

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования

«Южно-Уральский государственный университет  
(национальный исследовательский университет)»

Институт естественных и точных наук

Факультет «Химический»

Кафедра «Экологии и химической технологии»

Программа «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

**РАБОТА ПРОВЕРЕНА**

Рецензент, к.х.н., инж.-иссл.

\_\_\_\_\_ Д.А. Жеребцов

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ**

Заведующий кафедрой, д.х.н., проф.

\_\_\_\_\_ В.В. Авдин

«\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Влияние полимерных материалов на коксование углей и качество кокса

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**ЮУрГУ – 18.04.01.2019.306–508. ВКР**

Нормоконтролер, профессор кафедры,  
д.т.н., с.н.с.,

\_\_\_\_\_ Б.Ш. Дыскина

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Руководитель, профессор кафедры,  
д.т.н., с.н.с.,

\_\_\_\_\_ Б.Ш. Дыскина

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Автор работы,

студентка группы ЕТ-243

\_\_\_\_\_ Ю.С. Жмышкова

\_\_\_\_\_ 2019 г.

Работа защищена

с оценкой (прописью, цифрой)

\_\_\_\_\_ 2019 г.

## АННОТАЦИЯ

Жмышкова Ю.С. Влияние полимерных материалов на коксование углей и качество кокса – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2019. – 40 с., 22 ил., 12 табл., библиогр. список – 27 наим.

Коксование углей, поликарбонат, рециклинг, коксовый остаток, спекаемость.

Объект исследования – коксы из углей с добавкой поликарбоната.

*Цель работы* – Исследовать влияние добавки поликарбоната на коксование углей и качество кокса

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проведен поиск информации и составление литературного обзора по проблеме исследования;
- провести коксование угольной шихты с добавкой поликарбоната;
- определить коксовый остаток и спекаемость;
- определить свойства опытных коксов
- установить оптимальное количество добавки поликарбоната к углю;

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ И КАЧЕСТВО КОКСА.....	9
1.1 Поликарбонат: строение, синтез, свойства.....	9
1.1.1. Синтез поликарбоната.....	10
1.1.2. Свойства поликарбоната.....	13
1.1.3 Применение поликарбонатов.....	15
1.1.4 Свойства сотового поликарбоната.....	16
1.1.5 Производство листов из поликарбоната.....	20
1.2. Состояние сырьевой базы металлургического кокса.....	22
1.3 Методы утилизации полимерных отходов.....	25
1.4 Современные представления о механизме взаимодействия углей и полимеров в процессах коксования.....	28
1.5 Утилизация полимеров в процессах современной переработки с углями.....	32
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1 Объект исследования.....	35
2.2. Методы исследования.....	35
2.2.1 Методика определения зольности углеродных материалов.....	35
2.2.2 Методика определения серы по Эшка.....	36
2.2.3 Методика определения спекаемости по Рогу.....	37
3 ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОКСОВ ИЗ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ С ДОБАВКОЙ ПОЛИКАРБОНАТА.....	38
3.1.	

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ ..... **Ошибка! Закладка не определена.**

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ..... 46

## ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. Их складывают на технических полигонах или сжигают, утилизируют в виде компоста, всего 10 % подвергается рециклу.

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 технологий и способов переработки отходов. Исследования, направленные на решение проблемы переработки полимерных отходов не теряют своей актуальности.

В последние годы предложено [2] 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 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. Совместное решение задачи утилизации полимерных ТБО совместно с вопросами уменьшения ресурсного дефицита коксующихся углей позволит более рационально управлять не возобновляемыми природными объектами и сократить негативное воздействие отходов на окружающую среду.

*Цель работы* – Исследовать влияние добавки поликарбоната на коксование углей и качество кокса

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- проведен поиск информации и составление литературного обзора по проблеме исследования;
- провести коксование угольной шихты с добавкой поликарбоната;
- определить коксовый остаток и спекаемость;
- определить свойства опытных коксов
- установить оптимальное количество добавки поликарбоната к углю;

# 1 ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА КОКСОВАНИЕ УГЛЕЙ И КАЧЕСТВО КОКСА (литературный обзор)

## 1.1 Поликарбонат: строение, синтез, свойства.

Поликарбонатами называют группу термопластов, которые являются сложными полиэфирами угольной кислоты и двухатомных спиртов общей формулы  $(-O-R-O-CO)_n$ . В зависимости от природы А и А' поликарбонаты могут быть алифатическими, жирноароматическими и ароматическими. Практическое значение получили только ароматические поликарбонаты. В промышленности их получают методом межфазной поликонденсации, фосгенированием ароматических диоксисоединений в среде пиридина, а также переэтерификацией диарилкарбонатов (например, дифенилкарбоната) ароматическими диоксисоединениями. В качестве диоксисоединения используют главным образом 2,2-бис-(4-оксифенил)-пропан (диан, бисфенол А). Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты на основе бисфенола А, синтезируемого конденсацией фенола и ацетона (рисунок 1) [травень].

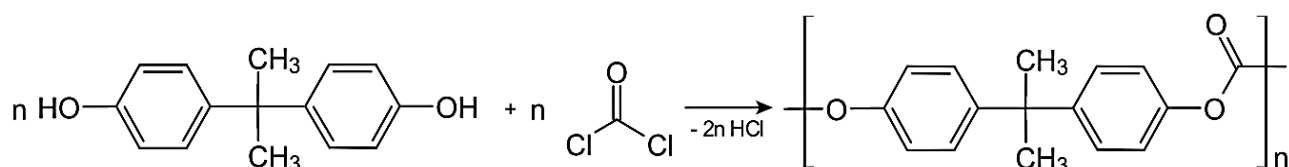


Рисунок 1 – Получение ароматического поликарбоната, путем конденсации фенола и ацетона

Поликарбонаты перерабатывают всеми обычными для термопластов методами (например, литьём под давлением, экструзией, прессованием); применяют для изготовления плёнок, волокон и разнообразных изделий во многих отраслях промышленности, преимущественно в электротехнической.

### 1.1.1. Синтез поликарбоната.

Пластик поликарбонат получают в результате многостадийного синтеза при участии нескольких ингредиентов. Поликарбонат получают в виде гранул — мелких прозрачных зерен. В таком виде материал легче хранить и транспортировать к месту переработки.

Для получения ароматических поликарбонатов, а только эта группа поликарбонатов имеет промышленное значение, необходимы два вещества, вернее их производные:

- угольная кислота (фосген) — служит для синтеза растворителей, красителей, пестицидов, фармацевтических средств.

- двухатомный фенол (бисфенол А) — в виде белых или светло-коричневых хлопьев или порошка получают из фенола и ацетона, единственный побочный продукт этой реакции — вода.

В промышленности поликарбонаты получают тремя методами.

1) Переэтерификация дифенилкарбоната бисфенолом А в вакууме в присутствии оснований (напр., метилата Na) при ступенчатом повышении температуры от 150 до 300 0С и постоянном удалении из зоны реакции выделяющегося фенола (рисунок2):

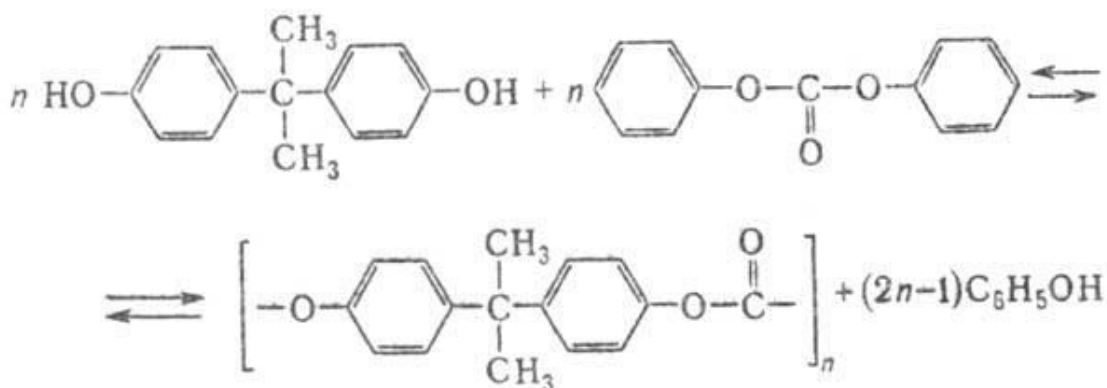


Рисунок 2 – Синтез путем переэтерификации дифенилкарбоната бисфенолом А



Процесс проводят в расплаве по периодической схеме. Получаемый вязкий расплав удаляют из реактора, охлаждают и гранулируют.

Достоинство метода - отсутствие растворителя; основные недостатки - невысокое качество поликарбонатов вследствие наличия в нем остатков катализатора и продуктов деструкции бисфенола А, а также невозможность получения поликарбонатов с молекулярной массой более 50000.

2) Фосгенирование бисфенола А в растворе в присутствии пиридина при температуре 250С. Пиридин, служащий одновременно катализатором и акцептором выделяющегося в реакции HCl, берут в большом избытке (не менее 2 молей на 1 моль фосгена). Растворителями служат безводные хлорорганические соединения (обычно метиленхлорид), регуляторами молекулярной массы - одноатомные фенолы. Из полученного реакции раствора удаляют гидрохлорид пиридина, оставшийся вязкий раствор поликарбонатов отмывают от остатков пиридина соляной кислотой. Выделяют поликарбонаты из раствора с помощью осадителя в виде тонкодисперсного белого осадка, который отфильтровывают, а затем сушат, экструдируют и гранулируют. Достоинство метода - низкая температура процесса, протекающего в гомогенной жидкой фазе; недостатки - использование дорогостоящего пиридина и невозможность удаления из поликарбонатов примесей бисфенола А.

3) Межфазная поликонденсация бисфенола А с фосгеном в среде водной щелочи и органического растворителя, например метиленхлорида или смеси хлорсодержащих растворителей (рисунок 3).

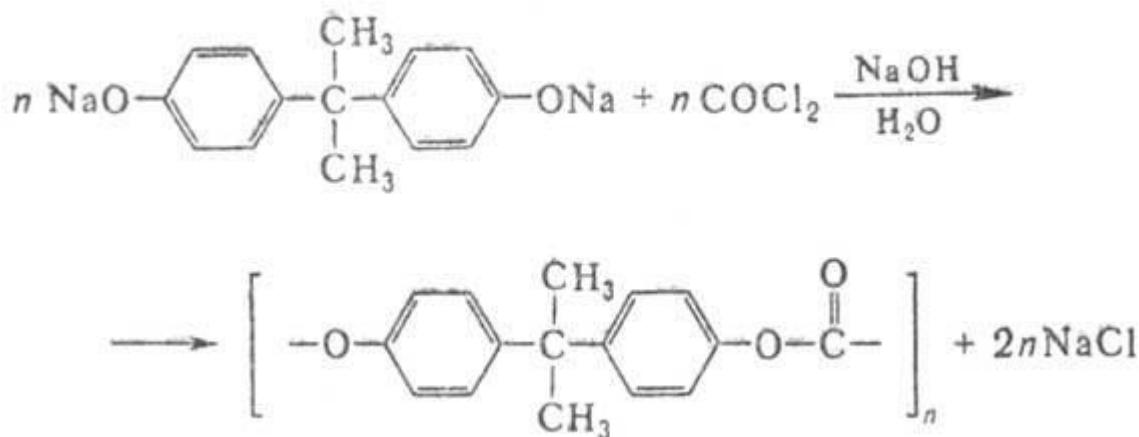


Рисунок 3 – Синтез путем межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном

Условно процесс можно разделить на две стадии, первая -фосгенирование динатриевой соли бисфенола А с образованием олигомеров, содержащих реакционноспособные хлор-форматные и гидроксильные концевые группы, вторая -поликонденсация олигомеров (катализатор-триэтиламин или четвертичные аммониевые основания) с образованием полимера. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, загружают водный раствор смеси динатриевой соли бисфенола А и фенола, метиленхлорид и водный раствор NaOH; при непрерывном перемешивании и охлаждении (оптимальная температура 20-250С) вводят газообразный фосген. После достижения полной конверсии бисфенола А с образованием олигокарбоната, в котором молярное соотношение концевых групп СОСl и ОН должно быть больше 1 (иначе поликонденсация не пойдет), подачу фосгена прекращают. В реактор добавляют триэтиламин и водный раствор NaOH и при перемешивании осуществляют поликонденсацию олигокарбоната до исчезновения хлорформатных групп. Полученную реакцию массу разделяют на две фазы: водный раствор солей, отправляемый на утилизацию, и раствор поликарбонатов в метиленхлориде. Последний отмывают от органических и неорганических примесей (последовательно 1-2%-ным водным раствором NaOH, 1-2%-ным водным

раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и водой), концентрируют, удаляя метиленхлорид, и выделяют поликарбонаты осаждением или посредством перевода из раствора в расплав с помощью высококипящего растворителя, напр. хлорбензола. Достоинства метода - низкая температура реакции, применение одного орг. растворителя, возможность получения поликарбонатов высокой молекулярной массы; недостатки - большой расход воды для промывки полимера и, следовательно, большой объем сточных вод, применение сложных смесителей. Метод межфазной поликонденсации получил наиб. широкое распространение в промышленности.

### 1.1.2. Свойства поликарбоната

Поликарбонат – это линейный полиэфир угольной кислоты. В промышленности получают методом межфазной поликонденсации, фосгенированием ароматических диоксисоединений в среде пиридина, и перезтерификацией диарилкарбонатов (например, дифенилкарбоната) ароматическими диоксисоединениями. Поликарбонат необычен своим сочетанием высокой термостойкости, высокой ударной вязкости и прозрачности.

Поликарбонаты на основе бисфенола А (гомополикарбонат): аморфный бесцветный полимер; молекулярная масса  $(20-120) \cdot 10^3$ ; обладает хорошими оптическими свойствами. Светопропускание пластин толщиной 3 мм составляет 88%. Температура начала деструкции  $310-320^\circ\text{C}$ . Растворяется в метиленхлориде, 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, хлороформе, 1,1,2-трихлорэтаноле, пиридине, ДМФА, циклогексаноне, не растворяется в алифатических и циклоалифатических углеводородах, спиртах, ацетоне, простых эфирах.

Химические свойства: температура плавления  $150-270^\circ\text{C}$ . Деструкция с выделением фенолов при  $330^\circ\text{C}$ . Омыляется растворами щелочей. Основной разбавитель — хлорированные углеводороды, особенно хлористый метилен.

Физико-механические свойства поликарбонатов зависят от величины молекулярной массы. Поликарбонаты, молекулярная масса которых менее 20 тысяч это хрупкие полимеры с низкими прочностными свойствами, поликарбонаты, молекулярная масса которых 25 тысяч, обладают высокой

механической прочностью и эластичностью. Для поликарбонатов характерны высокое разрушающее напряжение при изгибе и прочность при действии ударных нагрузок (образцы поликарбонатов без надреза не разрушаются), высокая стабильность размеров. При действии растягивающего напряжения  $220 \text{ кг/см}^2$  в течение года не обнаружено пластической деформации образцов поликарбонатов.

По диэлектрическим свойствам поликарбонаты относят к среднечастотным диэлектрикам; диэлектрическая проницаемость практически не зависит от частоты тока. Некоторые свойства поликарбонатов на основе бисфенола А представлены в таблице 1:

Таблица 1 – свойства поликарбонатов на основе бисфенола А

Показатель	Значение
Плотность (при $25^\circ\text{C}$ ), $\text{г/см}^3$	1,20
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	150
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	220-230
Теплопроводность, $\text{Вт/ (м}\cdot\text{К)}$	0,20
Коэффициент теплового линейного расширения, $^\circ\text{C}^{-1}$	$(5-6) \cdot 10^{-5}$
Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$	150-155
Электрич. прочность (образец толщиной 1-2 мм), кВ/м	20-35
Макс. поглощение воды при $25^\circ\text{C}$ , % по массе	0,36

Поликарбонаты характеризуются невысокой горючестью. Кислородный индекс гомополикарбоната составляет 24-26%. Полимер биологически инертен. Изделия из него можно эксплуатировать в интервале температур от  $-100$  до  $135^\circ\text{C}$ .

Для снижения горючести и получения материала с величиной кислородного индекса 36-38% синтезируют смешанные поликарбонаты (сополимеры) на основе смеси бисфенола А и 3,3',5,5'-тетрабромбисфенола А; при содержании последнего

в макромолекулах до 15% по массе прочностные и оптические свойства гомополимера не изменяются. Менее горючие сополимеры, имеющие также более низкое дымовыделение при горении, чем у гомополикарбоната, получены из смеси бисфенола А и 2,2-бис-(4-гидроксифенил)-1,1-дихлорэтилена.

Оптически прозрачные поликарбонаты, обладающие пониженной горючестью, получены при введении в гомополикарбонат (в количестве менее 1%) солей щелочных или щелочно-земельных металлов ароматических или алифатических сульфокислот.

Температуру стеклования, устойчивость к гидролизу и атмосферо-стойкость поликарбонатов на основе бисфенола А повышают введением в его макромолекулы эфирных фрагментов; последние образуются при взаимодействии бисфенола А с дикарбоновыми кислотами, например изо- или терефталевой, с их смесями, на стадии синтеза полимера. Полученные таким образом полиэфиркарбонаты имеют температуру стеклования до 182<sup>0</sup>С и такие же высокие оптические свойства и механическую прочность, как у гомополикарбоната. Устойчивые к гидролизу поликарбонаты получают на основе бисфенола А и 3,3',5,5'-тетраметилбисфенола А.

Прочностные свойства гомополикарбоната возрастают при наполнении стекловолокном (30% по массе): 100 МПа, 160 МПа, модуль упругости при растяжении 8000 МПа.

### 1.1.3 Применение поликарбонатов

Поликарбонаты применяются в радио- и электротехнике; в качестве связующего; для получения лекарственных препаратов пролонгированного действия; для защиты аппаратуры от коррозии; для изготовления инструментов и приборов, а также бытовой посуды, игрушек.

Благодаря высокой прочности и ударной вязкости (250—500 кдж/м<sup>2</sup>) поликарбонаты применяются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности, при этом для улучшения механических

свойств применяются и наполненные стекловолокном поликарбонатные композиции.

Благодаря сочетанию высоких механических и оптических качеств монолитный поликарбонат также применяется в качестве материала при изготовлении линз, компакт-дисков и светотехнических изделий; листовой ячеистый поликарбонат применяется в качестве светопрозрачного материала в строительстве.

Основное применение поликарбоната (листового) это:

- Строительство;
- Реклама;
- Машиностроение .

#### 1.1.4 Свойства сотового поликарбоната

Сотовый поликарбонат пластик, который производится из высококачественного поликарбоната методом экструзии, что подразумевает расплавление гранул пластика и выдавливание этой массы через особую форму (фильеру), которая определяет строение и конструкцию листа. Получаются полые листы ячеистой структуры, в которых 2 или более слоев поликарбоната соединены внутренними продольными ребрами жесткости, ориентированными в направлении длины листа.

Свойства поликарбоната зависят от величины молекулярной массы поликарбоната.

Прозрачный поликарбонат имеет следующие свойства: высокая пластичность и прочность самого материала делает возможным получать экструзионным способом листы с очень тонкими стенками (0,3-0,7 мм) без потери ударопрочных характеристик и в то же время с очень малым весом. Воздух, содержащийся в пустотах между слоями листа, обеспечивает его высокие теплоизоляционные свойства, а ребра жесткости - большую конструктивную прочность по отношению к весу. Так же к свойствам относятся:

- Сверхвысокая ударная прочность (сотовый поликарбонат при малом весе в 200 раз прочнее стекла и в 8 раз прочнее акриловых пластиков и ПВХ).
- Высокая термостойкость .
- Высокая огнестойкость
- Чрезвычайная легкость, малый удельный вес (сотовый поликарбонат весит в 16 раз меньше, чем стекло и в 3 раза меньше, чем акрил аналогичной толщины)
- Высокие теплоизоляционные свойства, низкая теплопроводность
- Высокая светопрозрачность (прозрачность - до 86 %)
- Хорошая шумо- и звукоизоляция
- Высокая химическая устойчивость
- Прочность на изгиб и на разрыв
- Отличная устойчивость к атмосферным воздействиям
- Долговечность, неизменность свойств (гарантийный срок службы изделий из поликарбоната 10-12 лет)
- Безопасность остекления (поликарбонат не разбивается, не даёт трещин, а следовательно, острых осколков при ударе)
- Защита от ультрафиолетового излучения (специальный защитный слой препятствует проникновению наиболее вредных для внутреннего помещения УФ излучений)
- Прекрасные конструкционные возможности, легкость листов позволяет создавать легкие, оригинальные и элегантные конструкции

#### Физические свойства поликарбоната

Одним из основных физических свойств поликарбоната, к которому проявляют интерес пользователи этого материала, является его теплопроводность. Этот интерес обусловлен применением поликарбонат-пластика по его прямому назначению - остекление зданий. Коэффициент теплопередачи  $K$  в зависимости от толщины листа имеет средние значения от 3,9 Вт/м<sup>2</sup>К (4,5 мм) до 2,5 Вт/м<sup>2</sup>К (16 мм).

Такое физическое свойство поликарбоната, как светопропускание также важная характеристика материала. Для сотового поликарбоната этот показатель в зависимости от толщины листа колеблется от 83 до 90 %, что зачастую превышает светопропускание стандартных силикатных стекол.

Ударопрочность характеризуется не только отсутствием осколков при разрывной деформации, но и не возникновением таких деформаций вообще. Человеку не под силу механически разрушить этот материал.

Испытания, проведенные Швейцарским институтом испытаний и исследований, показали, что только при скорости  $\text{min } 69$  м/с были отмечены повреждения поверхности (вмятины). Исследование проводилось с помощью запуска полиамидного шарика диаметром 4 см под углом  $90^\circ$  к поверхности. Вышеуказанная скорость летящего объекта вызывает частичное нарушение целостности поверхности в самом "слабом" месте сотового листа - узле. Поэтому с уверенностью можно сказать о существовании некоторого скоростного запаса в случае попадания постороннего предмета на другие участки листового материала.

Огнеустойчивость - та самая характеристика, которая волнует всех участников строительства сооружения - заказчика, архитектора, проектировщика и строителя. Материал имеет широкое применение как в складских помещениях (с риском повреждения огнем имущества и складироваемых материалов), так и в остеклении производственных цехов, гостиниц, уличных галерей, наземных переходов, где в случае воспламенения опасность грозит непосредственно жизни людей. Никакие архитектурные красоты, эксплуатационные удобства и легкость при сборке не оправдывают возможную опасность, которая может возникнуть при неграмотном применении строительных материалов. Поликарбонат по европейской классификации относится к классу В1 - трудно воспламеняемых материалов. При использовании в строительных конструкциях необходимо соблюдать те строительные нормы и правила, которые касаются применения материалов вышеуказанной степени возгораемости. Поликарбонат не только не воспламеняется в открытом огне, а, следовательно, не способствует его



распространению, но и при температурном разрушении не представляет опасности для жизни. Как показали испытания в моделированном пожаре, поликарбонат при воздействии пламени плавится с образованием не горящих паутиноподобных волокон, которые не падают (из-за малого веса), а свисают с краев образующегося при плавлении отверстия. Эти нити-волокна не представляют угрозы, так как успевают остыть и, не воспламеняясь даже при непосредственном контакте с пламенем, исключают горизонтальное распространение огня. Вследствие образования отверстия, являющегося результатом расплавления поликарбоната, также снижается риск удушья и отравления, т.к. дым отводится, а не накапливается.

Переработка: при переработке поликарбонатов применяют большинство методов переработки и формовки термопластичных полимеров: литьё под давлением (производство изделий), выдувное литьё (разного рода сосуды), экструзию (производство профилей и плёнок), формовку волокон из расплава. При производстве поликарбонатных плёнок также применяется формовка из растворов - этот метод позволяет получать тонкие плёнки из поликарбонатов высокой молекулярной массы, формовка тонких плёнок из которых затруднена вследствие их высокой вязкости, в качестве растворителя обычно используют метиленхлорид.

Токсическое действие. Работающие на опытно-промышленной установке получения поликарбонатов (в воздухе обнаруживался хлористый метилен в концентрациях, превышающих допустимую; содержание пыли дифенилолпропана составляло  $50 \text{ мг/м}^3$ , поликарбонатов —  $100 \text{ мг/м}^3$  и выше) жаловались на головную боль, головокружение, боли в конечностях. У 25% обследованных нарушения со стороны вегетативной нервной системы; у нескольких человек остеосклеротические изменения кистей рук и нарушения в составе белков крови, что рассматривается как начальные явления хронической интоксикации хлористым метиленом.

Индивидуальная защита. Меры предупреждения. Защита органов дыхания от хлористого метилена и др. При наличии в воздухе фосгена — противогаз марки В. Общая и местная вентиляция. При переработке поликарбонатов ограничение нагревания (не выше 330°).

Поликарбонат один из самых практичных материалов для остекления павильонов, бассейнов, зимних садов, производственных и промышленных зданий, парников, теплиц и многого другого. Сегодня популярны красивые цветные навесы и козырьки из сотового поликарбоната, устанавливаемые над входом в коттеджи, офисы, на автобусных остановках и пр. Например, навес для машины рядом с дачей или коттеджем, не только прослужит долгое время, но органично дополнит архитектуру здания. Таким образом поликарбонат применяется во многих областях промышленности, а изделия из него в настоящее время пользуются огромным спросом у потребителей.

#### 1.1.5 Производство листов из поликарбоната

На перерабатывающий завод сырье для поликарбоната (поликарбонатный гранулят) прибывает расфасованным в многослойные влагонепроницаемые мешки. Гранулят взвешивают и загружают для хранения в силоса — высокие склады с коническим, воронкообразным, дном, через которое сырье легко отбирать. Гранулят может быть бесцветным, белым или цветным.

#### Очистка и плавление гранулята

Из силосов по пневмотранспортеру гранулы загружаются в циклон — устройство вроде центрифуги, предназначенное для очистки сырья от пыли — любые посторонние примеси могут отрицательно повлиять на качество поликарбонатных листов: ухудшить их прозрачность, цвет или ослабить прочностные характеристики. Обеспыленные гранулы проходят автоматический дозатор и попадают в бункер — камеру, где происходит их плавление. Туда же добавляют различные присадки для улучшения свойств смеси и будущих листов, например, для вспенивания или предотвращения конденсации воды на поверхности и внутри ячеек. Можно также придать поверхности листа

свойство отталкивать грязь и воду. Металлическая крошка обеспечит не только благородный оттенок «металлика», но и будет служить как отражатель инфракрасного излучения, то есть не пропускать тепло. Поликарбонатная смесь плавится в бункере и перемешивается, постепенно нагреваясь до 250-290 °С и превращаясь в однородную массу. Выделяемые при этом газы отводятся наружу.

### Экструзия

Следующий узел производственной линии — экструдер. Именно в нем формируется соответствующая структура листа — монолитная или сотовая. Применение экструдера объясняется тем, что поликарбонат даже в жидком состоянии остается высоковязким веществом, и формировать из него ровные листы эффективнее всего путем продавливания (экструзии) через специальную матрицу, или фильеру. Так получается изделие нужного профиля. Помимо основного процесса экструзии поликарбонатной массы одновременно происходит соэкструзия тонкой пленки, поглощающей ультрафиолетовое излучение. Подобная защита обеспечивает листу неизменность оптических качеств в течение многих лет и сохраняет его превосходную прочность. Затем сформированная поликарбонатная лента попадает под пресс, который придает ей нужную толщину и гладкость, и движется далее по транспортеру, релаксируя, то есть освобождаясь от испытанных нагрузок.

### Нарезка и контроль качества

Когда поликарбонатная лента остыла и приняла свою естественную форму, ее нарезают на листы. Регулируемыми ножницами сначала обрезается кромка, а затем происходит поперечная нарезка листов. Стандартные ширина и длина листа составляют 2,1 и 6,12 метров соответственно. Возможно создание и нестандартных размеров панелей по индивидуальному заказу. Готовые панели складывают на поддон, специалисты с помощью приборов проверяют их качество: толщину, прочность, светопропускание, толщину УФ-защитного слоя, инородные включения и т.д. После этого поликарбонатные панели увозят

на автоматических погрузчиках на склад, а оттуда доставляют в магазины и конечному потребителю.

## 1.2. Состояние сырьевой базы металлургического кокса

К 2000 г мировые мощности по производству кокса составляли 405 млн. т/год. В мире наблюдается тенденция к сокращению производства кокса. По прогнозам к 2010 году потребуется менее 400млн. т. В то же время производство стали непрерывно растет, и к 2010 г будет составлять около 1030 млн. т.

Российская коксохимия на 2003 г представлена 11 коксохимическими предприятиями, имеющими в своем составе 62 работоспособных коксовых батареи (3928 печей), во не все из них находятся в постоянной эксплуатации. В 2002 г было произведено порядка 30 млн. т кокса. Средний возраст коксовых батарей насчитывает 22.5 года, в том числе 50% со сроком службы более 20 лет.

Кокс используется в различных процессах и, в зависимости от назначения, может быть разделен на доменный кокс - для выплавки чугуна в доменных печах; литейный коке - для плавки чугуна и других металлов в вагранках; кокс для электротермических производств - для получения фосфора, карбида кальция, ферросплавов; коке для шахтных печей -применяется для обжига руд цветных металлов (медь, олово, цинк, никель, кобальт) и для обжига известняка; кокс - для подготовки рудного сырья (агломераты и окатыши); кокс для бытовых целей.

Главным потребителем кокса является черная металлургия. На доменные печи поступает до 80% кокса, на литейные цели затрачивается до 10% кокса, 6% кокса идет для получения цветных металлов и в химическую промышленность, 4% - на прочие цели.

Свойства кокса подразделяются на физико-механические, физико-химические и химические. К физико-механическим относятся прочность, гранулометрический состав и только физические свойства - пористость и электросопротивление. В свою очередь такое сложное понятие, как прочность кокса подразделяется на прочность насыпной массы кокса и прочность вещества кокса. К физико-механическим свойствам относят также крупность, трещиноватость, форму

кусков. От этих свойств кокса зависит его дробимость и истираемость. Химические свойства кокса характеризуются показателями его технического или элементного анализов. Технический анализ кокса включает определение влажности, зольности, сернистости; элементный - содержание углерода, водорода, кислорода, азота, серы. Основной физико-химический показатель - реакционная способность кокса.

Геологические запасы кондиционных коксующихся углей бывшего СССР, подсчитываемые по расположению до глубины 1800 м, оцениваются в 577 млрд. т, что составляет 61.4% мировых запасов. Однако более половины этих запасов приходится на неосвоенные угольные бассейны, расположенные в восточных районах России. Сырьевая база коксования предприятий коксохимической промышленности СНГ базировалась на использовании, в основном, углей Донецкого, Кузнецкого, Карагандинского, Печорского угольных бассейнов. Небольшое количество коксующихся углей добывается в Львовско-Вольюнском угольном бассейне Украины, в Якутии и добывалось в Грузии.

До 1989г. по каждому угольному бассейну имела своя классификация углей, закрепленная соответствующим ГОСТом. Основными показателями классификаций для разделения углей на марки и внутри каждой марки на группы были: выход летучих веществ, толщина пластического слоя (определяемая в аппарате Л.М. Сапожникова) и характеристика нелетучего остатка (королька) при определении выхода летучих веществ. С 1991 года введена Единая классификация каменных углей. По стандарту (ГОСТ 25543-88), который предусматривает новые классификационные параметры, угли делятся по видам в зависимости от величины показателя отражения витринита, теплоты сгорания и выхода летучих веществ на бурые, каменные и антрациты.

Характеристику коксующихся углей, которые могут быть использованы в будущем для производства кокса, можно найти в справочнике МИ. Голицын. А.М. Голицын "Коксующиеся угли мира и России". М.: Недра, 1996.

Угли Донецкого бассейна, которые составляют основу угольных шихт коксохимических заводов Украины, характеризуются легкой и средней обогатимостью, повышенным содержанием серы (до 4.4% масс.) и пониженным содержанием азота (до 1,6% масс.). В связи с тенденцией к уменьшению производства кокса в Донбассе и Приднепровье, отработкой лучших по качеству угольных пластов добыча углей для коксования в Донбассе снижается.

*Кузнецкий бассейн* из всех действующих бассейнов имеет наибольшие запасы коксующихся углей. Угли Кузнецкого бассейна характеризуются низким, по сравнению с донецкими, содержанием серы (до 0.8% масс.), повышенным азота (до 3% масс.) и фосфора (до 0.15% масс.). Поэтому на заводах, перерабатывающих кузнецкие угли, не строили цехи сероочистки газа и выработка аммиачных продуктов (сульфата аммония, аммиачной воды) значительно выше, чем на заводах, перерабатывающих донецкие угли.

В бассейне добываются все марки коксующихся углей. Благоприятные горно-геологические условия залегания коксующихся углей, небольшая глубина их отработки - эти и другие факторы (мало серы) делают использование этих углей экономически целесообразным даже на заводах Украины притом, что Кузнецкий бассейн по-прежнему останется основной сырьевой базой черной металлургии России.

*Карагандинский угольный бассейн*, является основой сырьевой базы коксохимпроизводства металлургического комбината в г. Темиртау (Казахстан) и в небольшом количестве поступает в Россию. Карагандинские угли характеризуются трудной обогатимостью, так как минеральные составляющие очень тонко распределены в органической массе угля. В этом бассейне также добываются все основные марки коксующихся углей, которые, как и кузнецкие, имеют низкое содержание серы (до 0.8% масс.).

В *Печерском угольном бассейне* добывают угли марок ГЖО, К, Ж, легкообогатимые, с низким содержанием серы (до 1.0% масс.). В связи со специфическими условиями добычи (бассейн расположен за полярным кругом) и

относительно небольшими запасами пригодных для коксования углей этот бассейн значительных перспектив не имеет.

Угли *Грузии* (газовые и жирные) месторождений Ткибули и Ткварчели использовались в малом количестве только на одном Руставском металлургическом заводе. Возможностей расширения использования грузинских углей для коксования нет ввиду сложных горно-геологических условий их добычи.

В перспективе для России могут быть использованы угли *Южно-Якутского, Улукемского и Буреинского* угольных бассейнов.

Оценку состояния и перспектив развития сырьевой базы коксохимической промышленности целесообразно рассматривать, пользуясь определенными критериями оценки угольных ресурсов как сырья для производства кокса. Разрабатываются критерии технологической ценности углей, то есть их пригодности в качестве компонента шихты для производства металлургического кокса. Технологическая ценность условно отождествляется с понятиями спекаемость и коксуемость.

### 1.3 Методы утилизации полимерных отходов

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 [1]. Их складывают на технических полигонах или сжигают, утилизируют в виде компоста, всего 10 % подвергается рециклу.

Низкотемпературное сжигание отходов не является радикальным решением проблемы загрязнения окружающей среды ТБО. Уровень современного знания проблемы и анализ мировых тенденций показывают, что метод сжигания отходов (без предварительной их сортировки) не только не экологичен, но и не экономичен и не отвечает главной задачи ресурсо- и энергосбережения [1]. В Европе с 1996 г прекратилось строительство мусоросжигательных заводов, а многие старые мусоросжигательные заводы были закрыты, поскольку по

выбросам они не удовлетворяли требованиям норм ЕЭС. Мусоросжигательных заводов на территории России работает всего несколько (около 2% по сравнению со странами ЕС и США) и это дает огромное преимущество перед западными странами: учесть их негативный опыт и приступить к внедрению новейших технологий по переработке ТБО в городах. Выбросы диоксинов в воздух от сжигания ТБО и больничного мусора на мусоросжигательных заводах составляют (% от суммарных выбросов из всех источников): Нидерланды- 80 %, США - 88 %, Швейцария - 76 % [2].

В Нидерландах, Германии и других странах Европы и Америки при общем загрязнении почв (на глубину до 10 см) в 2-5 нанограммов на кг почвы около мусоросжигательного предприятия загрязнение может достигать до 250 нг/кг почвы и выше, а около несанкционированных пожаров на свалках до 1000 нг/кг диоксинов в токсических эквивалентах [3].

Существует три основных способа переработки полимерных отходов [4]:

- 1) рециклинг материалов - непосредственная переработка уже использованных ранее полимеров после их очистки и гранулирования,
- 2) рециклинг сырья - деградация частиц на фракции с меньшей массой,
- 3) рециклинг энергетический - сжигание отходов с использованием получаемой в результате этой энергии.

Энергетический рециклинг включает различные термические методы обработки, часто не требующие разделения полимеров от других видов отходов ТБО:

- 1) сжигание отходов преимущественно их бумажно-полимерных компонентов, которое производится в установках с колосниковыми решетками или в топках с кипящим слоем (до 900 °С);

- 1) пиролиз - высокотемпературное разложение отходов без доступа кислорода во вращающихся трубчатых печах с получением полукокса и горючего газа (выше 600 °С);



- 2 газификация отходов - преобразование органической части отходов в синтез-газ;
- 3 плазмолиз - процесс разложения отходов в дисперсном состоянии при высоких температурах (5000-6000 °С);
- 4 комбинированные методы (полукоксование с последующим сжиганием, пиролиз с последующей газификацией).

Органическая часть ТБО разлагается с образованием газовой смеси, а все твердые минеральные составляющие ТБО переходят в расплав шлака и металлов. Газовая смесь по сухому объему содержит: синтез-газ - 90-94%, углекислый газ - 3-5%, углеводородные газы (преимущественно летучие) 3%, водородосодержащие соединения HCl, HF, H<sub>2</sub>S и др. 1-2%, а также следы азота. Теплотворная способность ТБО при влажности 51,7% составляет 1500-1800 ккал/кг. Состав газовой смеси слабо зависит от возможного колебания состава ТБО, что позволяет перерабатывать отходы без предварительной сортировки. Таким образом, технология обеспечивает получение синтез-газа высокого качества, в составе которого не содержатся SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> и др., а главное, практически полностью исключает образование таких канцерогенов как диоксины, фураны, бензапирены и др. Диоксины будут образовываться в процессе термолиза в широком интервале температур, но максимум их образования и выделения будет совпадать с периодом наибольшего выхода летучих, имеющих температуру 650-750 °С. Образование диоксинов по сравнению с низкотемпературным сжиганием на мусоросжигательных заводах будет значительно ниже, что связано со спецификой бескислородного ведения процесса. Реально сократить поток на свалку может рисайклинг – рационализированная система сбора и вторичной переработки компонентов твердых бытовых отходов в продукты, имеющие потребительскую стоимость.

Даже если полимерные отходы тщательно отделены от другого мусора, из-за присущей полимерам особенности - неспособности смешиваться друг с другом их практически невозможно переработать в полимерный рециклат с

удовлетворительными свойствами. Таким образом, практически для повторной переработки можно направлять только полимеры определенных марок, что требует сортировки и, соответственно, больших расходов. Лидерами в рециклировании являются Германия и Япония. Рециклированию 1-го и 2-го типов, подвергаются в основном полиэтилентерефталат и полиэтилен высокой плотности, они составляют в среднем 70% объема всех рециклируемых пластмасс. В результате химического рециклирования, устаревшие и потерявшие свои свойства полимеры превращают в исходное сырье. Так в результате гидролиза, гликолиза, метанолиза при повышенных температурах из ПЭТФ получают снова диметилфталат, терефталевую кислоту, этиленгликоль, полиэфирполиоли [4].

#### 1.4 Современные представления о механизме взаимодействия углей и полимеров в процессах коксования

В последнее время наблюдается тенденция к все более широкому использованию в производстве углеграфитовых материалов синтетических связующих. Из всех видов синтетических связующих наилучшие результаты дают фенолформальдегидные смолы. Известно также применение в качестве связующего фурановых, фенол фурановых (в производстве литейных форм), эпоксидных смол (для изготовления антифризционных материалов) кремнийорганических полимеров, среди которых полиметилфенилсиликон имеет выход кокса около полифенилсиликон – около 89%. Однако кремнийорганические соединения обладают слабой связующей способностью по отношению к углеродным порошкам. В связи с этим целесообразно применение смесей смол, которые позволяют получить связующее с оптимальными свойствами. Наиболее широко используемая фенол альдегидная резольная смола (с выходом кокса около 60% состоит из смеси метилольных производных полифенолов.

Из резольных смол, применяемых в качестве связующего, в СССР известны смеси (резол 214 + Новолак 213), а также фурфуролфенолформальдегидные.

Выход кокса у этих смол несколько выше (до 62%). Важным вопросом применения синтетических смол является их подбор по вязкости, обеспечивающей удовлетворительную формуемость углеграфитовых композиций. Использование в качестве связующего фурановых смол позволяет получать материалы высокой прочности методом горячего прессования при температурах и графитации изделий.

В направлении исследования механизмов совместного коксования углей и полимеров существует очень мало работ. Данные различных авторов часто плохо сопоставимы. Так отмечено, что предел использования полимеров как самостоятельной добавки к углям, составляет до 10%. Выше этого предела происходит ухудшение качества коксов [5,6,7]. В работе авторов отмечено, что полимеры, при использовании их в качестве добавки к пеку, существенно повлияли на физические свойства композитов - снизилась температура размягчения, растворимость в толуоле и др. При самостоятельной карбонизации пеко-полимерного связующего образовывался кокс с менее однородной текстурой, чем кокс из пека без добавки полимера. Общий выход кокса увеличился на 3-5%. В работе исследовались авторами различные типы добавок полимеров применительно к углям. При исследовании текстуры полученных коксов было установлено, что поливинилхлорид увеличил анизотропию кокса, а полиэтилен, полисахарид, бутадиеи привели к вырождению его текстуры. Небольшие изменения наблюдались при использовании полистирола и полиэтиленгликоля. Добавка ПЭТФ и кумарониндена в целом не изменили текстуру полукокса [8]. Nomura в своей работе по применению различных полимерных добавок к углям отметил, что ПЭ улучшает прочностные показатели кокса, ПС и ПЭТФ снижают количество пластической массы и уменьшают прочность кокса [9]. В работах Straka P.c соавт. изучались термохимические превращения смесей углей и полимеров. При исследовании кинетики процесса совместной карбонизации угля с ПП и ПС, было показано, что полимерные добавки меняют интервалы пластичности и температуры максимумов разложения

смесей. По мнению авторов, ПС является акцептором водорода; при температурах, соответствующих существованию пластической массы, ПС разлагается с преимущественным образованием этилбензола. ПЭ наоборот проявляет водороднодонорные свойства по отношению к углю, смола обогащена ненасыщенными алифатическими компонентами. Дальнейшее взаимодействие продуктов разложения ПЭ протекает на поверхности угля, в газовой фазе образуются алканы за счет передачи углем ненасыщенным соединениям водорода. Авторы отмечают, что при добавлении полиэтилена и др. алкановых полимеров происходит снижение вязкости смолы [10,11].

В работах R. Sacirovs было исследовано взаимодействие полимеров и углей при нагреве методом термопрограммированного протонного магнитного резонанса (PMRTA). Показано, что расчетные значения степени размягчения углей и границ температурных интервалов пластичности композиций с полипропиленом совпадают с экспериментальными значениями. Это указывает на то, что полимер и уголь в жидкой фазе превращаются независимо друг от друга, т.е. взаимодействие между ними отсутствует. Иначе обстоит дело с ПС. Так как при разложении ПС образуются в основном мономер, димер и тример, продукты деструкции, в основном этилбензол, легко удаляются из жидкой фазы. Однако, прежде чем продукты испаряются, происходит их взаимодействие с продуктами разложения ОМУ. Это указывает на то, что полимер и уголь в жидкой фазе превращаются независимо. Наблюдается смещение интервала пластичности в область низких температур и уменьшение интервала на 20°C. Это объясняется тем, что продукты разложения ПС инициируют реакции поликонденсации. Таким образом, были предприняты попытки изучения процесса совместной карбонизации углей и полимеров различного строения и применения его на практике. Но, к сожалению, не представляется возможным систематизировать эти результаты, для того чтобы прогнозировать качество коксов в зависимости и от марки угля и от применяемого полимера, а в дальнейшем и смесей полимеров.

Выбор углей, как правило, произвольный, на это указывают и различный вещественный состав, и принадлежность углей к различным стадиям метаморфизма. Все это не позволяет сделать вывод: являются ли полученные данные закономерными или это проявления индивидуальны для определенного угля и носят случайный характер. Для решения этой задачи необходимо использовать для исследования угли одной стадии метаморфизма и близкого петрографического состава. [12] Известно, что витринитовые угли, принадлежащие к одинаковым стадиям метаморфизма, могут отличаться по происхождению и свойствам. Отечественные углепетрографы разделили изометаморфные угли на генетические типы. Применительно к ним был принят термин «восстановленность», использованный в Геолого-углехимической карте Донецкого бассейна и работах И. И. Аммосова по углям Кузнецкого бассейна [13]. Витриниты углей сближенных пластов из одной шахты (разделённых толщей не более чем 100 м), испытавшие одинаковое воздействие температуры и давления, называются «изометаморфными». Изометаморфные угли отличаются по ряду петрографических, физических, химических и технологических свойств, что послужило причиной их разделения на более и менее восстановленные типы.

Угли разной степени восстановленности были практически одновременно обнаружены в Донецком и Кузнецком бассейнах, а затем в Карагандинском, Печорском и других бассейнах России и за рубежом. В публикациях были детально рассмотрены и обобщены характерные особенности углей разной восстановленности по элементному составу и структурным признакам, петрографическим отличиям, физико-химическим, физико-механическим и химико-технологическим свойствам. К более восстановленным отнесены угли с более высоким содержанием водорода, повышенным выходом летучих веществ, большей спекаемостью и лучшей растворимостью в органических растворителях, но с пониженной плотностью вещества витринита на всех стадиях углефикации. В единой классификации бурых, каменных углей и антрацитов по генетическим и технологическим параметрам (ГОСТ 25543-88), с использованием показателей

степени восстановленности проведено разделение углей на типы и подтипы. Для каменных углей были приняты показатели выхода летучих веществ ( $V_{daf}, \%$ ), спекаемости - толщины пластического слоя ( $y$ , мм) и индекс Рога ( $R_1$ ).

Выбор этих параметров обусловлен: во-первых, их существенной зависимостью от генетических факторов, определивших различную восстановленность углей, во-вторых, возможностью количественного выражения, а также наличием большого числа данных, накопленных для углей «в пластах» основных бассейнов на территории бывшего Советского Союза. При исследовании физико-механических свойств витринитов углей различных месторождений С. А. Мусял показала, что микротвёрдость витринита каменных углей на низких стадиях метаморфизма (от I до III – R ;r от -0,50 до 0,90%) постепенно слабо повышается и далее практически не изменяется до стадии VI ( $R_{0jr}$  2,00%). Для изометаморфных более восстановленных углей микротвёрдость ниже, чем менее восстановленных и может быть признаком их типа по восстановленности. Этот метод был применен для определения восстановленности в работах. Микрорупкость витринитов каменных углей постепенно возрастает от I стадии до максимальных значений на IV стадии метаморфизма (R -1,30 -1,49 %), а затем уменьшается к VI стадии (R -2,00%). Изометаморфные более восстановленные угли характеризуются значительно большей микрорупкостью на всех стадиях метаморфизма. Величины микрорупкости витринита могут служить признаками, позволяющими определять степень восстановленности каменных углей. Особое внимание исследователей привлекло характерное для условий генезиса разно восстановленного витринита содержание кислорода в пластовых пробах углей вне зоны окисления.

### 1.5 Утилизация полимеров в процессах современной переработки с углями

В мировой практике уже существуют технологии по совместной переработке отходов полимеров в многотоннажных технологических процессах. Отходы

пластмасс используют в качестве топлива в цементной промышленности [22] и раскисляющего агента в сталелитейной промышленности [23].

Утилизировать отходы полимеров возможно за счет их частичного вовлечения в такие промышленные отрасли, как металлургия. Современные металлургические технологии предназначены для работы в широком диапазоне температур и 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. Отходы ПЭТФ в виде бутылок удобно использовать в процессах коксования, так как не требуются дополнительные затраты, связанные с сортировкой, отмывкой от этикеток, измельчением. Для России наиболее приемлемым может оказаться механическое рециклирование, так как уже существует необходимое оборудование и может реализоваться в любом месте накопления отходов. Подготовленные таким образом пластмассы можно добавлять к углю при составлении шихты в коксохимическом производстве.

Устаревшие пластмассы можно добавлять к углю, или вводить в кокс для выплавки металла. В Японии фирма НКК 1996 г. использует ежегодно по 30 тыс. т отходов пластмасс в качестве сырья (вместо кокса) при выплавке стали [24]. Отходы измельчают в порошок или гранулируют и при 1200°C горячим дутьем впрыскивают в доменную печь, где при температуре 2400°C они разлагаются на восстановительную смесь CO и H<sub>2</sub>. Установлено, что уменьшается расход пылевидного угля и кокса, выход металла увеличивается, выделяется большое количество тепла, а также снижается эмиссия CO<sub>2</sub>. Гранулят позволяет заменить до 40% угля [24-27].

В коксохимическом производстве есть опыт применения различных углеводородных присадок. Опробован способ предварительного брикетирования смесей коксовой мелочи и хорошо спекающего угля, где в качестве связующего используют отходы химических цехов коксохимического производства на основе фусов, кислой смолки, каменноугольной смолы, каменно-угольных пеков. Такой способ позволит увеличить производство крупнокускового кокса [29-31]. Предварительная термопластификация углей при температуре 200-250°C совместно с пеками и тяжелыми нефтяными остатками, приводит к улучшению спекаемости углей, повышению выхода кокса и его прочности.

В работе [28, 30, 32] авторами показана возможность использования органических добавок (остатки декаптации смол и остатки после бензольной дистилляции) в качестве компонентов шихт в процессе коксования для получения металлургического кокса. Авторами отмечена хорошая согласованность между показателем текучести (по Гизелеру) пластической массы угля и оптическими свойствами кокса, их реакционной способностью и механической прочностью.

Вывод по главе 1: Утилизация поликарбоната в совместной переработке с углями представляет интерес, так как ранее не была рассмотрена авторами.



## 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объект исследования

Объект исследования – опытные полукоксы, полученные из углей Беловского и Печорского месторождений с введением поликарбоната.

- уголь Беловская фракции – 3+0 мм (таблица 2.1), марки К;
- уголь Печора фракции – 3+0 мм (таблица 2.2);
- поликарбонат измельченный.

Таблица 2.1. – Характеристика углей Беловского и Печерского месторождений

Месторождение	Беловское	Печерское
Зольность, %	9,5	4,6
Массовая доля серы, %	1,0	0,8

### 2.2. Методы исследования

#### 2.2.1 Методика определения зольности углеродных материалов

Определение зольности в угле проводили в соответствии с ГОСТ 3213-91 и угле ГОСТ 11022-95. Для определения зольности угля используют аналитическую пробу с размерами частиц менее 200 мкм (0,2 мм). При необходимости пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на минимальное время, необходимое для достижения приблизительного равновесия массовой доли влаги с атмосферой лаборатории.

Лодочку взвешивают, равномерно распределяют 1 г пробы и снова взвешивают. Далее помещают лодочку сразу помещают в печь, нагретую до  $815 \pm 10^\circ\text{C}$ . Выдерживают при этой температуре не менее 1,5 часов. После прокаливания лодочку вынимают из печи и охлаждают на толстой металлической плите в течение 10 мин, затем помешают в эксикатор без осушителя. После охлаждения лодочку с зольным остатком взвешивают. Проводят контрольные прокаливания при  $815 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение нескольких 15-минутных периодов до тех пор, пока последующее изменение массы станет не более 1 мг.

Зольность аналитической пробы в процентах по массе вычисляют по формуле:

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%$$

где  $m_1$  – масса тигля, г;

$m_2$  – масса тигля с пробой, г;

$m_3$  – масса тигля с золой, г.

### 2.2.2 Методика определения серы по Эшка

Определение массовой доли общей серы производится по ГОСТ 8606-93. Сущность метода заключается в сжигании смеси окиси магния и углекислого натрия (так называемой смеси Эшка) с навеской кокса, последующим растворением образовавшихся сульфатов, и осаждением сульфат-ионов хлористым барием в соляной кислоте в виде сернокислого бария. Смесь для сжигания готовят в фарфоровом тигле, далее тигель помещают в муфельную печь и нагревают в течение 1,5 часов до  $815 \pm 25^\circ\text{C}$ , и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов. Массовую долю серы в аналитической пробе в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{(m_1 - m_2 + 0,0080) \cdot 0,1374}{m} \cdot 100\%$$

где  $m_1$  – масса сернокислого бария, полученная при анализе испытуемого материала, г;

$m_2$  – масса сернокислого бария, полученная при контрольном опыте, г;

0,0080 – масса сернокислого бария, полученная из  $10,0 \text{ см}^3$  стандартного раствора сернокислого калия, г;

0,1374 – коэффициент пересчета массы сернокислого бария на серу;

$m$  – масса навески испытуемого материала.

### 2.2.3 Методика определения спекаемости по Рогу

Определение спекаемости по индексу Рога производят ГОСТ 9918-01[1]. Индекс Рога определяют по прочности нелетучего остатка, при быстром нагревании смеси пробы с отощающей добавкой.

Для проведения пробы измельчают по крупности менее 0,2 мм, качестве отощающей добавки используют кварцевый песок фракции -0.4-0.315 мм. В прокалённый тигель помещают навеску пека (0,9 г) и (0,1 г) закрыв крышкой, помещают в муфельную печь, нагретую до 850°С на 10 мин. Взвесив тигли после нагрева и охлаждения, их содержимое просеивают на сите 1 мм. Надрешётный продукт взвешивают и тигле, после чего помещают в барабан с частотой вращения 55 об/мин на 3 мин. После измельчения и барабане пробу снова просеивают и надрешетный продукт также взвешивают в тигле. Обработку барабане проводят трижды.

Показатель спекаемости (индекс Рога) вычисляют по формуле:

$$RI = \frac{100}{3 \cdot Q} \left( \frac{q + q_3}{2} + q_1 + q_2 \right)$$

где Q – масса нелетучего остатка после обжига, г.

q – масса подрешетного продукта до испытания в барабане,

q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub>, q<sub>3</sub> – масса надрешётного продукта после испытания в барабане после 1-го, 2-го и 3-го испытания соответственно, г.

### 3 ПОЛУЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ КОКСОВ ИЗ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ С ДОБАВКОЙ ПОЛИКАРБОНАТА (экспериментальная часть)

#### 3.1 Получение полукоксов из Беловского угля

3.1.1 Подготовка шихты для коксования. Среднюю пробу угля измельчили, просеяли через сито с размером ячейки 3 мм. В приготовленную навеску угля вводили измельченный поликарбонат, тщательно смешивали до получения однородной массы.

#### 3.1.2 Коксование в режиме термоудара

Количество поликарбоната варьировали 0, 10, 25 и 100 % (табл. 3.1).

Таблица 3.1. – Состав шихты для коксования

№	Доля поликарбоната, %	Масса угля, г	Масса поликарбоната, г
1	0	30	–
2	10	27	3
3	25	22,5	7,5
4	100	–	15

Коксование проводили в муфельной печи с цифровым управлением МИМП – 6УЭ. Коксовали в фарфоровом и металлических тиглях с крышками. Образцы поставили в печь при температуре 580 °С (термоудар). Через 30 минут произошло самовоспламенение, которое перешло на спокойный выход летучих веществ. Подъем температуры свободный до 700 °С. Охлаждение образцов вместе с печью. Из угля и из смесей с поликарбонатом получен кусковой кокс. Введение поликарбоната разрыхляет кокс. Из 100 % поликарбоната кокс рыхлый. Вследствие термоудара, часть пробы сработала в качестве засыпки, поэтому в пробе появилась граница раздела верхней и нижней зоны (рис. 3.1).

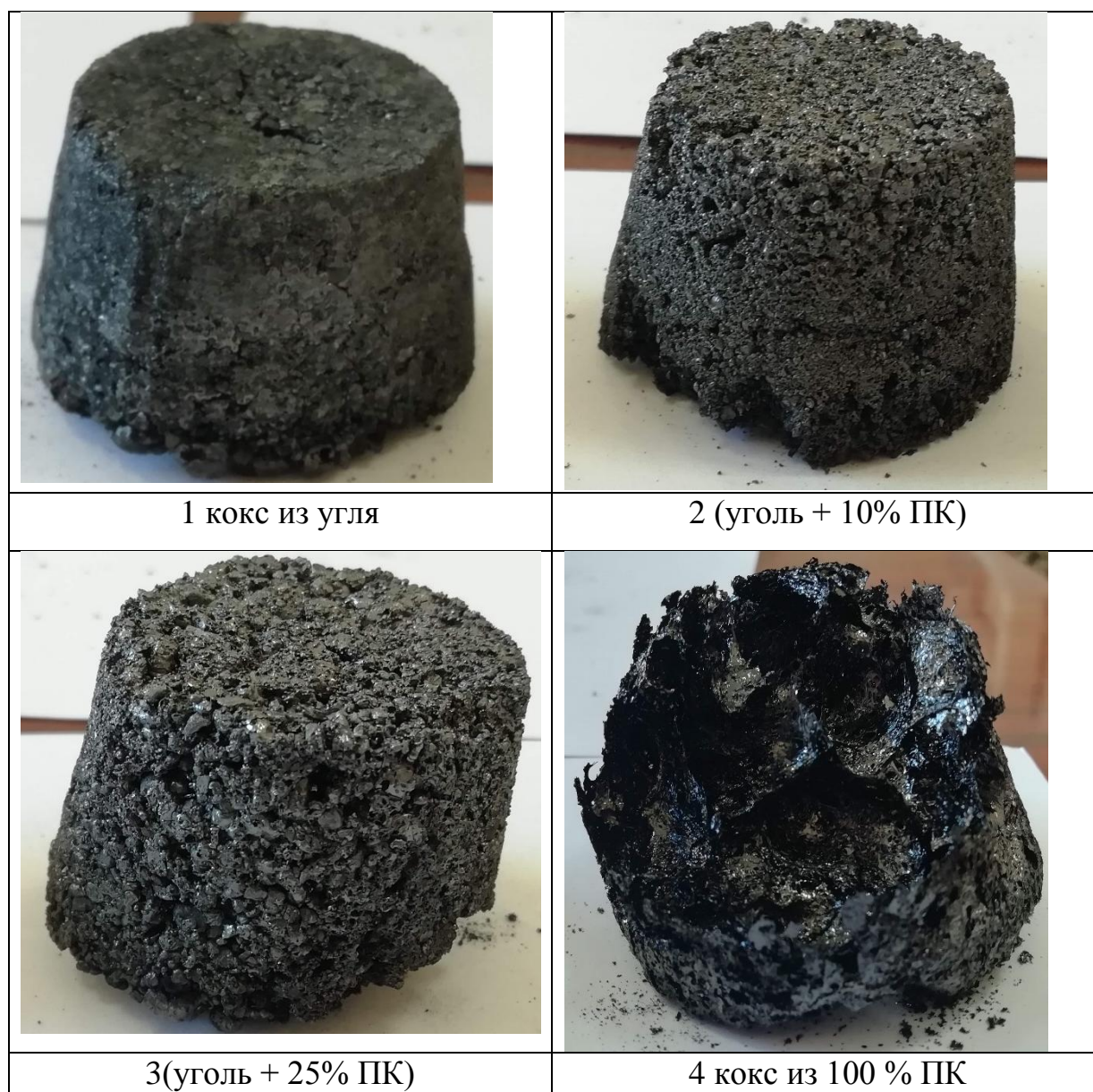


Рисунок 3.1 – Образцы кокса, полученные при коксовании «Беловского» угля с поликарбонатом (термоудар при температуре 580 °С).

Из табл. 3.2 видно, что введение поликарбоната приводит к снижению выхода кокса, пропорционально количеству. Коксовый остаток из поликарбоната 16,5 %.

Таблица 3.2 – Выход кокса из шихты угля Беловского с поликарбонатом, %

№	Доля ПК, %	Масса кокса, г	Выход, %	Индекс Рога
1	0	21,865	72,9	93
2	10	20,048	66,8	79
3	25	17,033	56,8	82
4	100	2,470	16,5	72

### 3.1.3. Коксование при постепенном нагреве

Приготовили шихты как в п. 3.1.1. В шихтах увеличили количество поликарбоната (ПК). Составы шихт представлен в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав шихты из угля «Беловская» с поликарбонатом

№	Содержание добавки поликарбоната, %	Общая масса навеска, г	Масса угля, г	Масса поликарбоната, г
5	100	2,00	–	2,00
6	90	2,00	0,2	1,80
7	75	2,00	0,5	1,50
8	66,6	2,00	0,67	1,33
9	60	4,00	1,6	2,40
10	50	4,00	2,0	2,00
11	33,3	4,00	2,67	1,33
12	20	4,00	3,20	0,80
13	10	4,00	3,60	0,40
14	0	4,00	4,00	–

Шихты для коксования загрузили в тигли под углеродной засыпкой без доступа воздуха. Пробы поместили в маленький фарфоровый тигель, закрыли крышкой. Далее маленький тигель поместили в тигель большего размера, засыпав угольной засыпкой и накрыв крышкой, так называемый «Лабиринтный затвор»

Режим коксования с постепенным нагревом: подъем температуры свободный до 350°C. Выше температуры 350°C – со скоростью 5°C/мин. При температуре 500°C – выдержка в течении 2 часов. Охлаждение образцов происходило вместе с печью. Выход кокса определяли по массе коксового остатка (табл. 3.4).

Таблица 3.4 – Выход коксового остатка из «Беловского» угля с ПК, %  
(Режим постепенного нагрева)

№	Доля ПК, %	Масса кокса, г	Выход, %	Индекс Рога
5	100	0,32	16,2	
6	90	0,42	20,8	
7	75	0,58	28,8	
8	66,6	0,71	35,3	
9	60	1,50	37,5	
10	50	1,99	50,0	49
11	33,3	2,42	60,4	56
12	20	2,54	63,5	61
13	10	3,00	75,2	73
14	0	3,36	84,0	90

Выход кокса из поликарбоната составил 16,2 %, при термоударе – 16,5 % (табл. 3.2). По-видимому, режим коксования не оказал существенного влияния на коксование поликарбоната.

Загрузка шихты под углеродную засыпку и постепенный режим нагрева привели к повышению выхода коксового остатка из угля и шихты с 10 % ПК.

Таблица 3.5 – Влияние загрузки и режима нагрева на выход кокса, %

Доля поликарбоната, %	Тигель с закрытой крышкой, термоудар	Тигель с закрытой крышкой и под углеродной засыпкой	
		беловский	печерский
0	72,9	84,0	79,3
10	66,8	72,9	74,7
25	56,8		68,6
100	16,5	16,2	

Из таблицы 3.4 видно, что выход кокса пропорционально уменьшается с увеличением доли ПК (рис. 3.1, кривая 1)

### 3.2. Получение полукоксов из Печерского угля

Аналогично как в п.3.1.3 загружали и коксовали с постепенным нагревом шихты с «Печерским» углем. Долю поликарбоната в шихте варьировали от 0 до 40 %, так как в случае коксования с Беловским углем шихты с содержанием ПК 50 % и ниже, имеют низкий выход коксового остатка, образцы кокса (5-10) хрупкие, и определить их спекаемость не удалось. Состав шихты и выход коксового остатка приведены соответственно в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6 – Состав шихты из Печерского угля с добавлением поликарбоната

№	Доля ПК, %	Общая масса, г	Масса угля, г	Масса ПК, г
15	40	4,00	2,40	1,60
16	33,3	4,00	2,67	1,33
17	25	4,00	3,00	1,00
18	20	4,00	3,20	0,80
19	10	4,00	3,60	0,40
20	0	4,00	4,00	–



Таблица 3.7 – Выход коксового остатка из «Печерского» угля с ПК, %

№	Доля ПК, %	Масса кокса, г	Выход, %
15	40	2,32	58,1
16	33,3	2,42	60,5
17	25	2,74	68,6
18	20	2,78	69,4
19	10	2,99	74,7
20	0	3,17	79,3

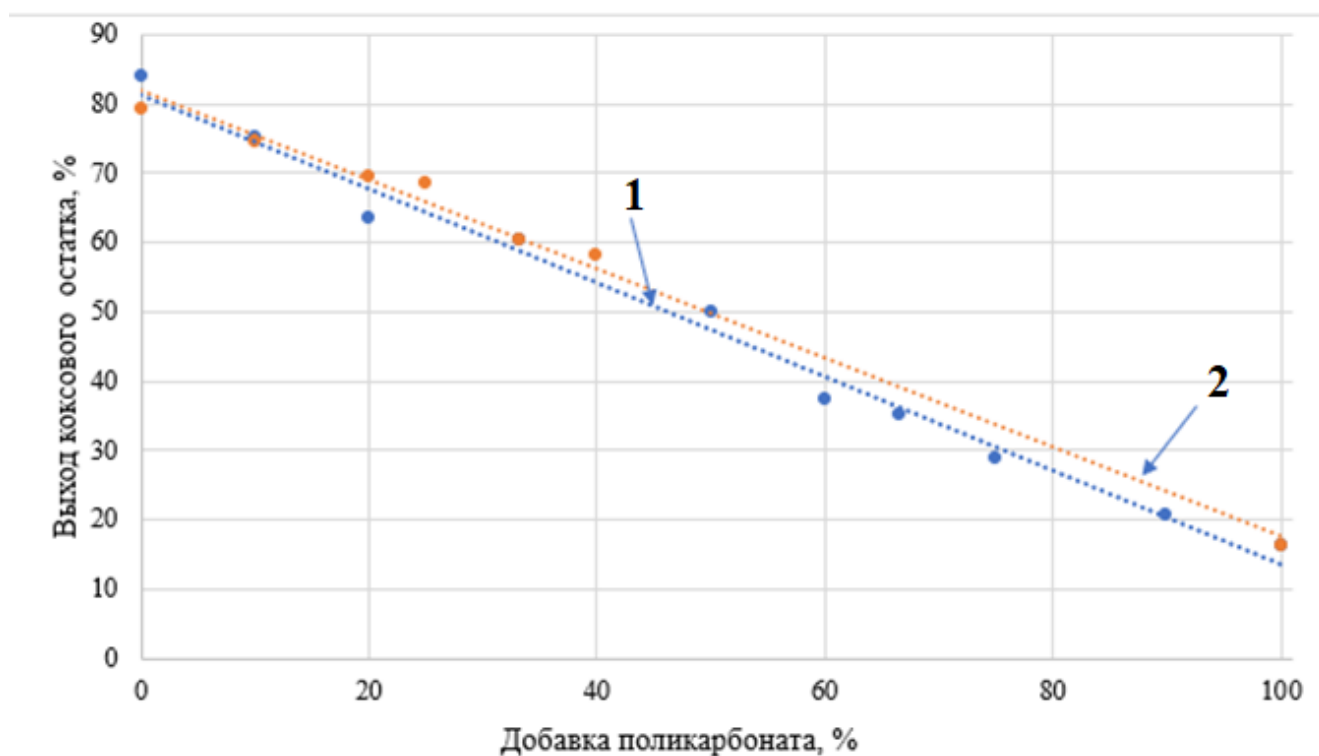


Рисунок 3.2 – Зависимость выхода коксового остатка от доли поликарбоната в угольной шихте:

кривая 1- «Беловского» угля; кривая 2 – «Печерского» угля.

Из рис. 3.2 видно, что изменение месторождений коксовых углей не повлияло на характер зависимости выхода коксового остатка от доли внесенного поликарбоната, кривые 1 и 2 находятся в непосредственной близости друг от друга.

При коксовании поликарбоната (4,5) при различных режимах не наблюдается значительной разницы (16, 2 против 16,5). Однако при коксовании образцов 1 и 14, мы видим, что выбранный нами второй технологический режим, в случае с образцом, приводит к более высокому выходу коксового остатка (84 %). Аналогичная ситуация с образцами 2,13,19: коксовый остаток образца 2 при термоударе ниже, чем при другом технологическом режиме у образца 13. Сравнивая образцы 13 и 19, где различие проявляется в угле другого месторождения, мы видим, что выход коксового остатка различается не сильно (75,9 против 74,7)

### 3.3. Определение спекаемости полученных образцов

Определение спекаемости по Рогу, проводилось в соответствии с п. 2.2.3. Полученные данные свели в таблицу 3.7.

Дальнейшие испытания с полученными образцами проводились с нижней частью пробы

Показатели спекаемости 1,14,20 не смотря на угли с разных месторождений и разные режимы коксования стоят близко друг с другом от 90 до 93.

В случае с образцами (2,3) полученными в результате термоудара мы видим, что процентное содержание поликарбоната 25%, приводит к практически одинаковым показателям спекаемости, чем при добавке в шихту 10% , соответственно 82 и 79.

Образец (4) имеет показатель спекаемости 72, не, смотря на хрупкость и пористость полученного образца.

Самый низкий показатель спекаемости у образцов (10, 15) – 49,50.

В целом соотнося, показатели образцов, мы видим, что при содержании добавки поликарбоната является оптимальным.

Таблица 3.7 – Определение спекаемости в полученных образцах

№	Добавка поликарбоната, %	RI
1	0	93
2	10	79
3	25	82
4	100	72
10	50	49
11	33,3	56
12	20	61
13	10	73
14	0	90
15	40	50
16	33,3	53
17	25	64
18	20	74
19	10	76
20	0	91

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Библиографический список

- 2 Пономарева В.Т., Лихачева Н.Н., Ткачик З.А. Использование пластмассовых отходов за рубежом //Пластические массы. 2002. №5. – С. 44-48.
- 3 Integrated criteria document dioxins./ National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM)/ A. K. D. Liem at al. (eds).
- 4 Ministry of Housing, Physical Planning and the Environment. H.J.G. Kok. «Integrally updated version of the 1989 combustion directive». – 1992.
- 5 Зайнуллин Х.Н.Обращение с отходами производства и потребления/ Р.Ф. Абдрахманов, У.Г. Ибатуллин, И.Н. Минигазимов, И.С. Минигазимов // Уфа: Диалог, 2005. – 202 с.
- 6 Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И. Промышленность и окружающая среда. -М.: Академкнига, 2002. – 468 с.
- 7 G. Collin, B. Bujnowska, J. Polaczek. Co-coking of coal with pitches and waste plastics // Fuel Processing Technology. – 1997. – Vol.50. P. 179-184.
- 8 Kato K., Nomura S., Uematsu H. Waste plastics recycling process using coke ovens // J. of Material Cycles and waste Management. – 2003. – Vol.5. №2. – P. 98 – 101.
- 9 Kato K., Nomura S., Uematsu H. The effective use of waste plastics to coke ovens// MET. Technol. – 2001. – . №71. – P. 331 – 335.
- 10 Brzozowska T., Zielinski J., Machnikowski J. Effect of polymeric additive to coal tar pitch on carbonization behavior and optical texture of resultant cokes // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1998. №48. – P.45-58.
- 11 Nomura S., Kato. The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization // Fuel. -2003. №82. – P.1775-1782.
- 12 Straka P., Nahunkova J. Thermal reactions of polyethylene with coal (TG/ DSC approach) // J. Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – Vol. 76 – P.29-53.
- 13 Straka P., Nahunkova J. Kinetics of copyrolysis of coal with polyamid 6 // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 81 – P.213-221.

- 14 Sakurovs R. Interactions between coking coals and plastics during copyrolysis // Fuel. – 2003. №82. – P. 1991-1916.
- 15 Петрология палеозийский углей СССР. – М.: Недра, 1975. – 213 с.