

Бутузова Л. Ф. (ДонНТУ), Исаева Л. Н. (ИнФОУ НАНУ), Маковский Р. В. (ДонНТУ), Шевкопляс В. Н., Булыга О. С. (ИнФОУ НАНУ), Бутузов Г. Н. (ДонНТУ)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПЛАСТИКА НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СЕРНИСТЫХ УГЛЕЙ

В работе изучено влияние добавки отходов полиэтилентерефталата на процессы полукоксования и коксования газовых углей. Показано, что добавка пластика в небольших количествах позволяет улучшить качество получаемых продуктов.

Одним из наиболее простых способов повышения спекаемости угольных шихт в условиях ухудшения сырьевой базы коксования является применение органических добавок. Причем их технологическая ценность тем выше, чем ближе температурный интервал разложения добавки к температурам существования угля в пластическом состоянии [1].

С этой точки зрения представляет интерес исследование влияния на процессы полукоксования и коксования некоторых наиболее широко распространенных твердых полимеров, которые при нагревании разрушаются практически в тех же температурных интервалах, что и спекающиеся угли.

Термогравиметрическим методом было установлено, что смесь термопластичных полимеров на основе полиэтилена и полистирола имеет максимальную скорость разрушения при 520°C, а реактопласты, аминопласт и полиэфирные смолы — при 350 и 390°C соответственно.

Ввод органических добавок в шихты для коксования требует проработки ряда важнейших для процесса коксования вопросов, связанных с влиянием органических веществ на спекание и коксуюемость угольного сырья, выход кокса и его свойства, на производительность агрегатов и технологический режим коксования.

В настоящей работе проведено исследование процесса со-пиролиза угля и отходов пластика с целью установления оптимального соотношения компонентов шихты, позволяющего интенсифицировать процесс спекания и утилизировать отход.

В качестве объектов исследования использовали изометаморфные пары мало- и высокосернистых углей (слабовосстановленного и восстановленного типов **а** и **в**) марки Г, а также отходы полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Газовый уголь — это один из основных компонентов коксовой шихты, но в чистом виде он не обладает высокой спекаемостью. Для данной марки угля толщина пластического слоя находится в пределах 10–15 мм. Этого недостаточно для хорошего спекания угольных частиц. ПЭТФ выбран, исходя из следующих соображений. Его отходы многочисленны во всем мире и, в частности, в Украине, а процесс разложения длится более 15 лет. При сжигании ПЭТФ выделяется большое количество вредных газов.

Пиролизу подвергали исходные угли, а также угли с добавками ПЭТФ в количестве от 0,5 до 15%. Динамику процесса термодеструкции образцов изучали методом дифференциального термического анализа (ДТА), который был выполнен на дериватографе Q-1500D системы Паулик-Паулик-Эрдеи. Навеску образца (300 мг) помещали в керамический тигель с крышкой под

слоем кварцевого песка (2 мм) и нагревали до 900°C со скоростью 10°C/мин. Добавки пластика измельчали до крупности менее 0,5 мм.

Полукоксование проводили стандартным методом в реторте Фишера (ГОСТ 3168-93). Навеску 20 г угля (смеси) герметично закрывали крышкой и нагревали с соблюдением определенного температурного режима до 520°C. К отводной трубке реторты последовательно были подсоединены колба Вюрца для улавливания конденсата термической деструкции и газометр для сбора полукоксового газа. После окончания эксперимента весовым методом определяли выход полукокса; по методу Дина и Старка определяли содержание воды в конденсате; по разности между весом конденсата и воды находили вес первичной смолы. В ходе исследований анализировали полукоксовый газ на содержание в нем различных компонентов. Для анализа газа использовали аппарат ВТИ (Всесоюзного теплотехнического института).

Для изучения влияния пластических масс на спекаемость угля при коксовании использовали стандартный пластометрический метод. Коксование образцов углей крупностью 0–3 мм проводили в аппарате Л.М.Сапожникова при скорости нагрева 3°C/мин до конечной температуры 1010°C с изотермической выдержкой при максимальной температуре в течение 10 минут. Сущность метода (ГОСТ 1186-87) заключается в одностороннем нагреве угольной загрузки с периодическим определением толщины пластического слоя и последующим замером осевой усадки. Эти параметры в сочетании с автоматически записанной пластометрической кривой и с характеристикой коксового остатка дают представление о коксуемости угля.

В ходе пластометрических исследований, кроме определения показателей Y и X , оценивали температуры начала и завершения усадки кокса, температурный интервал усадки, а также температуру, при которой отмечается максимальная толщина пластического слоя. Определяли выход твердого остатка, сравнивая его с выходом, рассчитанным по принципу аддитивности.

Полученные коксы подвергали испытанию на прочность копровым методом, заключающимся в дроблении и рассеивании кокса по фракциям. По полученным значениям масс соответствующих фракций рассчитывали индекс прочности P . Выход класса <0,5 мм характеризует индекс истираемости I , а выход класса >3 мм — показатель сопротивления дроблению R .

В табл. 1 приведены температуры начала, конца и точки максимума эффекта основного разложения, а также данные расчета потери массы и эффективной величины энергии активации процесса разложения для исследуемых образцов во всем температурном интервале.

Таблица 1. Дериватографическое исследование угля

Образец	Температурные границы деструкции, °C			Δm (%) при различных температурах, °C									$E_{эф}$, кДж/моль
	начало	конец	интервал	200	300	400	500	600	700	800	900		
Уголь	280	440	160	1,9	2,1	3,9	16,7	23,9	28,3	31,5	35,6	79,0	
Уголь+1% ПЭТФ	300	440	140	1,6	1,6	3,1	15,1	21,8	25,8	29,2	32,7	91,9	
Уголь+5% ПЭТФ	300	440	140	1,9	1,9	4,1	17,1	24,2	28,7	32,4	37,0	94,6	
Уголь+15% ПЭТФ	300	440	140	1,7	1,5	6,6	23,1	31,5	37,3	41,9	48,1	97,9	
ПЭТФ	325	405	80	-	0,2	16,8	80,0	87,3	92,7	98,2	99,1	267,7	

Как видно из таблицы, температурные интервалы термической деструкции полимера, угля и смесей весьма близки. Естественно

предположить, что добавки такого пластика будут влиять на свойства угля в предпластическом и пластическом состояниях. Происходит смачивание угольных зерен продуктами деструкции пластических масс и на основе достигнутого контакта протекают процессы взаимодействия угля и продуктов деструкции пластика. Аналогичная мысль высказана авторами работы [2], в которой показано, что молекулы органических флотореагентов, остающихся на угле, не десорбируют с угольной поверхности при нагреве, а участвуют в химических превращениях органической массы угля. Способность твердых полимеров давать в процессе термической деструкции широкий спектр насыщенных и ненасыщенных продуктов различной молекулярной массы и являться причиной переноса водорода в температурных интервалах, близких к интервалам пластического состояния углей, отмечается в литературе [3, 4].

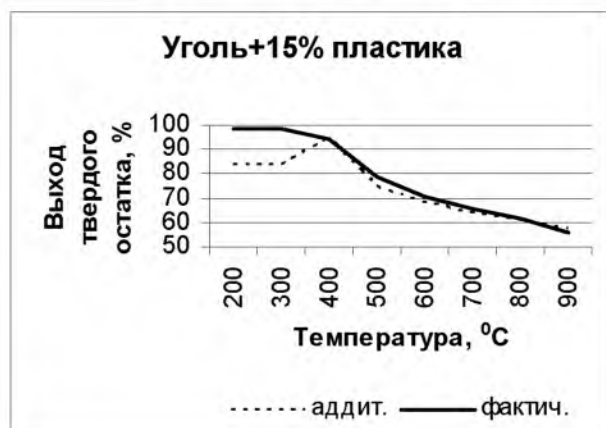
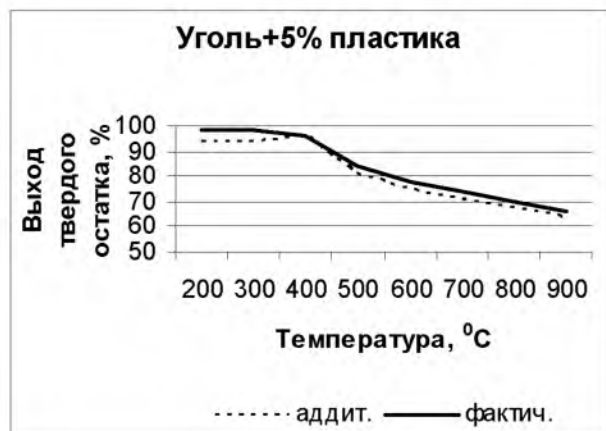
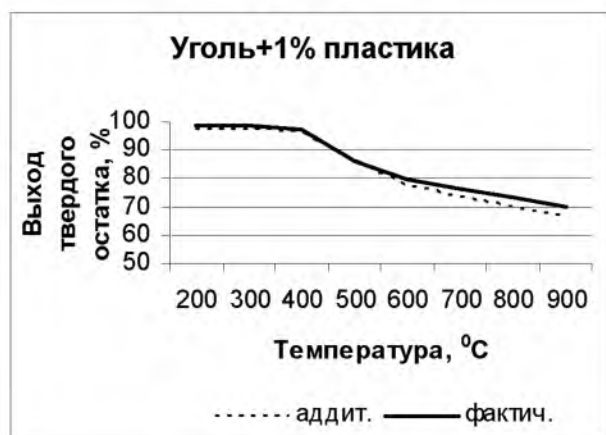


Рис. 1. Влияние добавки пластика на выход твердого остатка при нагревании газового угля

Вышеуказанные предположения также подтверждаются тем, что значение потери массы (Δm) углей, по данным дериватографии, растет с увеличением количества добавки в смеси более 5% и уменьшается при добавлении 1% пластика. Очевидно, добавка 1% пластика является оптимальной для увеличения ресурсов жидкой фазы пластической массы угля. При этом сужаются температурные границы интервала основного разложения, а температура его начала сдвигается в область более высоких температур. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе спекания участвует лишь та часть полимера, которая непосредственно контактирует с поверхностью угольных частиц. Если же имеется избыток пластических масс, то он в большей части легко переходит в газовую фазу еще до завершения пластического состояния угля, увеличивая выход летучих веществ. На изменение механизма процесса термодеструкции указывает и существенное увеличение значения эффективной энергии активации $E_{эф}$.

Следует отметить также прирост выхода твердого остатка при со-пиролизе по сравнению с рассчитанным по правилу аддитивности, что указывает на химическое взаимодействие компонентов (рис. 1). В пользу этого предположения свидетельствует также изменение состава полукоксового газа в присутствии пластика (табл. 3).

Максимальное увеличение

выхода твердого остатка отмечено при внесении 1% пластика. Материальный баланс процесса полукоксования представлен в табл. 2.

Таблица 2. Материальный баланс процесса полукоксования

Шахта, пласт	Тип угля	ПЭТФ, %	Выход продуктов, % daf			
			полукокс	смола	вода	газ
ш. «Центральная», k ₇	а	-	72,75	12,28	5,77	9,20
ш. «Центральная», k ₇	а	1	71,75	11,53	6,52	10,20
ш. им. Димитрова, l ₁	в	-	74,05	10,53	7,02	8,40
ш. им. Димитрова, l ₁	в	1	71,15	9,03	8,52	11,30

Как видно из таблицы, угли восстановленного типа дают больший выход полукокса, но меньший выход смолы и газа по сравнению со слабовосстановленными. Введение в систему пластика приводит к существенному увеличению выхода парогазовых продуктов, особенно интенсивно этот процесс происходит для углей с повышенным содержанием серы. Поэтому, полукоксы с добавкой пластика являются более пористыми, чем из углей типа **а**.

В таблице 3 приведены результаты анализа полукоксового газа, выделившегося при полукоксовании исследуемых углей.

Таблица 3. Состав полукоксового газа, мас. %

Шахта, пласт	Тип угля	ПЭТФ, %	CO ₂	C _n H _m	CO	H ₂	CH ₄
ш. «Центральная», k ₇	а	-	15,28	7,54	18,70	5,90	52,58
ш. «Центральная», k ₇	а	1	11,09	5,50	14,60	4,18	64,63
ш. им. Димитрова, l ₁	в	-	18,18	9,45	16,70	4,65	51,02
ш. им. Димитрова, l ₁	в	1	19,16	6,01	13,54	4,43	56,86

По полученным результатам четко просматривается значительное увеличение в полукоксовом газе содержания метана при добавке пластика. Следовательно, газ, выделившийся в результате коксования малометаморфизованных углей с добавками отходов пластика, обладает большей теплотой сгорания. Существует возможность его использования в энергетических целях. Таким образом, применение добавок полиэтилентерефталата в процессе термической переработки углей позволяет в большей мере использовать их химический потенциал, а также утилизировать отходы пластика, улучшая тем самым экологическую ситуацию в стране.

Из табл. 3 видно, что содержание CH₄ в полукоксовом газе из углей ш. Центральная намного больше, чем в полукоксовом газе углей ш. Димитрова. Следовательно, содержание серы в угле также существенно влияет на процессы взаимодействия в системе «пластик–уголь».

Приведенные в таблице 4 данные позволяют судить о том, как влияют содержание серы и добавка пластика на значения пластометрических показателей У и Х, а также на выход и механические свойства коксов.

Из полученных результатов видно, что при переходе к высокосернистым углям усадка Х незначительно уменьшается, в то же время толщина пластического слоя У увеличивается от 10 до 14.

Добавка пластика в обоих случаях приводит к увеличению величины пластометрической усадки Х. Та же закономерность наблюдается и для толщины пластического слоя в случае использования углей типа **а**: чем больше масса добавки, тем больше У. При использовании угля типа **в** добавка неоднозначно влияет на величину У.

Таблица 4. Пластометрические показатели и механические свойства и полученных коксов

Шахта, пласт, добавка	Тип	X	Y, мм	Выход кокса, %	Механические свойства		
					П, %	И, %	Р, %
Центральная, к ₇	a	26	10	71	97	27	46
Центральная, к ₇ + 0.5% ластика	a	28	12	70	-	25	52
Центральная, к ₇ + 1% ластика	a	31	14	70	-	30	45
Центральная, к ₇ + 5% ластика	a	37	17	69	-	38	28
Димитрова, I ₁	в	24	14	67	86	31	46
Димитрова, I ₁ + 0.5% пластика	в	34	12	67	-	31	42
Димитрова, I ₁ + 1% пластика	в	32	15	66	-	34	42
Димитрова, I ₁ + 5% пластика	в	34	14	64	-	35	40

Независимо от величин X , Y и типа угля по восстановленности при введении в уголь пластика резко изменяется ход пластометрической кривой. В интервале температур 450–600°C происходит интенсивное газовыделение вследствие чего пластическая масса находится в постоянном движении: расширяется и сокращается. Введение 0,5% добавки резко снижает амплитуду этих колебаний, т.е. кривая как бы растягивается и носит более монотонный характер. При добавлении 1 и 5% пластика кривая еще более уплощается. Усадка не прекращается вплоть до 1010°C. Коксовый королек, полученный с использованием пластика, является более монолитным и значительно легче извлекается из пластометрического стакана. Это дает основание предположить, что добавки пластика помогут значительно снизить нагрузку на кладку коксовых печей при их введении в коксовую шихту.

Известно, что усадка является конечным результатом поликонденсации, то есть перестройки и уплотнения молекулярной структуры твердого углеродистого остатка. Рассматривая данные по усадке шихты с добавками отходов пластических масс, можно отметить значительные изменения температурных интервалов усадки. Эти изменения зависят от содержания пластических масс в угле. Следовательно, взаимодействие пластических масс с углем сказывается и на поликонденсационных процессах. Наиболее характерной особенностью является повышение температуры завершения усадки. Так, например, добавка термопластов в количестве от 1 до 5% приводит к росту температур завершения усадки с 630 до 730°C. Интервал температур, при котором протекают усадочные процессы, существенно расширяется. Это указывает на уменьшение скорости усадки, что создает благоприятные условия для релаксации возникающих напряжений. Отмеченный эффект, отчасти, может быть связан с присутствием в образующемся полукоксе пиролизованых остатков исходных полимеров. Пиролиз таких продуктов, разлагающихся на поверхности полукокса, по аналогии с пиролизом парогазовых продуктов разложения углей, может вызывать упрочнение пористого тела кокса.

Из данных определения механических свойств коксов следует, что введение пластика в количестве 1% и более ведет к увеличению истираемости, уменьшению показателя сопротивления дроблению. Но при добавлении 0,5% полиэтилентерефталата к малосернистому углю показатель истираемости уменьшается, а сопротивление дроблению возрастает. Следовательно, добавка пластика в небольших количествах (<1%) к малосернистым углям марки Г ведет к увеличению прочностных показателей получаемого кокса. Таким образом, использование отходов полиэтилентерефталата в качестве

добавки при коксования позволяет улучшить качество получаемого продукта. При введении 5% пластика наблюдается интенсивное газовыделение, что ведет к увеличению выхода парогазовых продуктов и развитию пористой структуры. Карбонизат в этом случае получается очень непрочным. Однако этот путь, по нашему мнению, приведет к получению адсорбентов с развитой поверхностью.

Таким образом, взаимодействие пластических масс с углем приводит к перестройке молекулярной структуры твердого углеродистого остатка, сказывается как на процессах термодеструкции, так и на поликонденсационных процессах.

Литература

1. Тютюнников Ю. Б., Синцерова Л. Г., Гречко Ю. И., Лялюк В. С. Органические добавки в производстве кокса/ — Киев: Техника, 1971. — 94 с.
2. Савинчук Л.Г., Власова Н.С. Влияние флотационных реагентов на процесс термической деструкции углей // Кокс и химия, 1983. — № 4. — С. 7–10.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. — М.: Мир, 1967. — 328 с.
4. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. — М.: Изд-во Иностран. лит., 1959. — 251 с.

© Бутузова Л. Ф., Исаева Л. Н., Маковский Р. В.,
Шевкопляс В. Н., Булыга О. С., Бутузов Г. Н., 2008