and properties of carbonaceous residues after coals and plastics co-pyrolysis.// Proceeding 11<sup>th</sup> Int. Conference on Coal Science, 2003,Cairnce, Australia, 10 p.
6. Эпштейн С.А., Супруненко О.И., Барабанова О.В. Превращения каменных углей при взаимодействии с диметилформамидом. //Химия твердого топлива.- 2004, №3, С.33-42.
7. Гагарин С.Г., Эпштейн С.А., Барабанова О.В. Кинетика десорбции диметилформамида из разновосстановленных углей. //Химия твердого топлива.- 2005, №3, С.10-21.

Подписано в печать 24.03.06. Формат 60х90/16  
Объем 1п.л. Тираж 100 экз. Заказ № 53

---

Типография Московского государственного горного университета,  
Москва, Ленинский проспект, 6

2006A  
7048

№ - 7 0 4 8