

Минобрнауки России  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

Направление подготовки	18.03.01	Химическая технология
Направленность образовательной программы		Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов
УДК 662.742		
Факультет		Химической и биотехнологии
Кафедра		Технологии нефтехимических и углехимических производств

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
БАКАЛАВРА

Тема: "Исследование структуры полукоксов термохимической переработки угля марки Д Кузбасса комплексом физико-химических методов анализа"

Обучающийся	_____	М. П. Лаврентьев
	(подпись, дата)	
Заведующий кафедрой, доцент, д.х.н.	_____	В. В. Потехин
	(подпись, дата)	
Руководитель, профессор, д.х.н.	_____	А. М. Сыроежко
	(подпись, дата)	
Нормоконтролер, доцент, к.х.н.	_____	С. В. Дронов
	(подпись, дата)	

Санкт-Петербург  
2016

Минобрнауки России  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)»

ЗАДАНИЕ  
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ  
БАКАЛАВРА

Направление подготовки	18.03.01	Химическая технология
Направленность образовательной программы		Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов
УДК 662.742		
Факультет		Химической и биотехнологии
Кафедра		Технологии нефтехимических и углехимических производств

Тема: "Исследование структуры полукоксов термохимической переработки угля марки Д Кузбасса комплексом физико-химических методов анализа "

Утверждена приказом по институту от \_\_\_\_\_ № \_\_\_\_\_

Срок сдачи работы 22.05.2016

Цель работы: изучение структурных изменений, происходящих в угле при его термохимической обработке, основанное на исследовании структуры полукоксов угля марки Д Караканского месторождения Кузнецкого бассейна комплексом физико-химических методов анализа.

Исходные данные: основная литература по теме, отчеты о НИР и др.

1) Школлер, М.Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив / М. Б. Школлер, С.Н. Дьяков, С. П. Субботин. - Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. - 287 с.

2) Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / А. Н. Чистяков [и др.]. - СПб.: Синтез, 1996. - 362 с.

Основные задачи ВКР бакалавра:

Провести технический и элементный анализ образцов полукоксов, полученных из угля марки Д Караканского месторождения Кузнецкого бассейна при термохимической обработке в интервале температур 450-600 °С. Провести термогравиметрический анализ исследуемого угля. На основе анализа результатов термической обработки угля сделать вывод об интенсивности протекания деструктивных процессов в угле при различных температурах.

Исследовать структуру исходного угля и полученных полукоксов с использованием рентгенофазового анализа и рентгеновской томографии. Определить степень воздействия термической обработки на структуру исследуемого угля.

Перечень графического материала:

Мультимедийная презентация.

Заведующий кафедрой,  
доцент, д.х.н.

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

В. В. Потехин

Руководитель,  
профессор, д.х.н.

\_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

А. М. Сыроежко

Задание принял к выполнению \_\_\_\_\_  
(подпись, дата)

М. П. Лаврентьев

## Реферат

Дипломная работа 61 с., 15 рисунков, 3 таблицы, 69 источников.

КАМЕННЫЙ УГОЛЬ, ПОЛУКОКСОВАНИЕ. ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА, СТРУКТУРА, ДЕРИВАТОГРАФИЯ, РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, РЕНТГЕНОВСКАЯ ТОМОГРАФИЯ.

Проведено изучение изменения структуры каменного угля марки Д Караканского месторождения в процессе полукоксования при температурах 450-550 °С.

Полукоксование при заданных температурах велось в реторте Фишера в течение 30 минут, нагрев которой осуществлялся со скоростью 10 °С/мин. Также был проведен термогравиметрический анализ пробы исследуемого угля. Изучение результатов термической обработки выявило оптимальный интервал температур для проведения полукоксования – 500-550 °С, где находятся максимумы интенсивности деструктивных процессов и экзотермического эффекта.

Результаты анализа исходного угля и полученных образцов полукокса на рентгеновском томографе и рентгеновском дифрактометре свидетельствуют об увеличении пористости и изменении структуры пор. Было выявлено, что основным компонентом минеральной части исследуемого угля является каолинит, который под воздействием температуры разрушается. Полукоксование привело к снижению доли аморфной составляющей на 14 % за счет убыли легких органических компонентов. Было отмечено начало процесса графитизации.

## Содержание

Реферат .....	4
Введение.....	6
1 Аналитический обзор.....	8
1.1 Термохимическая обработка углей .....	8
1.2 Преобразование структуры углей в процессе пиролиза .....	15
1.3 Технологии получения полукоксов.....	18
1.4 Использование полукоксов .....	23
1.5 Перспективы угольной промышленности.....	28
1.6 Выводы по аналитическому обзору .....	34
2 Цель и задачи работы.....	36
3 Экспериментальная часть.....	37
3.1 Характеристика исходных материалов и методы исследования ...	37
3.2 Описание установки полукоксования и условий эксперимента ....	38
3.3 Результаты исследования, их анализ и обсуждение.....	40
3.3.1 Исследование процесса полукоксования угля .....	40
3.3.2 Исследование изменения структуры углей в процессе полукоксования .....	43
4 Выводы по работе .....	53
Список использованных источников .....	55

## Введение

Каменный уголь является ценным горючим ископаемым, история его использования человеком в качестве источника тепловой энергии и сырья для получения различных продуктов насчитывает множество лет. Разведанные запасы угля огромны: по оценкам экспертов, при современном уровне использования, их хватит как минимум на 500 лет. В настоящее время основными потребителями каменного угля являются предприятия энергетической и металлургической отрасли, однако уголь может находить применения и в других направлениях, например, в качестве сырья для производства различных химических веществ и углеродных материалов.

В условиях конкуренции энергетического угля с другими видами энергоносителей сложно сделать прогноз о дальнейшем будущем данного полезного ископаемого. Одним из вариантов использования некоксующихся углей, который позволит скомпенсировать возможное падение их востребованности в промышленности, является их переработка в ценные химические продукты. Данный подход приведет к сбыту уже не дешевого угля, а продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Среди существующих технологий переработки угля широко распространено полукоксование при температурах порядка 450-600 °С. Данный процесс позволяет получить полукокс, первичную смолу и первичный газ. Полученный при термической обработке твердый материал обладает улучшенной поровой структурой и может использоваться в качестве бездымного топлива, сырья для получения адсорбентов и в металлургических процессах как углеродный восстановитель. Существуют также и другие направления использования данного материала, основанные на особенностях его структуры и физических характеристик. В связи с этим исследование структуры углей после их термической переработки является актуальным научным направлением.

Данная дипломная работа направлена на изучение изменений в строении угля марки Д Кузнецкого бассейна при его термохимической обработке в режиме

полукоксования. Работа произведена под руководством д.х.н., профессора А. М. Сыроежко (СПбГТИ (ТУ)) и к.т.н. А. М. Герасимова (НПО «Механобр-Техника»), участвующих в настоящее время в разработке экологически безопасной технологии обогащения природных ископаемых «сухими» методами. Поэтому в выводах работы будет приведена оценка возможности использования полукоксования как этапа подготовки угля к обогащению безводными способами.

## 1 Аналитический обзор

### 1.1 Термохимическая обработка углей

Полукоксование твердых горючих ископаемых осуществляется при их нагревании без доступа воздуха до температур 500-550°C в специально предназначенных печах. Основными продуктами полукоксования являются полукокс, первичный газ и первичная смола. В зависимости от вида топлива и технологических параметров процесса выходы продуктов пиролиза могут значительно отличаться.

Полукоксование оформилось как технологический процесс в середине 18 века, когда стали получать осветительное масло путем пиролиза бурого угля. Более широкое промышленное применение полукоксования началось в начале XIX века. Однако к концу столетия процессы переработки топлива полукоксованием стали терять свое значение. Только к 30-м годам XX века в Великобритании и Германии вновь обратились к этим процессам для получения бездымного топлива из каменных углей. В настоящее время полукокс находит применение как энергетическое топливо, адсорбент, восстановитель для некоторых металлургических процессов, при производстве карбида кальция и др. Выделяющийся первичный газ может использоваться в качестве сырья органического синтеза и как источник энергии, а первичная смола может перерабатываться в жидкие топлива.

В ходе полукоксования происходят следующие процессы: удаление влаги при нагреве до 120-150 °C, интенсивное выделение паров смолы и газа и образование пластической массы в интервале температур 320-480 °C, деструкция твердых остатков при 480-550 °C, при которой продолжается выделение жидких и газообразных продуктов и образуется твёрдый полукокс.

В работе [1] предложена модель термохимического превращения угля в процессе пиролиза:







где  $Y$  и  $Y_1$  – исходный уголь и уголь после стадии низкотемпературного превращения;

$R_{\text{ж}}$ ,  $R_{\text{т}}$ ,  $R_{\text{г}}$  – статистический непрерывный набор свободных радикалов, способных образовывать при данной температуре жидкие, твердые и газообразные продукты;

$T$  и  $T_m$  – твердые промежуточные продукты деструкции;

$V_{1-4}$  – летучие (при температуре реакции) продукты деструкции, часть которых конденсируется при комнатной температуре, а остальная часть – газообразные и парообразные вещества;

$T_1$  – конечный твердый продукт;

$k_{1-5}$  – константы скорости соответствующих реакций.

Реакции 1-4 отражают стадии низкотемпературных процессов (до 300-350 °С), а реакция 5 – среднетемпературные процессы (от 300-350 °С до 500 °С). В цитируемой работе выведены кинетические уравнения для выхода летучих продуктов в рассматриваемых реакциях 1-5 и энергии активации соответствующих реакций.

На процессы пиролиза способно оказывать влияние множество факторов: атмосфера в реакторе [2], петрографический состав исходных углей [3, 4], состав минеральной части [5], давление [6], наличие катализаторов [7], скорость нагрева [8], степень метаморфизма и состав органической массы [9] и др.

В современных исследованиях процессов пиролиза твердых горючих ископаемых используется комплексный анализ результатов различных физико-химических методов исследования. Анализ публикаций в научных журналах

показал, что исследователи часто используют термогравиметрический анализ для выявления особенностей пиролиза твердых топлив [3, 8, 10-14].

В исследовании [8] были изучены процессы пиролиза высокозольного угля (Bilaspur, Индия) методом термогравиметрии в атмосфере аргона. Результаты работы показали, что повышение скорости нагрева смещает максимумы температур разложения частиц в сторону увеличения их значений. Также при повышении скорости нагрева расширяется температурный интервал первичного пиролиза органической массы. При этом наиболее эффективно процесс деструкции протекает при температурах 450-525 °C в зависимости от скорости нагрева. Образцы, обработанные при более высоких скоростях нагрева, также показали значительно большую площадь поверхности (24 м<sup>2</sup>/г при 40 °C/мин против 66 м<sup>2</sup>/г при 1000 °C/мин). Авторы связывают такие изменения с тем, что повышенная скорость нагрева способствует открытию пор в структуре угля за счет более интенсивного выхода газообразных веществ. Результаты масс-спектрометрии выделявшегося при пиролизе газа показали, что при скорости подъема температуры 100 °C/мин существуют два периода интенсивного выделения CO и H<sub>2</sub>, которые соответствуют первичному пиролизу более легких компонентов и вторичному более тяжелых. Однако при высокой скорости нагрева (500 и 1000 °C/мин) выход этих газов наблюдается за один период. При этом увеличение скорости нагрева привело к увеличению выхода CO и H<sub>2</sub>, тогда как выходы CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, наоборот, уменьшились. Также авторами было отмечено, что при высоких скоростях нагрева на процессы деструкции влияет и степень измельчения образца: пиролиз в более крупных частицах протекает менее интенсивно. Объясняется это усилением тепло и массообменных ограничений при увеличении размера частиц.

Термогравиметрический анализ западных китайских углей при нагреве со скоростью 10 °C/мин показал, что наибольшая скорость потери массы образцов приходится на интервал температур 400-450 °C [3]. При этом активность деструктивных процессов заметно снижалась при увеличении количества инертинита в исследуемых углях. Однако при температуре выше 600 °C на

графике DTG углей с высоким содержанием инертинита наблюдались пики, что свидетельствует о начале вторичных пиролитических процессов. Это связано с тем, что инертинит обладает большей степенью ароматизации, чем витринит, а следовательно, он более стабилен к разложению при низких температурах. Кроме этого, угли с более высоким содержанием инертинита сильнее удерживают кислородсодержащие функциональные группы, которые начинают выделяться при 250 °С из-за декарбоксилирования, а при более высоких температурах – из-за разложения карбонатов.

Также было обнаружено, что в интервале 400-500 °С происходит некоторое упорядочивание структуры угля: высота ряда ароматических слоев и среднее количество ароматических колец, которые эти слои составляют, резко увеличиваются, а расстояние между ароматическими слоями с повышением температуры незначительно уменьшается. Авторы связывают такие изменения с наблюдаемым активным выходом летучих веществ из инертинита.

Многие зарубежные исследования направлены на изучение термической обработки биомассы и смесей биомассы с горючими ископаемыми. Интерес к такой тематике появился из предположения, что биомасса – это более углерод-нейтральный материал, который способен заменить традиционные источники энергии. В некоторых работах отмечается появление эффекта синергии при совместном пиролизе угля и биомассы [2, 10-14]. Так, исследование [10] показало наличие синергетического эффекта при совместной переработке угля с измельченной стружкой дерева платан. Авторами были предложены 3 механизма, благодаря которым достигается эффект синергии. С одной стороны, при пиролизе платана образуются радикалы Н и ОН, которые подавляют процессы конденсации, рекомбинации и сшивания при пиролизе угля, тем самым способствуя увеличению выхода летучих веществ и меньшему выходу твердого продукта термообработки. С другой стороны, вязкие продукты пиролиза платана приводят к закрытию пор на поверхности частичек угля, тем самым ингибируя процесс. Также щелочные и щелочноземельные металлы, находящиеся в платане и угле, могут катализировать процессы деструкции. Было показано, что в

зависимости от соотношения смеси платана и угля при их совместном пиролизе эффект действия этих механизмов может как увеличить выход газообразных продуктов, так и, наоборот, уменьшить его. Кроме того, результаты Рамановской спектроскопии показали, что совместная переработка угля с платаном привела к увеличению степени ароматизации полученного твердого продукта пиролиза за счет дополнительного образования малых ароматических колец.

Также поднимается проблема возможности совместной переработки твердых энергоносителей отходами производств и потребления полимерных продуктов, например, резиновых автомобильных покрышек, резиновой обуви и прочих. Систематических исследований о совместной термохимической переработке природных ископаемых и таких отходов нет, соответственно, невозможно предсказать выходы и состав продуктов совместного пиролиза. В работе [15] было проведено исследование полукоксования прибалтийских и индонезийских сланцев совместно с резиновой крошкой в реторте Фишера. Авторы отмечают появление синергетического эффекта, выраженного в повышенном выходе жидких продуктов полукоксования. Выход смолы оказался на 3,3% выше по аддитивности при массовом соотношении сланца и резиновой крошки 4:1. Подобный синергетический эффект наблюдался и при переработке сланцев с полимерами (полиэтилен, полипропилен). Такие результаты свидетельствуют об обладании продуктов совместного пиролиза донорно-водородными свойствами, в результате чего усиливаются деструктивные процессы.

В работе [16] проведено исследование высокочольных углей Кузбасса. Выявлено, что при их полукоксовании основное выделение влаги завершилось при температуре 120-130 °С, и до температуры 270 °С микроструктура образцов практически не изменилась. Однако в интервале 280-290 °С наблюдалось интенсивное выделение серы, а затем до температуры 300-350 °С произошли резкие изменения в зернах углеродной матрицы, и частично оплавилась минеральная часть углей. В исследовании приведено обоснование возможности

использования предварительной термообработки перед осуществлением обогащения угля сухими методами.

Влияние кислород- и серосодержащих соединений на механизм пиролиза и зависимость выходов продуктов полукоксования от стадии метаморфизма и восстановленности углей было изучено в исследовании [9]. Было обнаружено, что в малометаморфизованных углях при полукоксовании преобладают процессы отрыва алифатических и кислородсодержащих групп и процессы поликонденсации по кислород- и серосодержащим группам, что было отражено различным содержанием оксидов углерода, воды и сероводорода в парогазовых продуктах полукоксования. Механизмы процессов, происходящих в углях разной стадии метаморфизма при температуре полукоксования отображены на рисунке 1.

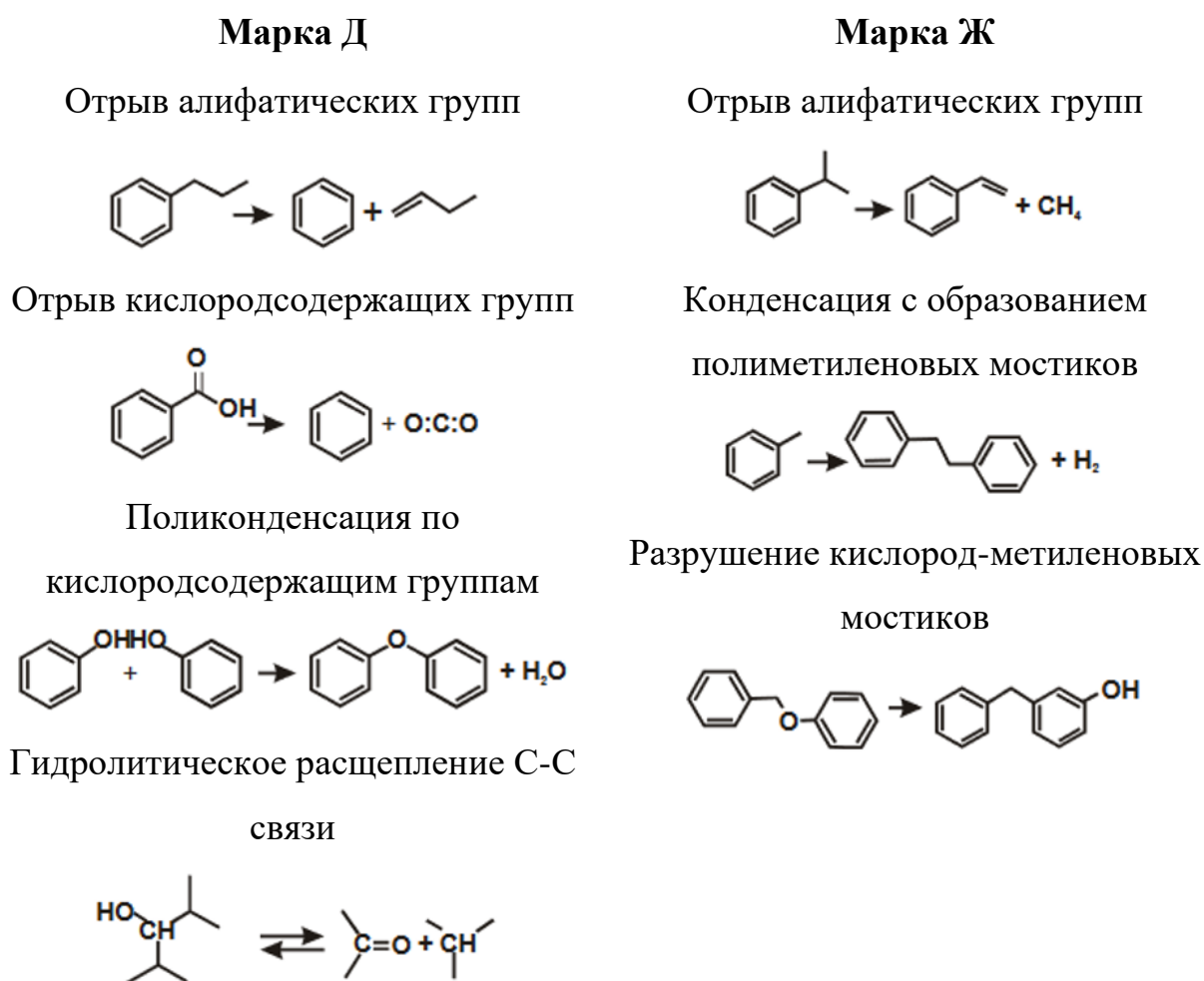


Рисунок 1 – Химические процессы пиролиза углей разных марок

Газ полукоксования жирных углей содержит примерно в 4 раза больше водорода, чем газ длиннопламенных углей, что авторы исследования объясняют наличием процесса конденсации алкилароматических углеводородов с короткой боковой цепочкой через метиленовый мостик.

Согласно цитируемой работе, полукоксы углей марки Д по сравнению с жирными углями содержали в 20 раз большее значение отношения кислородсодержащих групп к алифатическим, в 2 раза большей доли коротких углеводородных цепей ( $\text{CH}_3/\text{CH}_{\text{ал}}$ ) и в 3-5 раз большим отношением содержания ароматических углеводородов к алифатическим, что подтверждает предположение о протекании конденсации с образованием полиметиленовых мостиков в углях марки Ж.

Также в работе [9] показано, что высокое содержание гетероатомов O, S, N в восстановленных углях приводит к увеличению количества алифатических заместителей при ароматическом кольце в массе получаемого полукокса за счет разрыва циклических структур, в которых эти атомы могут быть локализованы.

Ранее было отмечена возможность щелочных и щелочноземельных металлов выступать в роле катализаторов деструктивных процессов, происходящих в органической массе угля при его пиролизе. Так, в работе [17] было подтверждено каталитическое действие ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в процессе пиролиза. Благоприятное воздействие ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  отмечают и авторы статьи [18].

При исследовании процессов газификации было выявлено, что помимо указанного каталитического воздействия компонентов минеральной части угля, они могут также препятствовать протеканию процессов при температурах выше  $1350^\circ\text{C}$  [3]. Это связано со структурными изменениями алюмосиликатов: при высоких температурах происходит уменьшение  $\text{SiO}_2$  и увеличение муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  за счет реакций между  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При температурах  $1100\text{--}1500^\circ\text{C}$  происходит плавление минералов и их переход в аморфное состояние, в результате чего поверхность угля покрывается слоем алюмосиликатов, которые закрывают его поры и снижают степень газификации.

В целом, можно заметить, что современные исследования процессов пиролиза углей часто имеют прикладной характер и подразумевают использование полученных данных для разработки различных технологий и анализа возможности использования углей и полукоксов. Зарубежные исследования часто направлены на изучение процесса полукоксования различных твердых отходов и биомассы, а также их совместной переработки с твердыми горючими ископаемыми. В этом направлении более тщательному анализу подлежит эффект синергии, который возникает при пиролизе угля с биомассой и отходами и описывается многими учеными. Также следует отметить, что возрастающий интерес к газификации углей, протекающей при температуре выше 1000 °С, привел к тому, что количество научных публикаций о термообработке углей при высоких температурах стало перевешивать количество исследований, направленных на изучение превращений в режиме полукоксования.

## 1.2 Преобразование структуры углей в процессе пиролиза

Процессы термохимической обработки оказывают на структуру угля значительные воздействия. Выход смолы и газообразных веществ приводит к изменению элементного состава образующегося полукокса. Однако высокие температуры и увеличение внутреннего давления в частицах углей за счет интенсивного выделения паров приводят и к другим изменениям. Одним из очевидных таких преобразований угля является изменение поровой структуры.

Исследованию структуры порового пространства, способности к адсорбции и улучшения реакционной способности термохимически обработанных углей посвящено множество работ [7, 8, 19, 20-23], что связано с возможностью применения таких материалов в качестве различных адсорбентов, носителей для катализаторов и др.

Исследование изменения поровой структуры длиннопламенного угля (Xinjiang, Китай) крупностью менее 6 мм при его полукоксовании в псевдоожиженном слое с твердым теплоносителем в течение 15 минут

приведено в работе [22]. Результаты показали, что у образцов полукокса, полученных при температурах 400-600 °С, произошло значительное изменение удельной поверхности пор. В интервале температур 400-500 °С сначала наблюдался небольшой рост удельной поверхности, а затем она несколько уменьшилась, после чего при повышении температуры с 500 °С до 600 °С поверхность пор увеличилась в 2 раза с 90 до 172,5 м<sup>2</sup>/г. При этом средний диаметр пор непрерывно уменьшался с 4,1 нм до 3,3 нм.

Было также замечено, что на изменение указанных параметров большее влияние оказывает температура твердого теплоносителя, с которым контактирует уголь и соотношение уголь:теплоноситель. Так, при повышении температуры теплоносителя с 650 °С до 750 °С резко растет удельная поверхность с 36 м<sup>2</sup>/г до почти 120 м<sup>2</sup>/г и уменьшается размер пор с 6,3 нм до 3,7 нм. Дальнейшее увеличение температуры до 850 °С не приводит к значительным изменениям в поровой структуре полукокса. При изменении отношения количества угля к количеству твердого теплоносителя с 1:2,5 до 1:4,5 удельная поверхность пор увеличивается с 36 м<sup>2</sup>/г до 180 м<sup>2</sup>/г и размеры пор уменьшаются с 6,2 нм до 3,2 нм. Однако в интервале 1:3,5-1:4,0 было обнаружено резкое сокращение удельной поверхности пор полученных полукокса, при этом их диаметр оставался неизменным.

Развитие поровой структуры углей различных классов британских месторождений при нагревании до температуры коксования со скоростью 3 °С/мин было описано в статье [21]. Исследователи отметили, что основная часть преобразований, направленных на изменение поровой конфигурации происходит при температурах, соответствующих режиму полукоксования. Порообразование началось при температуре порядка 360 °С и продолжалось до 470 °С. Сначала появлялись поры на наиболее крупных частицах угля (до 3 мм), затем и на более мелких. По мере повышения температуры размер и количество пор увеличивались, пока они не стали объединяться. Затем размер пор несколько уменьшался, но возрастало их число.



Авторы работы [24] описывают следующие этапы развития пор структуры при пиролизе угля:

- Разрушение связей между органическими молекулами на поверхности стенок существующих пор, что обуславливает их рост;
- Объединение больших и малых пор за счет их роста;
- Освобождение закрытых пор за счет их перекрывания с растущими открытыми порами;
- Образование малых пор (размером несколько ангстремов) при разрыве органических связей в массе угля.

К данным механизмам можно также отнести и возможность образования трещин между органической массой угля и минеральными включениями за счет возникающих температурных напряжений при нагреве.

Для описания изменения поровой структуры угля при его термической обработке предложены различные модели, которые опираются на предположении о цилиндрической форме пор: модель изолированных пор, исключаяющая их пересечение, вероятностная модель с пересечением поровых цилиндров, модель поровой решетки и порового дерева [24]. В работе [19] авторы приводят полуэмпирическую модель на основе представлении о поровом дереве для расчета распределения пор в объеме термообработанного угля. Однако отмечается, что пиролиз и газификация угля изменяют конфигурацию и размеры пор и нарушают вероятностную природу их образования в исходном образце, что может ограничить использование полученной модели.

Ряд исследований направлен на выявление влияния минеральной части углей и добавления различных металлов на изменение структуры получаемых пиролизом углей твердых продуктов. Так, в исследовании [20] было обнаружено, что минеральная часть способна катализировать процессы упорядочивания органической массы, что было доказано снижением электропроводности термообработанных образцов австралийских тощих углей по сравнению с исходным и термообработанным беззольным углем. Исследователи выявили, что нагрев угля до температур 950-1150 °C не приводит к заметным изменениям

размеров кристаллита, однако они становятся более упорядоченными. Оказалось, что основным катализатором таких процессов выступает железо, при этом в исследованном интервале температур описанные изменения в структуре приближались к равновесному состоянию с эндотермическим эффектом 71.7 кДж/моль.

Присутствие переходных металлов при полукоксовании углей катализирует деструктивные процессы и способствует улучшению сорбционных характеристик получаемых полукоксов. Так, в исследовании [7] было показано благотворное влияние солей железа ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) на изменение поровой структуры длиннопламенных углей Донбасса при их полукоксовании. Под воздействием добавок солей железа увеличивался выход жидких и газообразных продуктов и уменьшался выход полукокса на 25-40 % по сравнению с углями без добавок. Отмечается, что оксиды железа не приводят к значительным изменениям в выходах продуктов полукоксования. Дальнейшее исследование показало, что сорбционные характеристики полукоксов и активированных углей, полученных с добавлением солей железа значительно улучшились.

Таким образом, можно сказать, что исследования изменения структуры углей при их пиролизе являются актуальным направлением современной науки. Это связано прежде всего с тем, что термохимически обработанный уголь применяется в качестве сырья для адсорбентов, а также находит применение в таких областях промышленности, в которых важна разветвленная структура пор применяемых углеродных материалов. Поэтому комплексное исследование структуры полукоксов различными современными методами анализа является актуальной задачей.

### 1.3 Технологии получения полукоксов

Процесс полукоксования углей проводят в печах различных конфигураций, отличающихся типом теплоносителя и системой обогрева. Технологические параметры процесса подбираются таким образом, чтобы обеспечить необходимый выход полукокса, смолы и газа при минимальном

расходе тепла. В печах с внутренним обогревом тепло подводится непосредственно к углю, тогда как внешний обогрев обеспечивает подвод тепла через стенку печи.

Используются различные технологии производства полукоксов из малометаморфизованных углей [25-32]. Для полукоксования неспекающихся топлив возможно использование термоконтактных печей, в которых осуществляется пиролиз за счет тепла теплоносителя-кокса, полученного путем его частичного сжигания в аппарате с кипящим слоем, предварительно нагретого топлива. При использовании полукоксования с твердым теплоносителем используют мелкий кокс, песок и др. В качестве газообразного теплоносителя может служить, например, первичный газ, сжигаемый в топке камеры полукоксования. Существуют производства, которые используют при производстве полукокса комбинированный теплоноситель: на стадии подготовки – газовый, а на стадии полукоксования – твердый [25, 27].

Печи с кипящим слоем для производства полукокса использовались в Югославии в 60-е года XX века. Предварительно измельченные до крупности 0-5 мм и подсушенные бурые угли подвергались полукоксованию в установке Лурги-Рургаз. В качестве твердого теплоносителя в ней использовался полукокс с температурой 530 °С, а технология позволяла регулировать конечную температуру процесса в пределах 450-1000 °С.

Распространены технологии полукоксования углей или предварительно подготовленных брикетов в вертикальных шахтных печах Лурги с внутренним обогревом газом-теплоносителем, полученным путем сжигания газа полукоксования. Предварительно сырье обрабатывается в сушильной камере, которая отапливается также за счет сжигания газа полукоксования [27].

В Эстонии в г. Кохтла-Ярве совместно с ВУХИНОм в конце XX века проводили коксование длиннопламенных новозеландских углей в камерных печах с внешним обогревом, в результате чего был получен углеродный восстановитель высокого качества. Также были проведены процессы полукоксования в газогенераторах углей марок Д, ДГ и СС, в результате чего

получили полукокссы высокого качества, готовые к использованию на электротермических производствах [28, 29].

Также возможно проведение термоокислительного полукоксования за счет пиролиза угля в окислительном режиме при сгорании над слоем топлива выделяющихся парообразных веществ. Такой процесс был внедрен в Казахстане для получения углеродных материалов на основе длиннопламенных углей Шубаркольского разреза. Такой способ также нашел применение за границей, например, в США, Канаде, Индии и др. [28-30].

Для полукоксования также используются кольцевые печи диаметром до 25 м, в которых свободно лежащая угольная загрузка, расположенная тонким слоем 50-200 мм на движущемся поде, нагревается до заданной температуры. Технологические требования позволяют полукоксовать таким образом как кусковое топливо, так и порошкообразное [28, 31]. Мощные кольцевые печи большой производительности использовались в Германии, а менее крупнотоннажное производства в печах такого типа было организовано в США. В СССР для полукоксования использовались кольцевые печи диаметром 5 м, однако в настоящее время подобные установки не работают [28, 29].

В китайской провинции Шаньси используются вертикальные печи типа SJ, позволяющие производить 100 тыс. т полукокса в год из длиннопламенных углей. Такая печь обладает квадратным сечением и состоит из четырех камер. Загрузка угля в ней синхронизирована с выгрузкой полукокса и осуществляется сверху. Нагрев загрузки осуществляется за счет газа, вдуваемого через фурмы в стенках печи. Газ сгорает и способствует частичному сжиганию выделяющихся из угля парообразных веществ, чем приводит к равномерному нагреву загрузки. В верхней зоне камеры происходит сушка угля, в средней уголь полукоксуется, а нижняя зона предназначена для охлаждения и выдачи готового полукокса. В зоне полукоксования поддерживается температура 750 °С, а охлаждение ведется до 80-100 °С. Готовый углеродный продукт, получаемый по такой технологии используется в ферросплавных производствах для выплавки ферросилиция, ферромарганца, а также для получения карбида кальция.

Подобная технология также применяется в Казахстане, где на борту Шубаркольского разреза в середине 2000-х годов было установлено шесть печей общей производительностью 300 тыс. т в год [30, 32].

Возможность получения полукоксов длиннопламенных углей Шубаркольского месторождения с низкой зольностью ( $A^d=2-5\%$ ) во вращающейся барабанной печи УПБ 2,5-40 исследована в работе [33]. Отмечается, что использование вращающихся барабанных печей для пиролиза углей имеет ряд преимуществ:

- высокая распространенность и освоенность данных аппаратов применительно к прокалке коксов и других углеродных материалов,
- высокая производительность,
- высокий уровень автоматизации,
- возможность перестроить производство для получения других видов продукции,
- немногочисленное количество персонала.

Из недостатков способа получения полукоксов во вращающихся печах авторы исследования [33] отмечают:

- большой угар углерода,
- высокие удельные капитальные затраты на единицу производимой продукции,
- большой расход обратной воды для охлаждения продукта,
- большой объем запыленных газовых выбросов.

Технология, которую испытывали в работе [33] заключалась в прокалке угля крупностью более 4,5 мм и последующем охлаждении полукокса в охладительном барабане. Из-за механических воздействий на уголь он значительно измельчается, в результате после отсева мелочи возможно получить восстановитель крупностью, необходимой для ферросплавной печи.

Одной из перспективных процессов полукоксования углей является технология «ТЕРМОКОКС». В данной технологии используется концепция разделения углей с высоким выходом летучи веществ на два продукта – полукок

и газовое топливо. Разработано несколько способов обработки топлив в рамках данной технологии: «ТЕРМОКОКС-С», «ТЕРМОКОКС-КС», «ТЕРМОКОКС-02» [34].

По технологии «ТЕРМОКОКС-С» предусматривается окислительная карбонизация углей в слоевых аппаратах в схеме с обратной тепловой волной (обращенное дутье). В качестве продуктов данной технологией можно получить высокотемпературный полукокс и горючий газ, состоящий из СО и Н<sub>2</sub>. Данная технология реализована в г. Красноярске.

В технологии «ТЕРМОКОКС-КС» газификация угля производится в кипящем слое, при этом получается высокотемпературный полукокс, а также тепловая энергия. Данный процесс был внедрен в компании ОАО «СУЭК» на Березовском разрезе в 2007 г.

Технологическое оформление процесса «ТЕРМОКОКС-02» предусматривает использование малозольного угля в качестве сырья для частичной газификации в слоевых реакторах с обращенным кислородным дутьем. В качестве продуктов данный процесс позволяет получить полукокс и синтез-газ, который в дальнейшем может быть переработан в синтетические жидкие топлива [34-48].

В настоящий момент по указанным технологиям перерабатываются в основном бурые угли Березовского месторождения, однако возможно использовать разработанные процессы и для переработки длиннопламенных и газовых каменных углей других месторождений.

Таким образом, существует большое количество промышленных технологий получения полукокса, жидких и газообразных продуктов полукоксования. Совершенствование процессов пиролиза углей шло по пути увеличения энергетической эффективности, также много усилий было направлено на создание технологий, позволяющих получить необходимый продукт высокого качества, будь то полукокс для производства ферросплавов или синтез-газ для получения синтетических жидких топлив. Также отметим, что в качестве сырья для описанных процессов используются различные топлива, в

том числе и малометаморфизованные угли, например, бурый уголь и длиннопламенный каменный уголь.

#### 1.4 Использование полукоксов

Ранее было описано о широком использовании углей в качестве сырья для получения адсорбентов [49, 50]. Основной предпосылкой для этого является сравнительно легкое образование у них развитой пористой структуры. Получение адсорбентов из исходного угля включает карбонизацию предварительно фракционированного и подсушенного угля в барабанной муфельной печи типа «труба в трубе» и активацию карбонизованных гранул в реакторе кипящего слоя смесью дымовых газов и водяного пара. Переработка отсеков в зерненный адсорбент осуществляется по упрощенной технологии путем их активации в реакторе кипящего слоя с дальнейшим охлаждением и классификацией готового продукта.

Мировое производство активированных углей оценивается величиной 400-450 тысяч тонн в год, при этом около половины мирового выпуска активированных углей приходится на США, где производятся высококачественные порошковые, дробленые и гранулированные активированные угли на основе ископаемых углей.

Наиболее высококачественные сорбенты с высокой механической прочностью и развитым объемом микропор для адсорбции газов и паров производятся на основе каменноугольной пыли и торфа с применением связующих веществ. К таким активированным углям относятся угли марок АГ-2, АР, СКТ, АРТ и другие.

Вторая группа выпускаемых промышленностью активированных углей – гранулированные (марки АГ-3, АГС-4, АГМ), дробленые (марки КАД-йодный, ДАУ, БАУ, ДАК) и порошковые (марки ОУ, КАД-молотый, УАФ). Они предназначены для адсорбции веществ из жидкой фазы.

Эти активированные угли используются для обесцвечивания растворов, очистки сахарорафинадных сиропов, очистки питьевых, технологических и

сточных вод. Они применяются в фильтрах со стационарным и движущимся слоями, также существует метод дозирования в очищаемый раствор. Достоинства таких сорбентов заключается в высокой механической прочности и ограничении по содержанию минеральных примесей.

Третья малочисленная группа активированных углей – углеродные носители катализаторов. В России выпускаются марки активированных углей: АР-Д, АГН, АГ-2, АГ-3.

Следует отметить, что ассортимент российских активированных углей узок и не охватывает многие приоритетные сферы применения. Российские сорбенты на основе углей как правило, высокозольные (не применяется деминерализация) и применение их в пищевой, фармацевтической промышленности и при подготовке воды недопустимо.

В целом, в России производство активированных углей не развито, а цена импортного продукта достаточно высока [51]. Активированные парогазовой смесью полукокс и коксы длиннопламенных углей находят широкое использование в различных сферах, например, как дешевые одноразовые адсорбенты для очистки сточных вод. Отсутствие спекаемости длиннопламенных углей позволяет производить активированный уголь без необходимости его предварительного окисления, а высокий выход летучих веществ позволяет получить развитую поровую структуру. Отмечается, что в отличие от хорошо изученного процесса активации, карбонизация изучена недостаточно. Поэтому изучение процессов, происходящих в углях при температурах полукоксования и структуры полученных полукоксов является актуальной задачей [52].

Одним из возможных использований углей в качестве адсорбентов является хранение метана при умеренных давлениях. В испытаниях различных углеродных материалов, полученных из углей, коксов и индивидуальных органических соединений путем пиролиза с предварительной обработкой сульфированием и окислением [53] была показана возможность использования углей марки Д для получения адсорбентов метана.



Были проведены исследования возможности использования полукоксов битуминозного угля для очистки загрязненных вод, образующихся при подземной газификации угля [54]. Авторами исследования было выявлена возможность очистки воды от шестивалентного хрома обработанными пиролизом углями. Однако результаты показали, что оптимальной температурой обработки угля для данной цели является 900 °С. При данной температуре удается удалить 84,68 %  $\text{Cr}^{6+}$ , а адсорбенты, полученные при температурах полукоксования показали невысокую степень очистки на уровне ниже 20 %.

В связи с нехваткой кокса из спекающихся углей, которые используются в металлургических процессах в настоящее время ведутся поиски углеродных материалов, которые могут восполнить дефицит каменноугольного кокса. Перспективно использование для этих целей переработанных энергетических углей, которые находятся в переизбытке [35,36]. Однако транспортировка низкосортных углей на дальние расстояния экономически невыгодна из-за высокой влажности, пыления и опасности самовозгорания [37, 38, 55]. Также высокие значения влажности и выхода летучих веществ таких углей недопустимы в металлургических процессах. В связи с этим возможна предварительная обработка низкокачественных углей перед их использованием в металлургии. Так, об использовании процессов высокотемпературного полукоксования при температурах 750-800 °С в качестве подготовительного этапа перед использованием низкокачественных углей в металлургических процессах говорится в работе [37].

В настоящее время проводятся исследования возможности применения полукоксов при получении ферросплавов. В ферросплавных производствах к углеродным восстановителям предъявляют особые требования. Важнейшими параметрами процесса выплавки высокоуглеродистого феррохрома являются обеспечение «рудного слоя» в ванне руднотермической печи и достижение оптимального соотношения составляющих конечного шлака процесса за счет организации технологических мероприятий. Коксовый орешек крупностью 10-25 мм, традиционно применяемый в электрометаллургии в качестве углеродного

восстановителя, характеризуется высокоразвитой поверхностью, что обеспечивает необходимые термокинетические параметры реакций взаимодействия кокса с компонентами шихтовых материалов, а также пониженной графитизуемостью при температуре восстановительных процессов.

Важным свойством шихты для получения ферросплавов углетермическим способом является ее удельное электрическое сопротивление, которое при прочих равных условиях зависит от собственного сопротивления кокса, его гранулометрического состава и др. Поэтому электрическое сопротивление является одной из основных характеристик углеродистых восстановителей для выплавки ферросплавов. Технологии стремятся максимально увеличить электрическое сопротивление шихты при выплавке ферросплавов. Абсолютные значения удельного электрического сопротивления кокса связаны с концентрацией золы и летучих веществ в восстановителе. В большинстве случаев максимальному содержанию последних соответствуют большие абсолютные значения электросопротивления. Максимальным значением удельного электрического сопротивления обладают угли средней стадии метаморфизма, напротив, угли низкой стадии метаморфизма характеризуются большей электропроводностью, а угли высокой степени углефикации – минимальным электросопротивлением.

В настоящее время возросла потребность в чистых и сверхчистых марках ферросплавов с минимальным содержанием вредных примесей. Для феррохрома это сера, для ферросилиция – алюминий и титан. Одним из направлений в подборе восстановителей для этих целей является использование высокозольных каменных углей, обладающих широким диапазоном свойств и дешевизной [56].

Некоксующиеся малометаморфизованные угли, обладающие развитой поровой структурой, невысокой зольностью, и дающие небольшое количество смолы и газа при полукоксовании, могут быть альтернативой дорогому коксовому орешку невысокого качества для выплавки ферросплавов. Так в Казахстане на борту разреза Шубаркольский в настоящий момент

функционирует шесть вертикальных печей шахтного типа по производству полукокса, использующегося в ферросплавных производствах. Как один из оптимальных вариантов для получения полукоксов по данному направлению являются угли марки Д [54].

В работе [57] отмечается, что для производства ферросплавов углеродные восстановители должны также иметь низкий выход летучих веществ на уровне  $V^{daf} \leq 8\%$ . Опытным путем было показано, что не обязательно стремиться к наименьшему выходу летучих веществ, так как дальнейшая термохимическая переработка угля приводит к ухудшению качеств получаемых полукоксов (увеличению зольности и уменьшению электрического сопротивления). Также продолжительное полукоксование и повышение температуры приводит к усложнению технологического режима производства и эксплуатации оборудования. Проведенные испытания показали, что возможно производить углеродные восстановители путем полукоксования слабоспекающихся углей, при этом значительно улучшаются их характеристики: реакционная способность по  $CO_2$  при  $1000\text{ }^\circ C$  оказалась выше в 7 раз, чем у коксового орешка, и в 1,5 раза, чем у китайского кокса; высокое электросопротивление  $28,1\text{ Ом}\cdot\text{см}$  против  $3,8\text{ Ом}\cdot\text{см}$  у коксового орешка и  $10,5\text{ Ом}\cdot\text{см}$  у китайского кокса.

Также проводятся исследования на предмет возможности использования полукоксов бурых углей в качестве изоляционных материалов [58]. Кроме того, было обосновано использование полукоксов как более экономичных материалов, чем графит и углеродное волокно в качестве биокатодов для микробных топливных ячеек, которые являются перспективными электрогенерирующими устройствами [59]. Помимо этого, как было указано в разделе 1.1, традиционным направлением использования полукоксов является их применение в качестве бездымного топлива.

Суммируя все выше сказанное, можно выделить следующие направления использования полукоксов: в качестве сырья для производства адсорбентов для очистки различных сред; в качестве углеродных восстановителей в металлургических процессах, в частности при выплавке ферросплавов; как

недорогая альтернатива углеродных материалов, использующихся в современных электрогенерирующих устройствах; как изоляционный материал. Следует отметить, что приведенный список не является исчерпывающим, так как проведенный анализ литературы охватил лишь небольшую часть публикаций, направленных на изучение применимости полукоксов в тех или иных областях. Однако можно сказать, что изучение структурных превращений угля в процессе пиролиза является актуальным направлением, так как получаемый материал находит применение во множестве направлений.

### 1.5 Перспективы угольной промышленности

Запасы угля России составляют 3.9 трлн. т. Россия входит в тройку стран наиболее богатых данным ресурсом, также большой ресурс углей находится в США и Китае [60].

По данным Росстата добыча угля в России в 1990 г достигла 395 млн тонн, однако в последующие годы этот показатель упал до уровня 260-270 млн тонн в год. Плавное увеличение объемов добычи стало заметно только в 2003 году, и на 2014 г в России производилось уже 357 млн тонн угля. В период с 1990 по 1995 года наблюдалось падение производства металлургического кокса на 30 %, и практически 20 лет этот показатель оставался примерно на одном уровне – в районе 30 млн тонн в год. График изменения добычи угля и производства металлургического кокса представлен на рисунке 2.

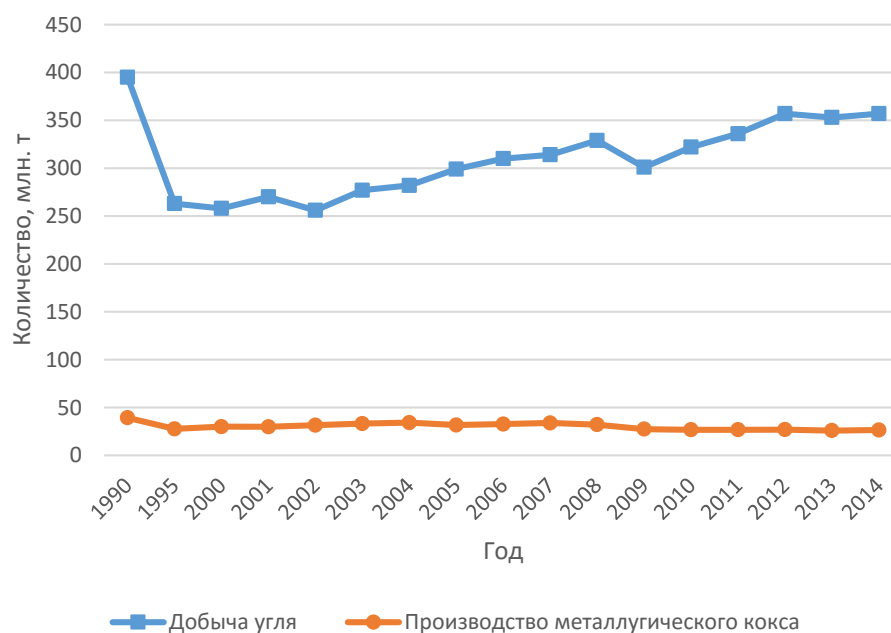


Рисунок 2 – Изменения добычи угля и производства кокса в России в период 1990-2014 гг.

За период с 2005 г. по 2014 г. использование угля в энергетике России сократилось на 7 %, при этом избыток добычи углей конвертировался в годовой рост экспорта на уровне 7,6 % (CAGR). Баланс использования углей на энергетические нужды приведен на рисунке 3.

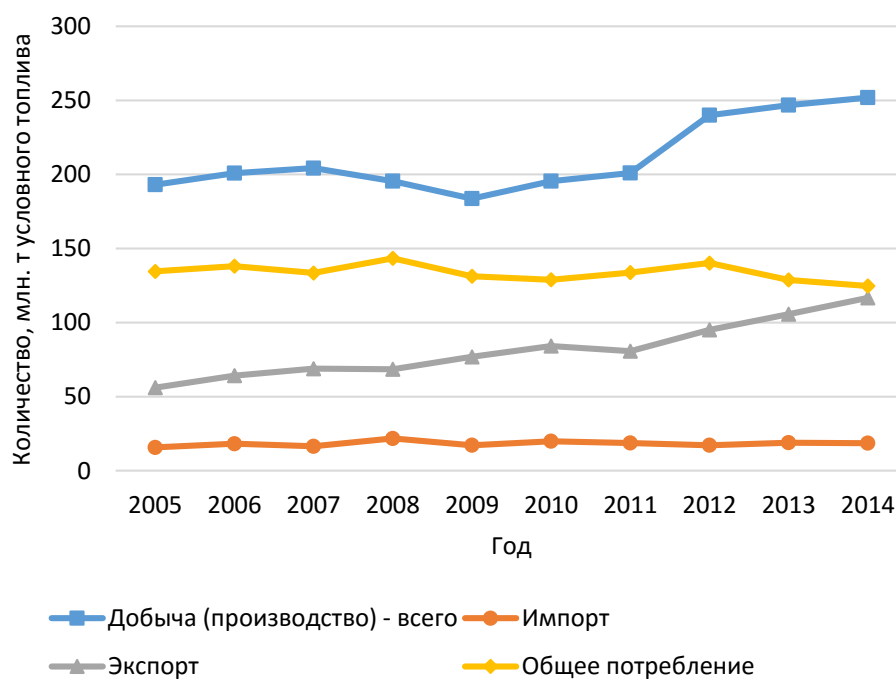


Рисунок 3 – Использование энергетических углей в России в 2005-2014 гг.

Долгосрочная программа развития угольной промышленности России до 2030 года предполагает инвестиции в данную сферу в размере 5014,57 млрд рублей (в том числе 281,81 млрд рублей за счет бюджетных средств) за период с 2014 года. При этом на модернизацию угольной промышленности планируется вложить более 40% от этой суммы, на развитие научно-технической базы и разработку технологий будет выделено суммарно 105,3 млрд рублей, на экологическую безопасность – 134,2 млрд рублей. Результатом выполнения данной программы должно стать увеличение среднегодового прироста объема запасов углей до 530 млн тонн (105 млн тонн – коксующиеся угли). В рамках программы также запланирован рост поставок отечественного угля для электроэнергетики с 102 млн тонн в 2010 г до 123 млн т в 2030 г при увеличении экспорта с 38,7 % до 49,4 % в соответствующие годы. Один из ожидаемых результатов проекта – снижение энергоемкости добычи и переработки угля в 1,5 раза [61].

Несмотря на то, что в мире угольная промышленность является популярной отраслью для инвестиций, в России инфраструктурные ограничения (например, отсутствие возможностей для транспортировки угля потребителю) приводят к меньшему вливанию частного капитала. Также вложение иностранного капитала в российские угледобывающие и углеперерабатывающие компании может быть ограничено из-за нежелания инвесторов получить дополнительную нагрузку по развитию моногородов, в которых часто расположены такие предприятия [60].

В целом, отмечается, что во многих странах количество капитала, направляемое на развитие отрасли в будущем может несколько сократиться. Сейчас можно наблюдать, что многие инвесторы призывают крупные горнодобывающие компании закрыть их угольный бизнес, опасаясь неблагоприятных последствий добычи и переработки угля. Помимо этого, сейчас наблюдается тенденция к оптимизации затрат на капитальные проекты в горнодобывающих отраслях, так как среднее превышение бюджета проектов в угольной промышленности составляет 44 %. Таким образом, в условиях

дефицита капитала компании вынуждены выбирать из проектного портфолио только наиболее эффективные инициативы [62].

Коксующиеся угли являются более привлекательными для инвестиций чем энергетические из-за меньшей распространенности. При этом у российского коксующегося угля хорошие перспективы для экспорта в другие страны.

Одним из основных направлений для экспорта может стать Китай, который, являясь лидером по производству угля, тем не менее пока не способен покрыть свою потребность в данном природном ископаемом в связи с высоким темпом роста экономики страны. Стоит отметить, что в настоящее время основным экспортером коксующегося угля является Австралия, Россия же по данному показателю занимает четвертое место, но имеет потенциал значительно увеличить объемы поставок угля за рубеж [60].

Цены на коксующийся уголь зависят от потребности в нем металлургической промышленности, которая формируется на основе спроса на металлическую продукцию строительной и автомобильной промышленности. А эти сферы зависят, в целом, от экономического состояния конкретной страны и мира в целом. Несколько другая ситуация наблюдается с ценами на энергетический уголь. В России они формируются за счет регуляции со стороны государства, так как такой уголь используется в основном для производства электроэнергии, планка цен на которую устанавливается правительством. Поэтому в России энергетические угли в среднем дешевле, чем в мире. Следует отметить также, что долгосрочный прогноз по ценам на энергетический уголь составить достаточно сложно. Ранее наблюдаемая тенденция перехода электрогенерирующих компаний с природного газа на энергетический уголь как более дешевую альтернативу, сейчас сменилась конкуренцией энергетического угля с природным и сланцевым газом, особенно в США [62]. В России же цены на газ сдерживаются монополистом Газпромом, в результате наблюдается корреляция между ценами этих энергоносителей внутри страны [60].

На данный момент на мировом рынке можно наблюдать падение цен на угли. Так, цены на коксующийся уголь Ньюкасла (Австралия) с отметки 90

долларов США за тонну в 2014 стали резко падать в январе 2015, и к 2016 году опустились до значений 73-74 долларов США за тонну. Энергетический уголь также упал в цене в полтора раза.

Перспективы развития угольной промышленности зависят от многих факторов – экономических, регуляторных и политических. Однако эксперты часто отмечают, что при сохранении текущей ситуации на эту отрасль в недалеком будущем может оказать влияние падение спроса со стороны Китая. До сих пор Китай показывал высокий темп роста экономики и по состоянию на 2015 год этот показатель составил около 7 %, но возможность замедления развития этой страны уже не однократно отмечалась. Кроме того, за 7 лет с 2005 по 2012 наблюдалось значительное развитие китайской угольной промышленности: объем капитальных вложений в эту отрасль вырос в 7 раз [63]. По состоянию на 2011 год рост объемов добычи в Китае уравнивался ростом в его потреблении [64]. Следует ожидать, что инвестиции в развитие угольной промышленности Китая позволят значительно уменьшить потребность в зарубежном угле.

Тем не менее, потенциал для интенсификации развития промышленности есть у других развивающихся стран. К примеру, в Индии в период с 2006 по 2012 гг. доля импортированного угля увеличилась с 6 % до 11 %. Это свидетельствует о том, что потребность в ресурсах развивающихся стран, возможно, позволит поддерживать спрос на сырьевые товары [65]. Однако экспорт угля из России в этом случае может быть осложнен из-за ее географического положения и ограничений инфраструктуры.

В качестве вывода по данному разделу следует отметить, что для угольной промышленности России существует множество рисков, связанных с падением цен на энергоносители, замедлением развития экономики развивающихся стран, нарастающей волной критики экологичности и безопасности угольных производств и т. д. На этом фоне возникает вопрос о необходимости частичного перепрофилирования промышленности на производство и экспорт не угля, а химических продуктов и углеродных



материалов, полученных на его основе. Этот подход является особенно актуальным для энергетических и низкокачественных углей, так как они более распространены, чем коксующиеся, обладают низкой ценой и невысоким спросом на мировом рынке. Помимо этого, в России энергетические угли проигрывают конкуренцию газу по цене и легкости доставки потребителям. Также огромные территории России и неразвитая инфраструктура приводит к тому, что в среднем по России транспортная составляющая занимает 30% от стоимости угля [66], поэтому переработка углей в материалы с высокой добавленной стоимостью в условиях России представляется еще более актуальной.

Необходимость разработки в России технологий получения новых материалов и широкого спектра химических продуктов из углей была отмечена в работе [67]. Авторы указывают, что развитие углехимии поможет существенно расширить экспорт продукции угледобывающей промышленности, повысить доход углеперерабатывающих компаний, а также улучшить экологическую обстановку. Среди технологий, использование которых помогло бы улучшить позиции российской углехимической промышленности, авторы называют газификацию, гидрогенизацию, экстрагирование, коксование и т. д. Так, в ЮАР компания «Сасол» на основе угольного сырья получает бензин, а также еще 240 видов химической продукции.

В целом, загруженность мощностей российских угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий составляет 75 %, что дает потенциал к использованию оставшихся 25 % на процессы углехимии. С другой стороны, существующий уровень готовности технологий глубокой переработки угля пока не достаточен для гарантированного объема и качества конечной продукции, поэтому необходимо объединение усилий государства и бизнеса, направленных на развитие данной отрасли [66].

## 1.6 Выводы по аналитическому обзору

Анализируя текущую ситуацию в угольной промышленности, можно сделать вывод, что развитие углепереработки с целью получения веществ и материалов с высокой добавленной стоимостью, находящих применение в широком спектре направлений и являющихся ценным сырьем для производства различной продукции, представляется актуальной задачей. При этом необходимо наладить производство таких материалов на основе энергетических углей, которые являются более дешевыми и распространенными. Это связано с тем, что существует риск обесценивания данного сырья как энергоносителя благодаря конкуренции со стороны альтернативных источников энергии. Также перспективно развивать технологии, в которых переработке подлежит низкокачественный высокозольный уголь. Особенно это актуально для России, где логистические затраты значительно увеличивают стоимость угля для потенциального потребителя, делая такой уголь невостребованным.

В настоящее время существует большое количество промышленных технологий полукоксования, направленных на получение как твердых материалов, так и жидких и газообразных веществ как основных продуктов. В результате полукоксования структура углей значительно преобразуется: изменения наблюдаются в составе органической и минеральной части, а также модифицируется строение пор. Получаемый в результате термической обработки полукокс находит широкое применение в качестве топлива, сырья для производства адсорбентов, углеродных восстановителей в металлургических процессах и др. Анализ публикаций показал, что получаемый в процессе полукоксования углеродный материал может находить применение и в различных нетрадиционных направлениях. В связи с этим, исследование процесса полукоксования и структуры получаемых полукоксов является актуальной научной задачей.

В современных исследованиях процессов пиролиза и структурных изменений в образцах, которые ему подвергаются, часто используется

комплексный анализ результатов, полученных различными физико-химическими методами. В публикациях, посвященных тематике термохимической переработки углей, ученые обязательно приводят данные технического анализа твердых топлив и получаемых продуктов. Зачастую, исследователи также проводят элементный анализ и определяют теплоту сгорания углей. Для получения информации о поведении образца твердого топлива при его нагреве многие исследователи [3, 8 10-14] используют термогравиметрические методы. Анализ изменений в микроструктуре углей проводят по фотографиям, полученным на сканирующем электронном микроскопе [8, 22], просвечивающем электронном микроскопе [20] и др. средствах. Часто исследуется изменение в поровой структуре, площади поверхности пор [7, 8, 19, 21, 22] и реакционной способности [20, 23]. Также применяются различные спектральные методы, например, Рамановская спектроскопия [10, 17], ИК-спектроскопия [9], масс-спектрометрия используется для анализа газов пиролиза [8]. Возможно использование и других методов, так, в работе [20] упорядочивание структуры угля было обнаружено при измерении электропроводности [20]. Зольная часть угля может быть исследована рентгеновской дифрактометрией [3, 20, 23].

Таким образом, для соответствия высокому уровню современных научных работ, исследование структуры полукоксов углей марки Д Кузнецкого бассейна должно содержать анализ данных, полученных комплексом физико-химических методов анализа.

## 2 Цель и задачи работы

Целью данной дипломной работы является изучение структурных изменений, происходящих в угле при его термохимической обработке, основанное на исследовании структуры полукоксов угля марки Д Караканского месторождения Кузнецкого бассейна комплексом физико-химических методов анализа.

Для достижения поставленной цели необходимо наработать образцы полукоксов, полученных из исследуемого угля при термохимической обработке в интервале температур 450-600 °С. Необходимо провести технический и элементный анализ угля и полукоксов. На основе материального баланса процесса полукоксования и данных анализа образцов будет возможно определить оптимальные условия термохимической обработки угля. Для более глубокого анализа процесса пиролиза необходимо провести дериватографию исходного угля, результаты которой дадут представление об интенсивности протекания деструктивных процессов при различных температурах.

Исследование структуры угля и полукоксов необходимо провести с использованием рентгенофазового анализа и рентгеновской томографии. С помощью этих методов анализа возможно получить данные об изменениях состава минеральных и органических компонентов углей при термической обработке, а также может быть оценено воздействие температуры на поровую структуру исследуемого угля.

Таким образом, проведенное исследование должно отвечать уровню современных научных работ по изучению структуры продуктов пиролиза твердых горючих ископаемых.

### 3 Экспериментальная часть

#### 3.1 Характеристика исходных материалов и методы исследования

Процессу полукоксования подвергалась типичная проба Кузбасских каменных углей Караканского угольного месторождения марки Д (длиннопламенный). Технический анализ угля проводился согласно стандартным методам: ГОСТ 11014-2001 - содержание влаги  $W^a$  (%); ГОСТ 11022-95 - содержание золы  $A^d$  (%); ГОСТ 6382-2001 - выход летучих веществ  $V^d$ . Элементный анализ проводился на приборе LECO CHNS (O) - 932; теплота сгорания рассчитана по формуле Менделеева. Выход продуктов полукоксования был рассчитан в соответствии с требованиями ГОСТ 3168-93. Микроскопическое исследование углей проводилось на микроскопе Leica DM2700P в отраженном свете. Исследование кристаллической (минеральной) структуры исходного угля и образцов, подвергнутых термохимической обработке в диапазоне 450-550 °С, было проведено с применением рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (Япония) с медным анодом, со скоростью сканирования 1 градус в минуту в диапазоне 5-100 градусов. Макрофотография и теневые снимки в рентгеновском излучении исходного и подвергнутого термической обработке угля проводились на приборе SkyScan 1173, методом, который позволяет изучать внутреннюю структуру не разрушая образец. С помощью данного метода определяли коэффициент пористости. Дифференциальный термогравиметрический анализ в токе азота проводился на приборе Shimadzu DTG-60H, измерения проводились при скорости нагрева 10 °С в минуту.

Проба угля обладала зольностью  $A^d = 14,8$  %, выходом летучих веществ  $V^d = 34,7$  %, содержанием влаги  $W^a = 1,8$  %. Элементный состав сухой пробы: С - 78,0 % Н - 4,3 %, N - 1,7 %, S - 0,51 %. Высшая теплота сгорания составила  $Q^{saf} - 31,8$  МДж/кг.

Микроструктура пробы угля микрополосчатая, макротекстура (срастание агрегатов между собой) – от тонкослоистой до массивной. Основные

петрографические виды литотипов - витрен, кларен-дюрен с некоторым преобладанием витрена. Была замечена незначительная трещеневатость кусков.

Обломки длиннопламенного угля обладают темно-серым цветом с матовой поверхностью сколов. Вмещающая/преобладающая масса угля представлена дисперсным материалом темно-серого цвета, массивной текстуры, пелито-алевритовой структуры (до 0.02-0.05 мм). Слойки толщиной 0.7-4 мм имеют чёрный цвет, неровные блестящие поверхности сколов, местами со штриховатостью, местами с кристалликами серого цвета размером до 0.025 мм. Контакты слойков с вмещающей массой постепенные. Образцы угля хрупкие и под небольшим напряжением разрушаются на частицы угловатой формы размером 1-2 мм, содержат гелифицированные/колломорфные битумоиды придающие при истирании тонкому порошку (до 20-40 мкм) буровато-коричневую окраску. Микрофотография поверхности исследуемого угля представлена на рисунке 4.

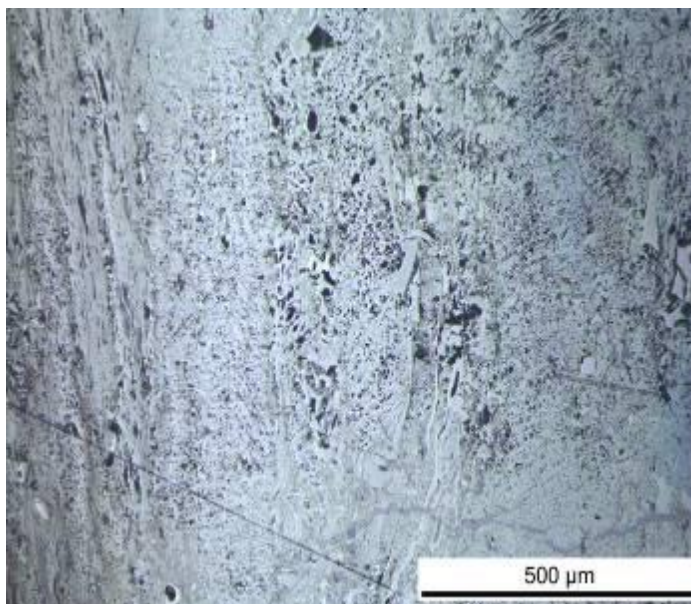
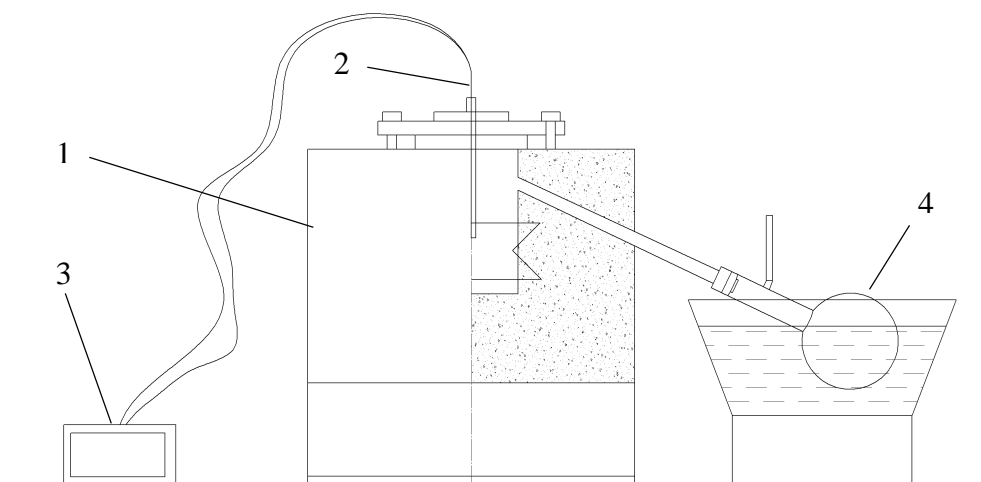


Рисунок 4 – Микроскопическое изображение пробы угля

### 3.2 Описание установки полукоксования и условий эксперимента

Уголь был подвергнут термической обработке в реторте Фишера. Схематичное изображение лабораторной установки, на которой производилась наработка образцов полукокса, представлено на рисунке 5.



1 – Реторта Фишера с электрическим нагревом, 2 – термопара, 3 – измерительный прибор, 4 – колба-приемник

Рисунок 5 – Схема лабораторной установки полукоксования

Предварительно взвешенная навеска угля фракции 10-25 мм загружалась в реторту Фишера 1, после чего она герметично закрывалась крышкой. Нагрев реторты осуществлялся электрообогревательной печью, к которой подавалось напряжение, регулируемое с помощью ЛАТРа. Нагрев производился со скоростью 10 °С в минуту, контроль температуры осуществлялся с помощью термопары 2, подключенной ко вторичному измерительному прибору ТРМ 3. После достижения необходимой температуры уголь выдерживался при ней в течение 30 минут, затем установка выключалась и оставлялась остывать до температуры 60-80 °С. В процессе пиролиза выделяющаяся парогазовая смесь выходила через трубку в колбу-приемник 4, охлаждающуюся водой, где происходила конденсация паров. Несконденсировавшиеся газообразные компоненты отводились через трубку сосуда-приемника и удалялись с током воздуха в вытяжном шкафу. После окончания опыта определяли массу образовавшихся полукоксов и смолы и рассчитывали материальный баланс полукоксования.

### 3.3 Результаты исследования, их анализ и обсуждение

#### 3.3.1 Исследование процесса полукоксования угля

Была проведена серия опытов по полукоксованию Кузбасских каменных углей Караканского угольного месторождения марки Д при различных температурах процесса. Материальный баланс процесса приведен на рисунке 6.

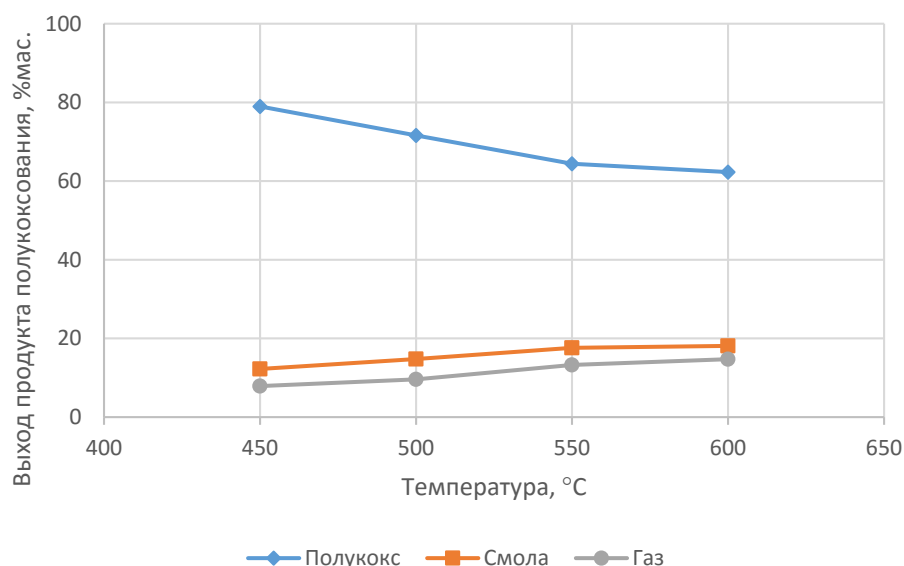


Рисунок 6 – Выход продуктов полукоксования при различных температурах

По данным материального баланса видно, что увеличение температуры процесса приводит к увеличению выхода жидких и газообразных продуктов и уменьшению количества получаемого полукокса. Причем значительное изменение в выходах продуктов происходило при увеличении температуры полукоксования с 450 до 550 °C, а затем наблюдались лишь незначительные изменения.

Технический и элементный анализ угля и полученных полукоксов приведен в таблицах 1 и 2. Наибольшие изменения в составе угля при полукоксовании происходят до 550 °C; в интервале температур 550-600 °C наблюдается незначительный прирост углерода в полукоксе и убыль выхода летучих веществ.



Таблица 1 – Технический анализ угля и полукоксов

Образец	Влага $W^a$ , %	Зольность $A^d$ , %	Выход летучих $V^a$ , %
Исходный уголь	1,8	14,8	34,7
Полукок-450	0,5	20,5	21,6
Полукок-500	0,3	22,6	14,6
Полукок-550	0,3	25,9	10,3
Полукок-600	0,2	29,9	9,8

Таблица 2 – Элементный анализ и высшие теплоты сгорания угля и полукоксов

Образец	C, %	H, %	N, %	O, %	S, %	Высшая теплота сгорания $Q^{saf}$ , МДж/кг
Исходный уголь	78,0	4,3	1,7	15,5	0,5	31,81
Полукок-450	85,9	4,1	1,9	7,8	0,3	33,99
Полукок-500	87,2	3,9	2,0	6,7	0,2	34,24
Полукок-550	90,1	3,6	2,1	4,0	0,2	34,84
Полукок-600	91,1	3,3	2,1	3,3	0,2	35,18

После термического воздействия в образцах угля слоистая текстура перестала отмечаться, цвет стал чёрным. Поверхность полученных полукоксов обладает блеском, при стирании буровато-коричневая окраска тонких порошков была отмечена лишь для образцов, обработанных при 450 °С и 500 °С, и наблюдалась тенденция к ее исчезновению. Порошок полукоксов, полученного при 550 °С, уже имел чёрный цвет. Было отмечено уменьшение прочности угля.

Для более глубокого анализа процессов пиролиза угля марки Д Караканского месторождения был проведен термогравиметрический анализ на приборе Shimadzu DTG-60H. Нагрев образца массой 20 мг производился в токе азота со скоростью 10 °С в минуту до 1100 °С. Термогравиметрические кривые TG и DTG, а также дифференциальная термограмма DTA для угля приведены на рисунках 7 и 8.

Из данных термогравиметрического анализа видно, что испарение внешней и частично внутренней влаги протекает в интервале температур 20-140 °С с потерей массы порядка 5 % и заметным эндотермическим эффектом (кривая DTA) с минимумом при 71,22 °С. Начало интенсивного термолиза (перегиб на

кривой TG) происходит при 320 °С и продолжается до температуры порядка 720 °С. Максимальная убыль массы зафиксирована при температуре 523,62 °С на кривой DTG. Так как наряду с деструкцией (эндотермические реакции) протекают реакции термоуплотнения и поликонденсации (экзотермические), то суммарный эффект на кривой DTA положительный и кривая имеет 2 перегиба при 400 и 650 °С. Максимум экзотермического эффекта приходится 520 °С. Отметим, что полученные кривые TG и DTG аналогичны приведенным в работе [3], в которой анализируются угли западного Китая. Наблюдаются схожие интервалы температур удаления влаги и процесса пиролиза.

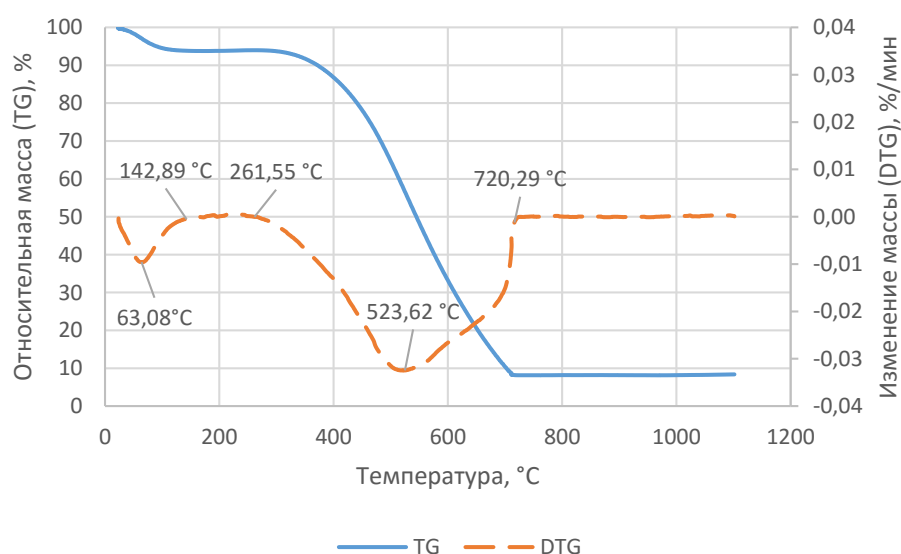


Рисунок 7 – Кривые TG и DTG термогравиметрического анализа

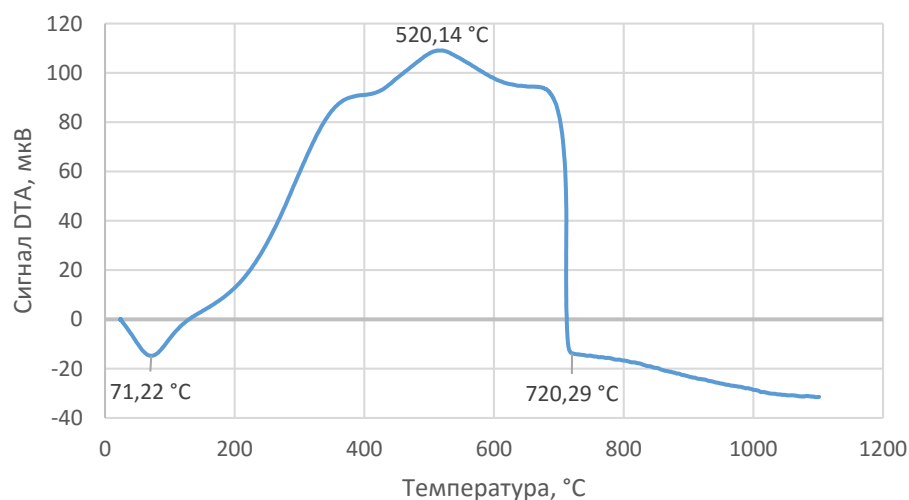


Рисунок 8 – Кривая DTA дифференциального термического анализа

Таким образом, процесс полукоксования длиннопламенного угля Караканского месторождения наиболее интенсивно протекает при температуре 520-525 °С. При изучении выходов продуктов полукоксования значительное их увеличение было отмечено в интервале температур 450-550 °С, дальнейшее же повышение температуры обработки угля привело к незначительным изменениям в составе углей и выходе продуктов полукоксования. Термическая обработка привела к увеличению содержания углерода и значительному уменьшению содержания кислорода и водорода в полукоксах.

### 3.3.2 Исследование изменения структуры углей в процессе полукоксования

Сравнивая макрофотографии кусков исходного угля и полукоксов, представленные на рисунке 9, можно заметить, что термическая обработка способствует образованию трещин и поверхностных полостей.



Исходный уголь



Полукок, 450 °С



Полукок, 500 °С



Полукок, 550 °С

Рисунок 9 – Микрофотографии исходного угля и полукоксов

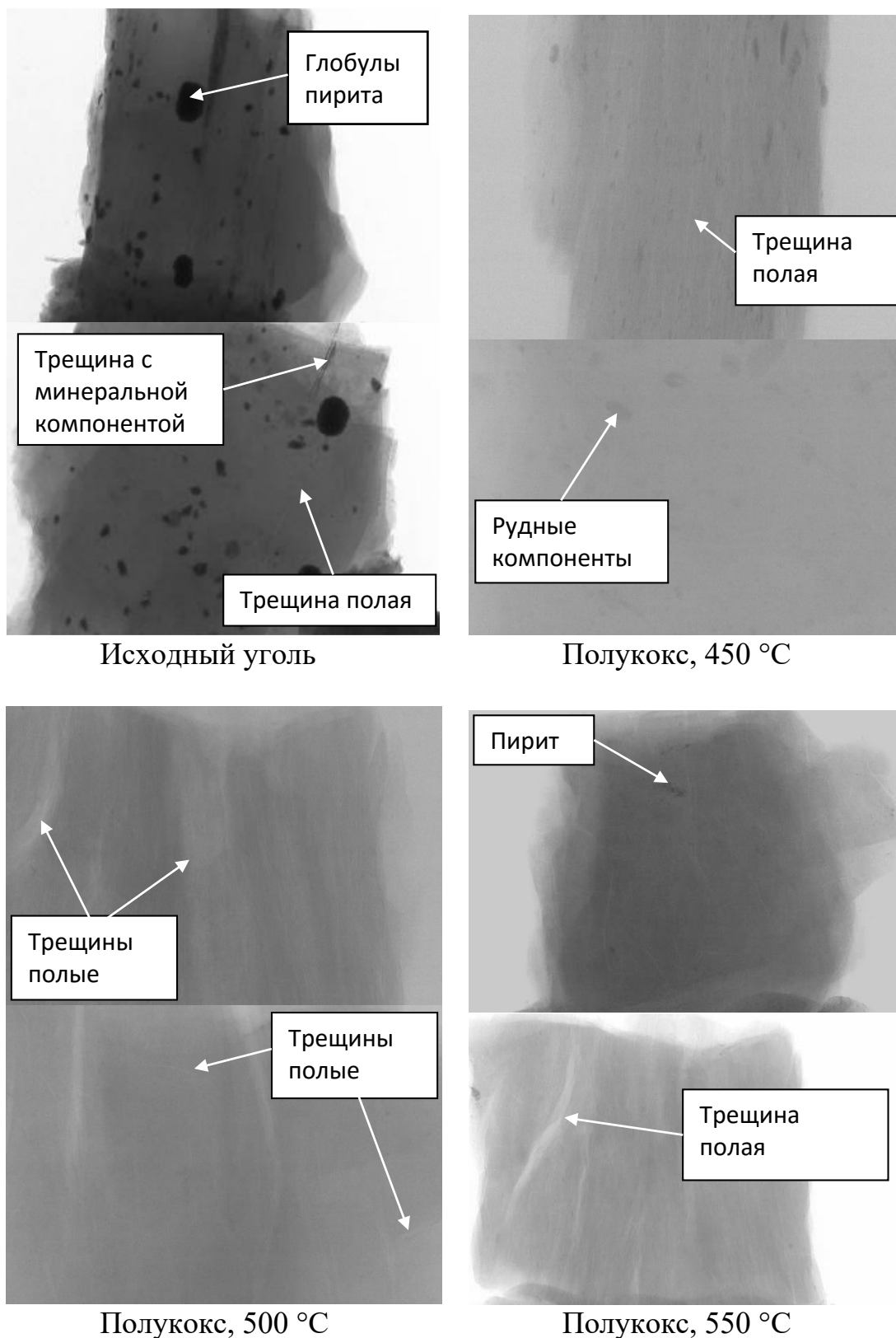


Рисунок 10 – Теневые снимки в рентгеновском излучении исходного угля и полукоксов

Теневые рентгеновские снимки (рисунок 10), полученные на рентгеновском томографе SkyScan 1172 (Бельгия), показывают, что при термической обработке образуются также внутренние трещины. Кроме этого,

уменьшается за счет термической диссоциации и восстановления примесей зерен пирита.

Было проведено исследование кристаллической (минеральной) структуры исходного угля и образцов, подвергнутых термохимической обработке при температурах в диапазоне 450-550 °C, с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab (Япония) с диапазоном поворота 5-100 градусов. Данные анализа показали, что основу зольной части угля составляет каолинит  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  с небольшими примесями кальцита  $\text{CaCO}_3$ , что является типичным для углей как геологического материала осадочного происхождения. В исходном угле также присутствует незначительная примесь хлор-бром-органических соединений, которые, исходя из классических представлений палеонтологии, аккумулировались исходными растениями (водорослями) до стадии их преобразования в уголь. Сера в исходном угле представлена преимущественно типичной примесью пирита  $\text{FeS}_2$ . При температуре 450-500 °C улетучивается хлор-бром-органика и происходит разложение каолинита с образованием криптокристаллического кварца  $\text{SiO}_2$ , который при 550 °C превращается в аморфный кремнезем. При 450 °C также начинается процесс графитизации, что проявляется появлением соответствующих пиков. Указанные процессы можно наблюдать на совмещенной дифрактограмме образцов, представленной на рисунке 11.

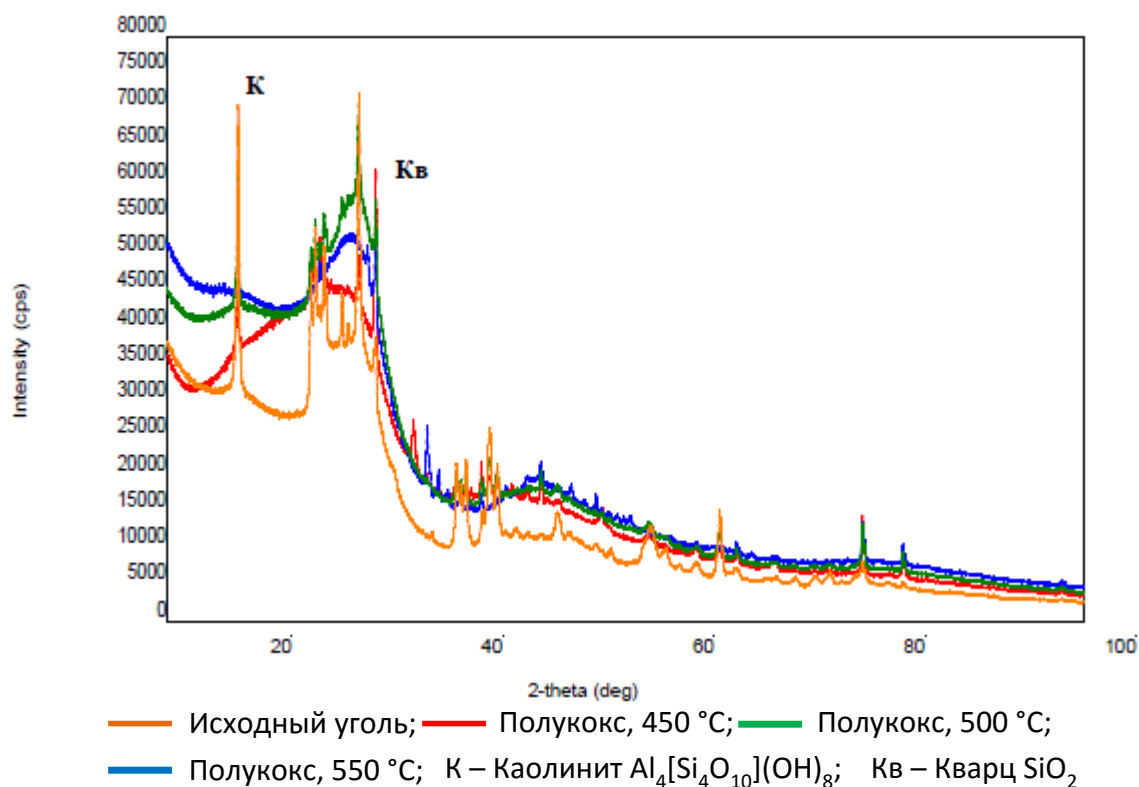


Рисунок 11 – Сопоставление данных дифрактометрических кривых РФА исходного образца с образцами после термического воздействия

Данные рентгеновской томографии и рентгенофазового анализа позволили выявить и идентифицировать две группы породообразующих компонентов исходного длиннопламенного угля. Первая представлена аморфными соединениями (компоненты 1m-3m), состоящими из органических веществ, а вторая – твердыми кристаллическими: каолинит, обломки кварца (до 3 %), кристаллы карбонатов, глобулы пирита и органо-минеральные соединения. Структура представителей второй группы пелито-алевритовая (до 50 мкм), их минералогическая плотность  $\sigma_m$  варьирует от 1.98 до 5.2 г/см<sup>3</sup>, в связи с чем они были подразделены на 3 компонента: с  $\sigma_m$  до 2.6 г/см<sup>3</sup> – 4m,  $\sigma_m$  2.6÷3 г/см<sup>3</sup> – 5m и  $\sigma_m$  более 5 г/см<sup>3</sup> – 6m. В целом, в объёме исходного угля на долю твёрдого кристаллического компонента приходится 24.2 %. Анализ показал, что к подгруппе 1m относятся углеводороды, растворимые в хлороформе, находящиеся на стенках пор; 2m представлены фюзинитом и витринитом; 3m – липоидинитом; 4m в основном состоит из каолинита и кварца пелитовой

размерности; 5m – из карбонатов; а 6m включает в себя рудные компоненты, в том числе пирит.

Термическое воздействие на исследуемый каменный уголь оказало существенное влияние на изменение состава его органической массы. Доля аморфной составляющей значительно снизилось с 73.6 % у исходного угля до 59.2 % у полукокса, полученного при 550 °С. При этом количество представителей подгрупп с небольшими молекулярными массами уменьшилось в 2.7 раза, подгруппы 2m – почти на 9 %, тогда как количество представителей 3m незначительно (на 1 %) повысилось у полукоксов, обработанных при 450 °С и 500 °С. Наибольшее снижение содержания соединений подгрупп 1m и 2m наблюдается в интервале температур до 450 °С. Изменение количества органических компонентов угля при полукоксовании изображено на рисунке 12.

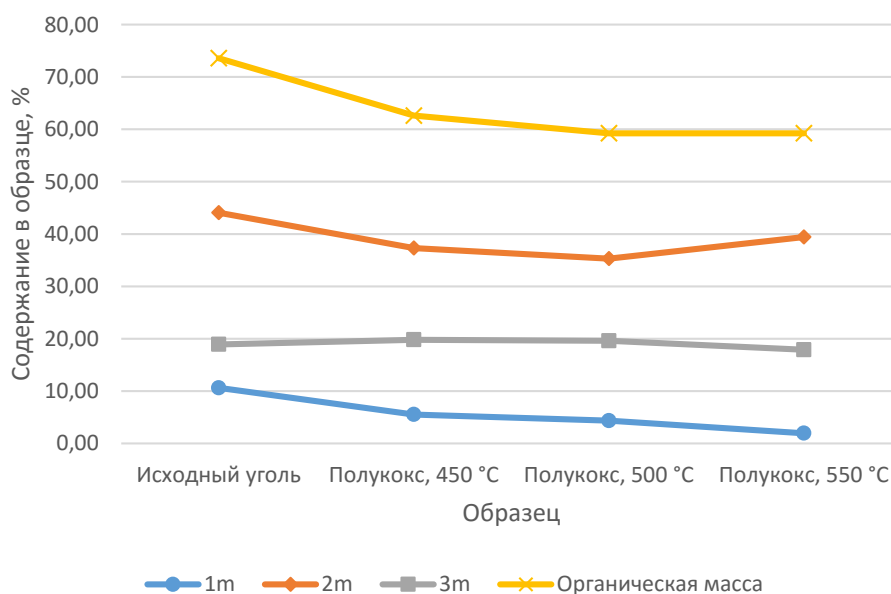


Рисунок 12– Изменение содержание органических компонентов угля при термической обработке

В результате термической обработки доля минеральной компоненты угля незначительно повышается с 24.2 % – до 25.8÷27.2 %. Наиболее существенное изменение наблюдалось среди представителей подгруппы 4m, содержание которых увеличилось с 15.9 % до 25.3 %. Следует отметить, что РФА показал характер изменения их состава. Так, под воздействием температуры из органической части угля образуются новые органо-минеральные соединения,

причем с ростом температуры наблюдается снижение их плотности с  $1.98 \text{ г/см}^3$  у исходного угля до  $1.18 \text{ г/см}^3$  у образца полукокса, обработанного при  $550^\circ\text{C}$ . Процесс графитизации привел к образованию кристаллографических форм графита 2H с  $\sigma_m = 2.2 \text{ г/см}^3$  и 3R с  $\sigma_m = 2.28 \text{ г/см}^3$ . Разрушение кристаллической структуры каолинита, обладающего минералогической плотностью  $\sigma_m = 2.5 \text{ г/см}^3$ , привело к уменьшению количества компонента 4m в интервале  $500\text{--}550^\circ\text{C}$ . В то же время, в подгруппе 6m появился новый компонент – корунд  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $\sigma_m = 3.98 \text{ г/см}^3$ , а также апатит –  $\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  с  $\sigma_m = 3.2 \text{ г/см}^3$  и сплав  $\text{AgGaSe}_2$  с  $\sigma_m = 5.38 \text{ г/см}^3$ .

Термическая обработка угля марки Д Караканского месторождения привела к существенным изменениям в структуре порового пространства. В целом, если коэффициент пористости исходного образца угля составлял 2.25 % ( $K_p$  – коэффициент пористости, равен отношению объема пор к объему исследованного образца), то уже при температуре  $450^\circ\text{C}$  он повысился до 11.6 %, однако дальнейшее повышение температуры привело к меньшему росту значения данного показателя. Доля пор в обработанном при  $500^\circ\text{C}$  полукоксе составила 13,5 %, а увеличение температуры полукоксования еще на  $50^\circ\text{C}$  привело повышению коэффициента пористости на 0.8 % до 14,3 %.

Изменение в структуре пор образца угля не случайно, а полностью обусловлено преобразованием его фильтрационно-емкостной системы – ФЕС. В исходном образце в строении ФЕС принимают участие поры размером (эквивалентный диаметр -  $d_3$ ) до 250 мкм, при этом 54 % таких пор имеют эквивалентный диаметр  $d_3$  менее 10 мкм и обладают, в основном, шелевидно-дисковидной формой и небольшой долей порядка 10 % полостей сверхкапиллярного размера с  $d_3$  более 0.1 мкм. Термическая обработка приводит к небольшому снижению количества мелких пор размером менее 10 мкм, при этом значительно увеличивается число пор размером 10-50 мкм. Анализируя распределение пор термообработанных углей по размеру, представленное на рисунке 13, можно заметить, что при повышении температуры полукоксования количество таких пор растет до 7,6 % для  $450^\circ\text{C}$ , а затем до 8,18 % для  $500^\circ\text{C}$ .



После этого следует резкое уменьшение доли таких пор у образца полукокса, полученного при 550 °С, при этом значительно увеличивается количество пор сверхкапиллярного размера. Такие изменения в структуре порового пространства можно объяснить объединением растущих пор с образованием полостей большего размера. Отметим, что данные наблюдения полностью согласуются с механизмом увеличения количества пор при полукоксовании угля, предложенным в работе [24].

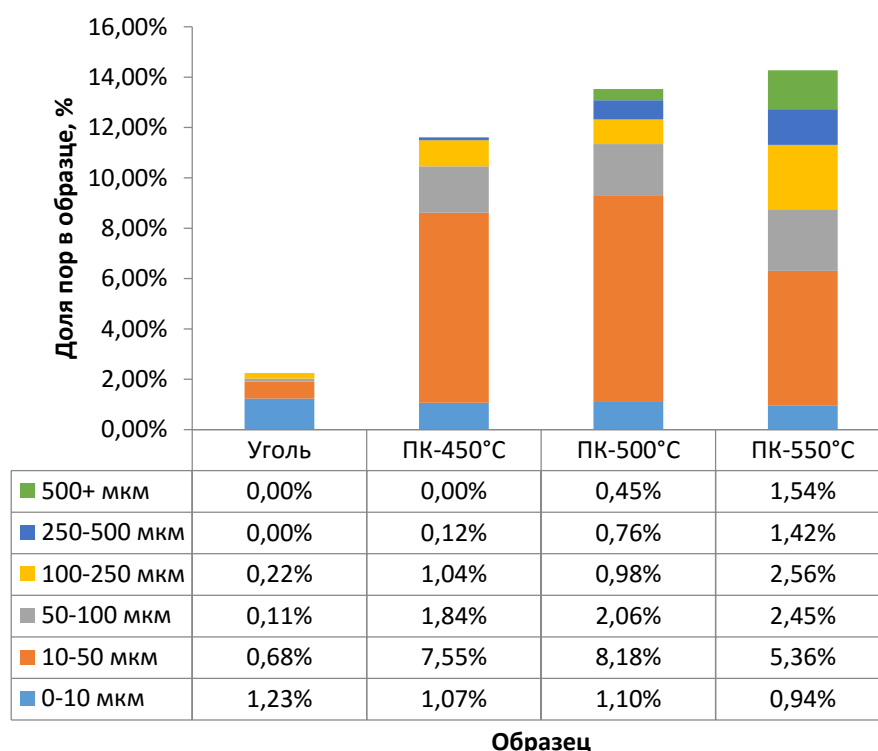


Рисунок 13 – Распределение пор по размерам

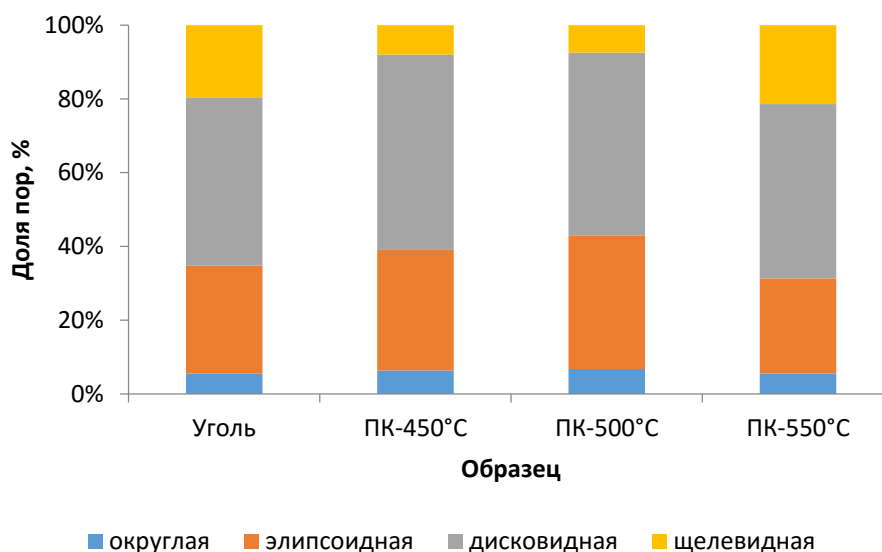


Рисунок 14 – Распределение пор по форме

Помимо размера пор изменяется и их форма ( $K_f$  - коэффициент формы пор, равен отношению минимального к максимальному диаметру поры). Так, если в емкости исходного образца угля на долю изометричных ( $K_f$  до 0.8) и эллипсовидных ( $K_f = 0.8 \div 0.5$ ) фито-пор приходится 34.8 %, то в образцах, нагретых до температур 450 и 500 °С их доля повышается и составляет, соответственно 39 и 43 %, а в образце полукокса-550 она снижается до 31,3 %. Последнее обусловлено развитием в образцах полостей щелевидно-дисковидной формы ( $K_f$  менее 0.5), формирующих в них трещины волнистой и изогнутой, а в образце полукокс-550 и ячеистой морфологии. Распределение пор по форме представлено на рисунке 14.

Также термическое воздействие на уголь оказало свое влияние и на поверхность формирующихся пор и полостей. Так, если поры и полости в исходном образце обладали относительно низкой удельной поверхностью –  $S_{уд} = 19.7$  1/мм (удельную поверхность определяли как отношение площади поры ( $мм^2$ ) к ее объему ( $мм^3$ ), единица измерения - 1/мм.), то в образцах после термического воздействия данный показатель повысился до 79.5 1/мм. При этом сначала наблюдалось увеличение удельной поверхности у полукокса, полученного при 450 °С, а затем некоторое уменьшение при температуре обработки 500 °С, после чего площадь поверхности пор снова возросла. Такие же наблюдения были зафиксированы в работе [22] при изучении влияния параметров полукоксования на структуру длиннопламенных углей Китая.

Описанные изменения органической и минеральной части и количества пор приведены в свод в обобщающий график изменения компонентов угля при полукоксовании, изображенный на рисунке 15, а также приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Сопоставление структуры исходного угля и полукоксов

Показатель		Исследуемый образец			
		исходный уголь	полукокс, 450 °С	полукокс, 500 °С	полукокс, 550 °С
Состав, % об	Органические вещества	73,6	62,6	59,2	59,2
	Минеральные компоненты	24,2	25,8	27,2	26,5
Плотность пор* $P_{пл}$ , шт/мм <sup>3</sup>		1314	692	692	564
Коэффициент пористости $K_p$ , %		2,2	11,6	13,6	14,3
Доля пор определенного размера, %	0 – 10 мкм	54,72	9,19	8,13	6,61
	10 – 50 мкм	30,26	65,00	60,48	37,58
	50 – 100 мкм	5,04	15,88	15,23	17,15
	100 – 250 мкм	9,98	8,93	7,23	17,92
	250 – 500 мкм	-	1,00	5,63	9,94
	более 500 мкм	-	-	3,30	10,80
Медианный размер пор $Md_p$ , мкм		9,5	27,0	31,0	61,3
Доля пор определенной формы, %	Округлая ( $K_\phi=1-0,8$ )	5,51	6,40	6,77	5,57
	Эллипсоидная ( $K_\phi=0,8-0,5$ )	29,31	32,65	36,24	25,75
	Дисковидная ( $K_\phi=0,5-0,2$ )	45,59	52,95	49,5	47,27
	Щелевидная ( $K_\phi=0-0,2$ )	19,59	8,00	7,49	21,41
Удельная поверхность пор $S_{уд}$ , 1/мм		19,7	67,9	39,9	79,5

\* Количество пор на единицу объема

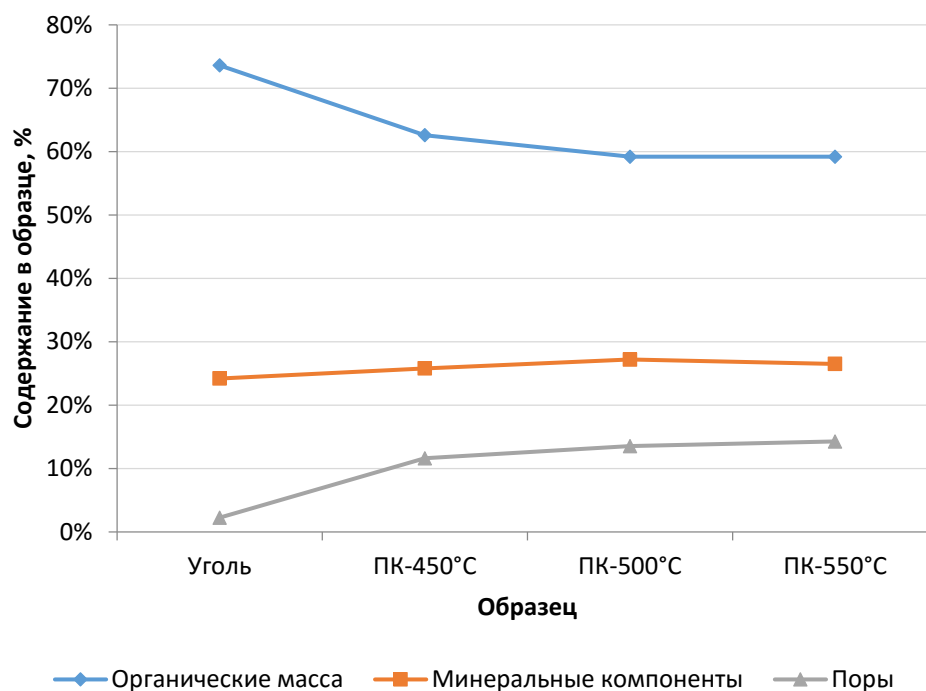


Рисунок 15 – Изменение структуры угля в процессе полукоксования

Таким образом, экспериментально установлено, что под воздействием температур в диапазоне 450-550 °С протекает радикальное изменение фильтрационно-емкостной системы – исходная трещинная структура преобразуется в трещинно-поровую с увеличением количества и размеров фито-пор, полостей и трещин. Также был выявлен характер изменения содержания органической и минеральной частей угля в результате термической обработки. Основная убыль органической массы происходит за счет выхода из угля и преобразований наиболее легких компонентов. Изменения в составе минеральной части более комплексные и происходят за счет воздействий температур на каолинит, карбонаты, пирит, а также благодаря образованию органо-минеральных компонентов.

#### 4 Выводы по работе

По результатам исследования процессов полукоксования и структуры полученных полукоксов можно сделать следующие выводы:

- Интервал температур 500-550 °С оптимален для проведения полукоксования каменного угля марки Д Караканского месторождения, так как на него приходится максимумы интенсивности деструктивных процессов и экзотермического эффекта.

- Пиролиз привел к значительному изменению структуры пор. В исследуемых образцах возникли поверхностные и внутренние полости и трещины.

- Наибольший коэффициент пористости обнаружился у полукокса, полученного при 550 °С, однако в интервале температур обработки угля 500-550 °С произошло резкое уменьшение мелких пор за счет образования больших полостей более 100 мкм. Также при 500 °С отмечено снижение удельной поверхности, а наибольшее значение данного параметра было достигнуто у полукокса 550 °С.

- Полукоксование привело к снижению доли аморфной составляющей угля более чем на 14 %, наиболее подверженными температурному воздействию оказались более легкие органические компоненты.

- Пиролиз угля привел к возникновению некоторой графитизации, что отмечается появлением соответствующих пиков на рентгеновской дифрактограмме.

- Минеральная часть угля была представлена в основном каолинитом, причем под действием температуры его кристаллическая структура разрушалась с образованием криптокристаллического кварца, который затем превращался в аморфный кремнезем.

Термическая обработка исследуемого угля привела к изменениям, которые позволяют рассматривать полученный полукокс как восстановитель для использования в металлургических процессах, в качестве адсорбента,

углеродного материала специального назначения. Необходимы дальнейшие исследования на предмет возможности использования полученных полукоксов угля марки Д Караканского месторождения в данных направлениях. Также, несмотря на появление некоторого количества графита в структуре полукоксов, их высшая теплота сгорания увеличилась по сравнению с исходным углем. Это делает полученный полукокс более ценным сырьем для применения в энергетике.

Раскрытие частиц негорючей минеральной фракции по границам соприкосновения с углеродной частью за счет различия в физико-химических свойствах при термическом воздействии, а также деструкция зольной части оцениваются как благоприятные факторы. Они способствуют снижению механической прочности получаемых полукоксов по сравнению с исходным углем. Такие изменения открывают возможность применения полукоксования в качестве подготовительного этапа перед обогащением угля «сухими» методами за счет снижения энергетических затрат на дробление.

## Список использованных источников

- 1 Скляр, М.Г. Исследование кинетики термического разложения углей / М.Г. Скляр, В.И. Шустиков, И.В. Вирозуб // Химия твердого топлива, 1968. № 3. С. 22-32.
- 2 Wei, X. Upgrading of Yi'an gas coal by low temperature pyrolysis under different atmospheres / Wei X. [и др.] // Min. Sci. Technol. 2011. Т. 21. № 3. С. 401–405.
- 3 Wang, J. Study on the structure and pyrolysis characteristics of Chinese western coals / J. Wang [и др.] // Fuel Process. Technol. 2010. Т. 91. № 4. С. 430–433.
- 4 Sun, Q. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis / Q. Sun [и др.] // Fuel. 2003. Т. 82. № 6. С. 669–676.
- 5 Öztaş, N.A. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter / N.A. Öztaş, Y. Yürüm // Fuel. 2000. Т. 79. № 10. С. 1221–1227.
- 6 Matsuoka, K. The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure / K. Matsuoka [и др.] // Fuel. 2005. Т. 84. № 1. С. 63–69.
- 7 Ступин, А.Б. Влияние соединений переходных металлов на процесс получения активированного угля / А.Б. Ступин, К.И. Манько // Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки. 2008. №2. С. 299-301.
- 8 Jayaraman, K. High ash coal pyrolysis at different heating rates to analyze its char structure, kinetics and evolved species / K. Jayaraman, I. Gokalp, S. Bostyn // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. Т. 113. С. 426–433.
- 9 Бутузова, Л.Ф. Различие механизма процессов пиролиза спекающихся и неспекающихся углей / Л. Ф. Бутузова [и др.] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: "Хімія і хімічна технологія". 2009. №144. С. 109-115.
- 10 Meng, H. Thermal behavior and the evolution of char structure during co-pyrolysis of platanus wood blends with different rank coals from northern China/ H. Meng [и др.] // Fuel. 2015. Т. 158. С. 602–611.

- 11 Aboyade, A.O. Thermogravimetric study of the pyrolysis characteristics and kinetics of coal blends with corn and sugarcane residues / A.O. Aboyade [и др.] // *Fuel Process. Technol.* 2013. Т. 106. С. 310–320.
- 12 Park, D.K. Co-pyrolysis characteristics of sawdust and coal blend in TGA and a fixed bed reactor / D.K. Park [и др.] // *Bioresour. Technol.* 2010. Т. 101. № 15. С. 6151–6156.
- 13 Song, Y. Co-pyrolysis of pine sawdust and lignite in a thermogravimetric analyzer and a fixed-bed reactor / Y. Song, A. Tahmasebi, J. Yu // *Bioresour. Technol.* 2014. Т. 174. С. 204–211.
- 14 Ulloa, C.A. Thermogravimetric study of interactions in the pyrolysis of blends of coal with radiata pine sawdust / C.A. Ulloa, A.L. Gordon, X.A. Garcia // *Fuel Process. Technol.* 2009. Т. 90. № 4. С. 583–590.
- 15 Герасимов, А. М. Термохимическая переработка различного углеродсодержащего сырья в смесях с горючими сланцами / А. М. Герасимов [и др.] // *Кокс и химия*, 2012. №5 С. 31-36.
- 16 Бажин, В. Ю. Воздействие на структуру и свойства углей при экстремальной термообработке / В. Ю. Бажин [и др.] // *МНИЖ*. 2015. №7-1 (38) С. 13-15.
- 17 Li, X. FT-Raman spectroscopic study of the evolution of char structure during the pyrolysis of a Victorian brown coal / X. Li, J. I. Hayashi, C.Z. Li // *Fuel*. 2006. Т. 85. № 12-13. С. 1700–1707.
- 18 Shenqi, X. Effects of alkaline metal on coal gasification at pyrolysis and gasification phases / X. Shenqi [и др.] // *Fuel*. 2011. Т. 90. № 5. С. 1723–1730.
- 19 Simons, G.A. The Structure of Coal Char: Part II.— Pore Combination / G.A. Simons // *Combust. Sci. Technol.* 1979. Т. 19. № 5-6. С. 227–235.
- 20 Feng, B. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity / B. Feng, S.K. Bhatia, J.C. Barry // *Carbon* N. Y. 2002. Т. 40. № 4. С. 481–496.



- 21 Hays, D. Pore structure development during coal carbonization. 1. Behaviour of single coals / D. Hays, J.W. Patrick, A. Walker // Fuel. 1976. Т. 55. № 4. С. 297–302.
- 22 Zhou, G. Effects of process parameters on pore structure of semi-coke prepared by solid heat carrier with dry distillation / G. Zhou [и др.] // Int. J. Min. Sci. Technol. 2013. Т. 23. № 3. С. 423–427.
- 23 Bai, J. Influences of mineral matter on high temperature gasification of coal char / J. Bai [и др.] // J. Fuel Chem. Technol. 2009. Т. 37. № 2. С. 134–138.
- 24 Simons, G.A. The role of pore structure in coal pyrolysis and gasification / G.A. Simons // Prog. Energy Combust. Sci. 1983. Т. 9. № 4. С. 269–290.
- 25 Балмасов, Н.Н. Минерально-сырьевая база угольной промышленности России: в 2 т. Т. 1. Состояние, динамика, развитие / Н.Н. Балмасов [и др.] ; под ред. А.Е. Евтушенко, Ю.Н. Малышева. - М.: Изд-во МГГУ, 1999. - 648 с.
- 26 Страхов, В. М. Буроугольный полукокс. Возможности его использования как топлива в агломерации железных руд / В. М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. 2007. № 8. С. 20-26.
- 27 Мизин, В.Г. Углеродистые восстановители для ферросплавов / В.Г. Мизин, Е.В. Серов - М.: Металлургия, 1976. - 272 с.
- 28 Страхов, В.М. Научные и производственные аспекты получения специальных видов кокса и полукокса для электротермических производств / В.М. Страхов // Кокс и химия. - 2008. № 9. С. 44-49.
- 29 Страхов, В.М. Технология производства кокса из углей Шубаркольского разреза. Оценка его качества как углеродистого восстановителя для выплавки ферросплавов / В.М. Страхов [и др.] // Кокс и химия. 2004. № 10. С. 16 -20.
- 30 Глезин, И. Л. Полукоксование длиннопламенных углей Шубаркольского месторождения в газогенераторах / И.Л. Глезин, А.Г. Шампаров, В.М. Страхов // Кокс и химия. 2009. № 8. С. 25-29.

- 31 Школлер, М.Б. БПК - модификатор свойств кокса и угольных смесей / М.Б. Школлер // Кокс и химия. 2007. № 12. С. 18-24.
- 32 Страхов, В.М. Технология производства и качество полукокса из вертикальных печей типа SJ Китая / В.М. Страхов, И.В. Суровцева, А.В. Дьяченко, В.М. Меньшенин // Кокс и химия. 2007. № 5. С. 17 - 24.
- 33 Святков, Б.А. Получение полукокса из длиннопламенного угля во вращающейся печи / Б. А. Святков, В. М. Страхов, И. В. Суровцева // Кокс и химия. 2012. № 6. С. 26-31
- 34 Исламов, С.Р. Энергоэффективное использование бурых углей на основе концепции «ТЕРМОКОКС»: автореф. дис. д-ра. техн. наук. : 05.14.04 / С.Р. Исламов. Красноярск, 2010. - 37 с.
- 35 Исламов, С.Р. Глубокая переработка угля: введение в проблему выбора технологии / С.Р. Исламов, С.Г. Степанов // Уголь. 2007. № 10. С. 55-58.
- 36 Исламов, С.Р. Экономический кризис как побуждение к глубокой переработке угля / С.Р. Исламов // Уголь. 2013. № 2. С. 46-48.
- 37 Исламов, С.Р. Переработка низкосортных углей в высококалорийное топливо / С.Р. Исламов // Уголь. 2012. №3. С. 64-66.
- 38 Романов, С.М. Перспективы развития добычи, переработки и использования бурых углей в России // Уголь. 2009. № 1. С. 15-17.
- 39 Королева, А. Пароль – КАТЭК. В День шахтера свое 35-летие отмечает Березовский разрез в Красноярском крае / А. Королева // Уголь. 2010. № 8. С. 36.
- 40 Лалетин, Н. И. ОАО «СУЭК-Красноярск» – 2011 год: стабильность и развитие / Н. И. Лалетин // Уголь. 2012. № 3. С. 15-18.
- 41 Федоров, А.В. ОАО «СУЭК-Красноярск»: результаты 2010 года и задачи на 2011 год / А.В. Федоров, В.Ю. Иншаков // Уголь. 2011. № 3. С. 18-20.
- 42 Федоров, А.В. СУЭК-Красноярск: итоги, проблемы, перспективы / А.В. Федоров // Уголь. 2009. №5. С. 48-51.
- 43 Лалетин, Н. И. ОАО «СУЭК-Красноярск» - 2011 год: стабильность и развитие / Н.И. Лалетин // Уголь. 2012. № 3. С. 15-18.

- 44 Филиал ОАО «СУЭК-Красноярск» «Разрез Березовский-1». Мы - за прозрачные, честные отношения // Уголь. 2012. №4. С. 10-11.
- 45 Исламов, С.Р. О новой концепции использования угля / С.Р. Исламов // Уголь. 2007. № 5. С. 67-69.
- 46 Гринько, Н.К. Использование чистых угольных технологий в России / Н.К. Гринько // Уголь. 2006. № 1. С. 6-8.
- 47 Исламов, С.Р. Переработка бурого угля по схеме энерготехнологического кластера / С.Р. Исламов // Уголь. 2009. № 3. С. 65 - 67.
- 48 Федоров, А.В. ОАО «СУЭК-Красноярск»: миллионы тонн «черного золота» // Уголь. - 2013. № 8. С. 12-14.
- 49 Мухин, В.М. Активные угли, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители, химические поглотители : каталог / В.В. Чебыкин, Н.П. Васильев, В.И. Гордиенко, А.О. Шевченко. - Черкассы : Изд-во Черкасский НИИТЭ хим. 1996. - 124с.
- 50 Костомарова, М.А. Получение углеродных адсорбентов из ископаемых углей / М.А. Костомарова // Химия твердого топлива. 2005. №2. С. 5-17.
- 51 Передерий, М.А. Углеродные сорбенты из ископаемых углей: состояние проблемы и перспективы развития // Химия твердого топлива, 2005. №1. С. 76-89.
- 52 Жилина, М.В. Процесс карбонизации при получении активированного угля: сырьевая база, влияющие факторы (Обзор) / М. В. Жилина, П. В. Карножицкий // УглеХимический журнал. 2011. № 5-6. С. 50-55.
- 53 Самаров, А.В. Получение высокопористых углеродных материалов (сорбентов) из углей, коксов и индивидуальных органических соединений для адсорбционного хранения метана / А.В. Самаров [и др.] // Кокс и химия. 2012. № 9 С. 29-35
- 54 Бин, Сюй Удаление с помощью полукокса шестивалентного хрома и опасных микроэлементов из водного конденсата при подземной газификации угля / Сюй Бин [и др.] // Кокс и химия. 2015. №5. С. 34-43

55 Головин, К.С. Переработка углей - стратегическое направление повышения качества и расширения сфер их использования / К.С. Головин, С.С. Крапчин // Уголь. 2006. № 6. С. 64-67.

56 Сыроежко, А.М. Твердые горючие ископаемые / А.М. Сыроежко // Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1 / СПб., АНО НПО «Профессионал», 2002. Разд. 9. С.409-502.

57 Ким, В. А. Получение комплексных углеродистых восстановителей из высокозольных углей / В. А. Ким [и др.] // кокс и химия. 2015. №5. С. 19-22.

58 Дорофеев, Д. В. Разработка нового неформованного теплоизоляционного материала на основе полукокса бурых глей для футеровки алюминиевых электролизеров / Д. В. Дорофеев, А. В. Сорокин, Д. О. Павлов // Молодежь и наука: сборник материалов IX Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием, посвященной 385-летию со дня основания г. Красноярска [Электронный ресурс]. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т, 2013. — Режим доступа: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2013/section006.html>. – 02.06.2016.

59 Wei, J. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells / J. Wei, P. Liang, X. Huang // Bioresour. Technol. 2011. Т. 102. № 20. С. 9335–9344.

60 Горнопромышленные ведомости. Еженедельный бюллетень [Электронный ресурс]. М. 2012. №8. – Режим доступа свободный. <https://www.kpmg.com/RU/ru/IssuesAndInsights/ArticlesPublications/Documents/Gornopromishlennye-Vedomosti-1.pdf>. – 02.06.2016.

61 Паспорт Программы развития угольной промышленности на период до 2030 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный. [http://www.rosugol.ru/upload/pdf/Programma\\_21\\_06\\_2014.pdf](http://www.rosugol.ru/upload/pdf/Programma_21_06_2014.pdf). – 02.06.2016.

62 Бизнес-риски в горнодобывающей и металлургической областях: исследование за 2015-2016 годы. Время действовать [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный. [http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Business\\_risks\\_facing\\_mining\\_and\\_me](http://www.ey.com/Publication/vwLUAssets/Business_risks_facing_mining_and_me)

tals\_2015-16\_%E2%80%93\_Russian\_version/\$FILE/ey-business-risks-report-russian.pdf. – 02.06.2016

63 Mine. A confidence crisis. Review of global trends in the mining industry – 2013 [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный.

<http://www.pwc.com/gx/en/mining/publications/assets/pwc-mine-a-confidence-crisis.pdf>. – 02.06.2016.

64 Информационный бюллетень по сырьевым товарам: энергетический уголь [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный.

<https://www.kpmg.com/RU/ru/IssuesAndInsights/ArticlesPublications/Documents/QCIB-Thermal-Coal.pdf>. – 02.06.2016

65 Горнодобывающая промышленность 2015 г. Победить любой ценой [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный. <https://www.pwc.ru/ru/mining-and-metals/publications/assets/mine-2015-gloves-off.pdf>. – 02.06.2016

66 Серёдкина, И. М. Мировой рынок угля: перспективы развития, место Кузбасса / И. М. Серёдкина // Современные тенденции в экономике и управлении: новый взгляд. 2011. №12-1. С.183-192.

67 Грицко, Г. И. Перспективы развития угольной промышленности в Сибири / Г. И. Грицко, Б. Г. Санеев, А. Д. Соколов // Интерэкспо Гео-Сибирь. 2006. № С.234-245.

68 Школлер, М.Б. Современные энерготехнологические процессы глубокой переработки твердых топлив / М. Б. Школлер, С.Н. Дьяков, С. П. Субботин. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2012. 287 с.

69 Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых / А. Н. Чистяков [и др.]. СПб.: Синтез, 1996. 362 с.