

**ПРОГНОЗ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ  
ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ ПО ДАННЫМ  
ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА ИСХОДНЫХ  
УГЛЕЙ**

© 2011 Мужина Н.В., Жадан С.П.,  
Черноусова Е.П. (КХП ПАО «АМКР»),  
Дроздник И.Д., к.т.н.,  
Мирошниченко Д.В., к.т.н.,  
Головки М.Б. (УХИН),  
Десна Н.А. (КМФ НМетАУ)

*В рамках выполненных исследований установлено, что окисление угля приводит к снижению содержания в нем углерода и водорода при одновременном увеличении содержания кислорода. Разработанные математические уравнения позволяют прогнозировать выход химических продуктов коксования по данным элементного состава с точностью, превышающей аналогичный прогноз по величине выхода летучих веществ.*

*During the conducted researches it is established that coal oxidation leads to the decrease of carbon and hydrogen content in it with the simultaneous increase of oxygen content. The developed mathematical equations allow to predict the coking chemicals yield according to element composition with an accuracy exceeding the similar forecast on the amount of volatile materials yield.*

Ключевые слова: уголь, окисленность, выход химических продуктов коксования.

.....  
Данные элементного состава давно используются для характеристики технологической ценности, природы, степени зрелости каменных углей и представления о молекулярной структуре их органических веществ.

В работе [1] указывается, что в последнее время появляется все больше математических моделей, описывающих свойства каменных углей на основе элементного анализа. Так, предложены математические модели для расчета теплоты сгорания каменных углей России [2], теплоты образования каменных углей и антрацитов Кузбасса [3], показателя отражения витринита углей России и Казахстана [4]. Ряд подобных математических зависимостей приведен в работе [5].

Учитывая изложенное, представляется целесообразным оценить возможность прогноза выхода основных химических продуктов коксования по данным элементного анализа исходных углей.

Для выполнения данного исследования были отобраны 13 проб угольных концентратов, входящих в сырьевую базу КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», представленные шестью пробами марки «Ж» и семью пробами марки «К».

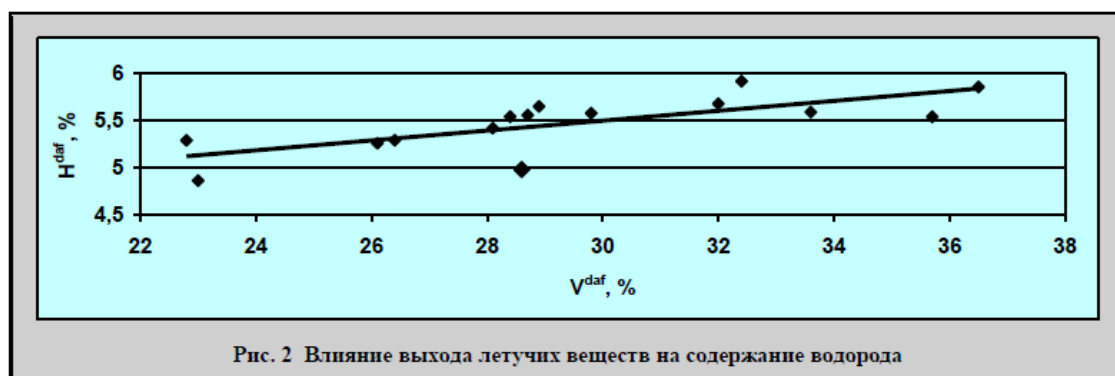
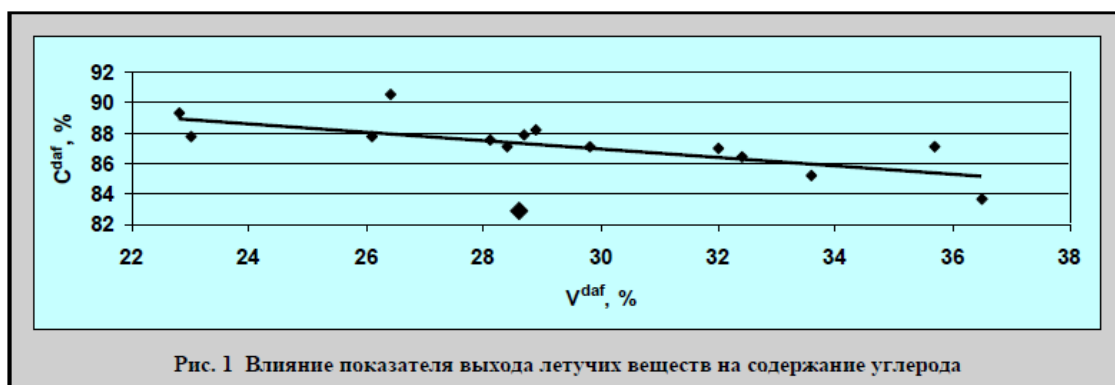
Отобранные пробы исследованы методами технического и элементного анализов (табл. 1, 2). Анализируя данные табл. 1, можно констатировать, что значения

аналитической влажности изменялись от 1,0 до 2,7 %, зольности – от 6,3 до 12,0 %, содержания общей серы – от 0,50 до 2,87 %, выхода летучих веществ – от 22,8 до 36,5 %.

Элементный состав исследованных проб менялся в следующих пределах: содержание углерода – от 82,88 до 89,37 %, водорода – от 4,86 до 5,92 %, азота – от 0,09 до 2,63 %, серы – от 0,50 до 2,87 %, кислорода – от 2,19 до 9,05 %.

Данные элементного состава исследованных угольных проб подтвердили известное положение, что с повышением степени метаморфизма (выраженного снижением выхода летучих веществ) происходит увеличение содержания углерода, а также уменьшение содержания водорода и кислорода. Содержание азота и серы практически не изменяется.

Графические зависимости изменения содержания отдельных элементов в зависимости от показателя выхода летучих веществ, характеризующего стадию метаморфизма угля, показаны на рис. 1-3.



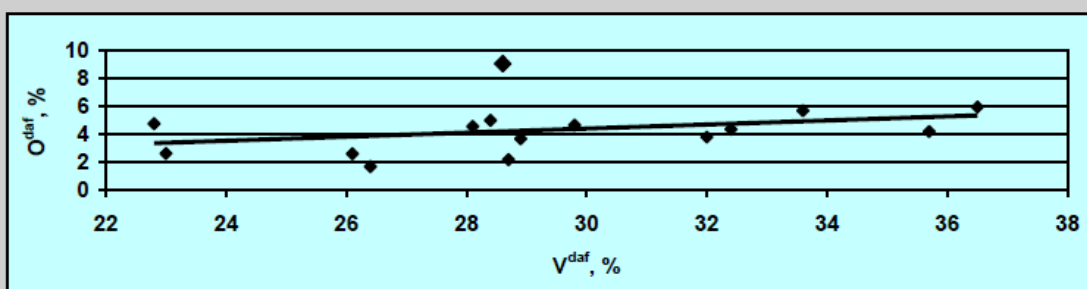


Рис. 3 Влияние выхода летучих веществ на содержание кислорода

Необходимо отметить, что при общей корреляции содержания элементов с изменением стадии метаморфизма, характеризующейся выходом летучих веществ, имеется точка, нехарактерная для общей зависимости.

При более детальном анализе данной пробы заметно несколько завышенное значение аналитической влажности (2,7 %), что может свидетельствовать о ее окисленности [6].

Таблица 1

Технологические свойства угольных концентратов КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

№	Происхождение пробы угля	Марка по удостоверению	Технический анализ, %			
			W <sup>ra</sup>	A <sup>d</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>
1	ЦОФ «Краснолиманская», Украина	Ж	1,9	9,3	2,73	36,5
2	ЦОФ «Печорская», Россия	Ж	1,8	8,3	0,60	32,4
3	Компания «Технология», Украина	Ж	1,6	7,8	1,70	33,6
4	ЦОФ «Киевская», Украина	Ж	1,2	8,2	1,79	32,0
5	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	1,3	7,4	0,87	28,9
6	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	1,4	7,3	0,87	28,1
7	ЦОФ «Узловская», Украина	К	1,4	8,9	1,00	29,8
8	Компания «Инкомтрейд», Украина	К	1,8	6,3	1,24	28,4
9	ЦОФ «Чумаковская», Украина	К	1,0	7,4	2,53	28,7
10	ЦОФ «Северная», Россия	К	1,2	9,2	0,50	22,8
11	Компания «Технология», Украина	К	2,7	12,0	1,39	28,6
12	Integrity MV blend, США	К	1,1	9,2	2,71	26,1
13	ЦОФ «Пролетарская», Украина	К	1,9	8,6	2,87	23,0

Проведенное определение степени окисленности по упрощенному методу ИГД АН СССР – УХИНа [7] подтвердило, что данная проба окислена ( $\Delta t = 8^\circ\text{C}$ ). Это обусловило повышенное содержание кислорода (9,05 %) в данной пробе при общем снижении уровня углерода и водорода.

Исходя из литературных данных [8], повышенное содержание окисленных углей в шихте приводит к уменьшению выхода смолы, бензола, кокса, непредельных соединений и к росту выхода коксового газа.

В табл. 3 приведены данные по выходу кокса и химических продуктов коксования из исследованных проб углей, определенные в 20-г лабораторной печи [9].

Метод включает в себя нагревание испытуемого угля или угольной смеси до  $(890 \pm 10)^\circ\text{C}$  в пятисекционной печи коксования и пиролиз образующихся продуктов с последующим определением их выхода. Необходимо отметить, что выход кокса вследствие различной зольности исходных углей представлен в пересчете как на сухое, так и на сухое беззольное состояние.

Таблица 2

Элементный состав исследованных угольных концентратов КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

№	Происхождение пробы угля	Марка по удостоверению	Элементный состав, %				
			C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	N <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	O <sub>d</sub> <sup>daf</sup>
1	ЦОФ «Краснолиманская», Украина	Ж	83,69	5,86	1,78	2,73	5,94
2	ЦОФ «Печорская», Россия	Ж	86,50	5,92	2,63	0,60	4,35
3	Компания «Технология», Украина	Ж	85,23	5,59	1,79	1,70	5,69
4	ЦОФ «Киевская», Украина	Ж	87,05	5,68	1,69	1,79	3,79
5	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	88,23	5,65	1,57	0,87	3,68
6	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	87,60	5,42	1,56	0,87	4,55
7	ЦОФ «Узловская», Украина	К	87,12	5,58	1,64	1,00	4,66
8	Компания «Инкомтрейд», Украина	К	87,13	5,54	1,09	1,24	5,00
9	ЦОФ «Чумаковская», Украина	К	87,91	5,56	1,81	2,53	2,19
10	ЦОФ «Северная», Россия	К	89,37	5,29	0,09	0,50	4,75
11	Компания «Технология», Украина	К	82,88	4,98	1,70	1,39	9,05
12	Integrity MV blend, США	К	87,79	5,26	1,63	2,71	2,61
13	ЦОФ «Пролетарская», Украина	К	87,83	4,86	1,82	2,87	2,62

Таблица 3

Выход кокса и основных химических продуктов коксования из исследованных угольных концентратов КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

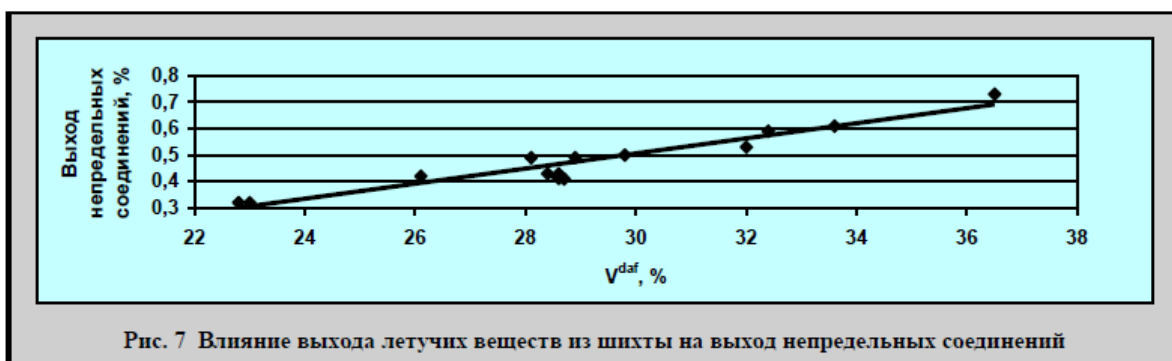
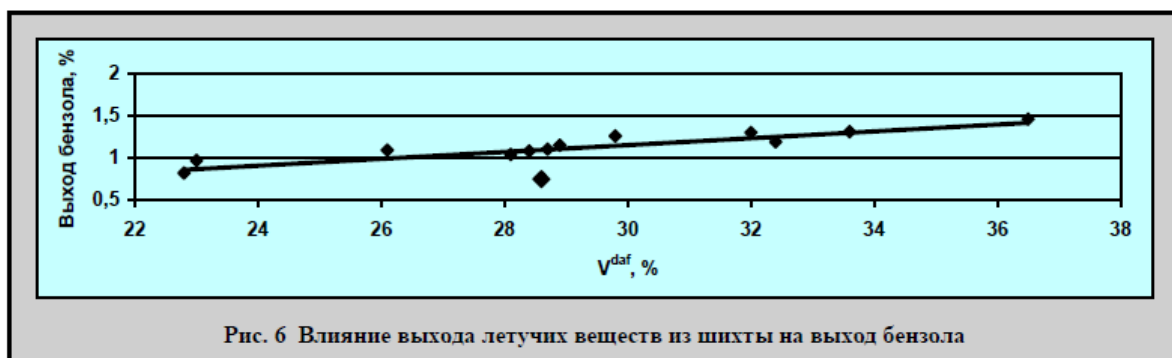
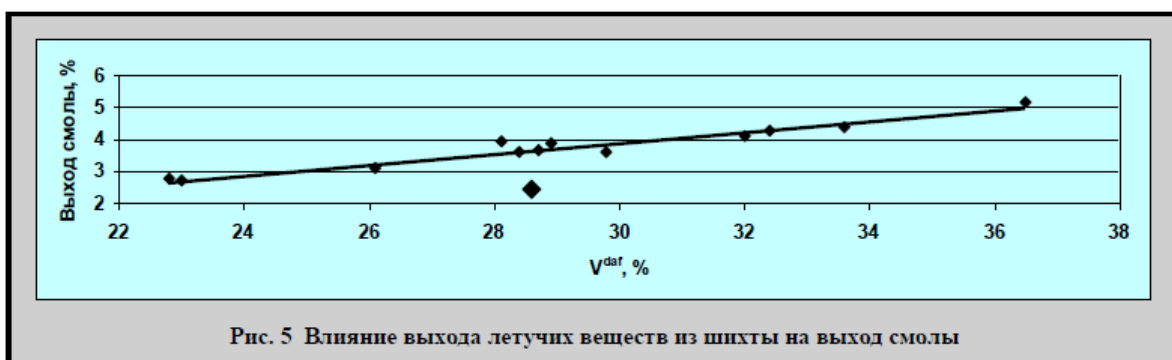
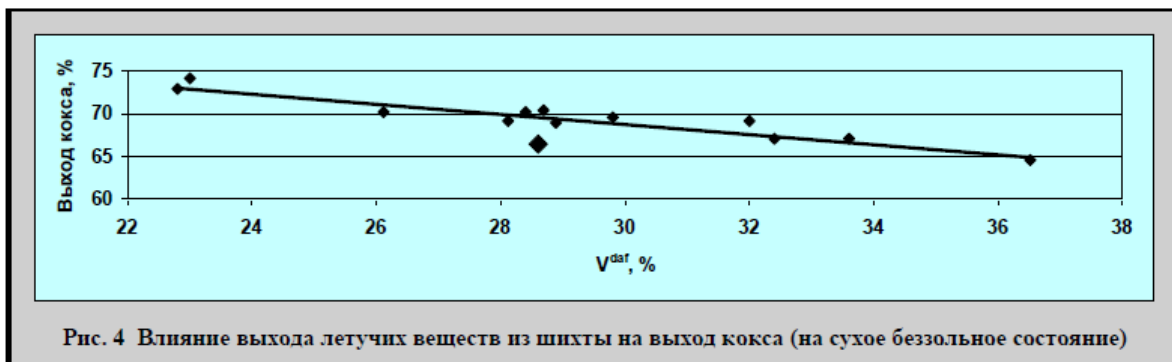
№	Происхождение пробы угля	Марка по удостоверению	Выход химических продуктов коксования, %									
			кокс <sup>d</sup>	кокс <sup>daf</sup>	смола	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	газ+ потери
1	ЦОФ «Краснолиманская», Украина	Ж	73,82	64,52	5,18	1,46	0,73	0,26	0,98	1,09	4,24	12,24
2	ЦОФ «Печорская», Россия	Ж	75,35	67,05	4,28	1,19	0,59	0,60	0,14	0,92	3,67	13,26
3	Компания «Технология», Украина	Ж	74,87	67,07	4,41	1,31	0,61	0,36	0,61	0,95	3,73	13,15
4	ЦОФ «Киевская», Украина	Ж	77,42	69,22	4,12	1,30	0,53	0,26	0,50	0,83	3,60	11,44
5	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	76,4	69,00	3,90	1,15	0,49	0,21	0,29	0,62	3,42	13,52
6	Mechel (Good Hope Max) Clear creek, США	Ж	76,48	69,18	3,97	1,04	0,49	0,22	0,23	0,61	3,37	13,59
7	ЦОФ «Узловская», Украина	К	78,49	69,59	3,62	1,26	0,50	0,31	0,32	0,75	3,49	11,26
8	Компания «Инкомтрейд», Украина	К	76,58	70,28	3,59	1,08	0,43	0,28	0,43	0,63	3,31	13,67
9	ЦОФ «Чумаковская», Украина	К	77,78	70,38	3,68	1,10	0,41	0,21	0,88	0,69	3,36	11,89
10	ЦОФ «Северная», Россия	К	82,21	73,01	2,79	0,82	0,32	0,18	0,13	0,41	2,73	10,41
11	Компания «Технология», Украина	К	78,41	66,41	2,42	0,74	0,42	0,26	0,41	1,21	4,28	11,85
12	Integrity MV blend, США	К	79,38	70,18	3,11	1,09	0,42	0,20	0,76	0,53	2,96	11,55
13	ЦОФ «Пролетарская», Украина	К	82,71	74,11	2,74	0,97	0,32	0,35	0,82	0,32	2,64	9,13

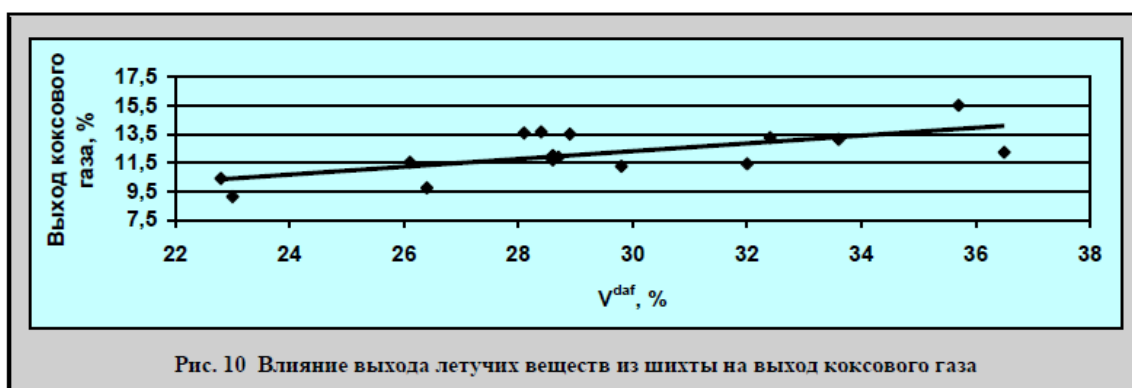
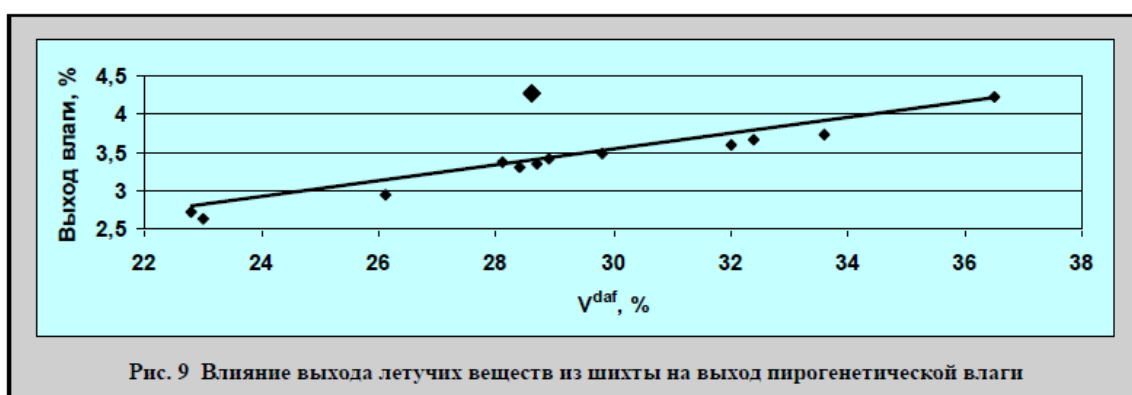
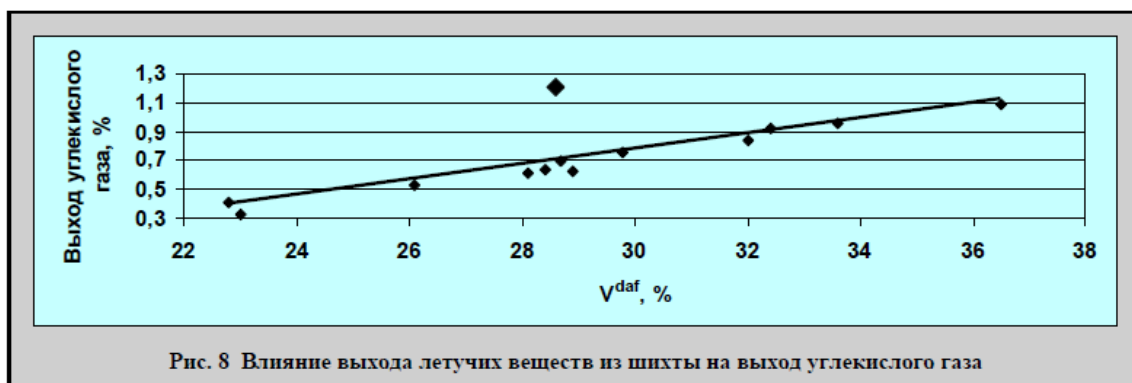
Данные табл. 3 свидетельствуют, что с повышением степени метаморфизма происходит рост выхода кокса с одновременным снижением выхода химических продуктов коксования (смола, бензола, непредельных соединений, углекислого газа, пирогенетической влаги и коксового газа).

На рис. 4-10 приведены зависимости влияния выхода летучих веществ из угля на выход основных химических продуктов коксования.

Графические зависимости, представленные на рис. 4-10, свидетельствуют, что по величине выхода летучих веществ из углей можно прогнозировать с достаточной точностью выход химических продуктов коксования.

Учитывая имеющуюся окисленную пробу угля, а также невозможность прогнозировать выход аммиака и сероводорода по величине выхода летучих веществ, в рамках настоящего исследования были разработаны математические уравнения, описывающие выход всех основных химических продуктов коксования по данным элементного состава исходных углей. Разработанные математические уравнения представлены в табл. 4. Кроме этого, в табл. 4 представлены (в скобках) значения коэффициента детерминации ( $R^2$ ) между выходом летучих веществ из углей и выходом из них кокса и химических продуктов коксования.





Данные табл. 4 свидетельствуют, что разработанные математические уравнения позволяют по данным элементного анализа углей прогнозировать выход химиче-

ских продуктов коксования с точностью, превышающей аналогичные уравнения, составленные на основе выхода летучих веществ.

Таблица 4

Разработанные математические уравнения

№ п/п	Математическое уравнение	Коэффициент детерминации*, R <sup>2</sup> , %	Стандартная ошибка, %
1	Кокс <sup>daf</sup> = 1,007C <sup>daf</sup> - 4,27H <sup>daf</sup> - 0,129O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 5,779	91,7 (78,2)	0,748
2	Смола = -0,193C <sup>daf</sup> + 2,019H <sup>daf</sup> - 0,146O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 10,02	85,0 (74,5)	0,286
3	Бензол = -0,072C <sup>daf</sup> + 0,436H <sup>daf</sup> - 0,075O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 5,328	79,5 (63,4)	0,084
4	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub> = -0,043C <sup>daf</sup> + 0,265H <sup>daf</sup> - 0,013O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 2,813	89,0 (92,4)	0,038
5	CO <sub>2</sub> = -0,104C <sup>daf</sup> + 0,284H <sup>daf</sup> + 0,027O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 8,05	92,6 (64,0)	0,071
6	H <sub>2</sub> O = -0,189C <sup>daf</sup> + 0,616H <sup>daf</sup> + 0,053O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> + 16,244	92,4 (68,2)	0,136
7	Газ = 0,126C <sup>daf</sup> + 2,875H <sup>daf</sup> + 0,323O <sub>d</sub> <sup>daf</sup> - 16,03	46,2 (44,0)	0,711
8	NH <sub>3</sub> = 0,076N <sup>daf</sup> + 0,13	44,1 (-)	0,057
9	H <sub>2</sub> S = -0,02S <sub>i</sub> <sup>d</sup> + 0,325	94,6 (-)	0,068

\* В скобках представлены коэффициенты детерминации между выходом летучих веществ и выходом соответствующего химического продукта коксования.



Рис.11 Установка по определению степени окисленности углей

В целом, по итогам данного исследования можно сделать следующие основные выводы:

1. В пределах компонентного состава угольной сырьевой базы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» разработаны математические уравнения, позволяющие по данному элементного состава исходных углей прогнозировать выход основных химических продуктов коксования с более высокой степенью точности, чем по показателю выхода летучих веществ.

2. Отмечено снижение содержания углерода и водорода при одновременном увеличении содержания кислорода в органической массе одного окисленного угля. Данное обстоятельство требует проведения дальнейших исследований при работе с коксующимися углями разной степени окисленности.

3. Учитывая наличие в сырьевой базе предприятия большое количество петрографически неоднородных импортных углей (Казахстан, Россия, США) необходимо продолжить изучение влияния не только элементного состава на выход химических продуктов коксования, но и петрографического состава, а также совместного влияния этих двух важных технологических характеристик угля.

#### Библиографический список

1. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Мирошниченко Д.В., Улановский М.Л. // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 3-7.
2. Гладун И.Г. Расчет теплоты сгорания каменных углей России / Гладун И.Г., Гагарин С.Г. // Химия твердого топлива. – 2001. – № 1. – С. 18-26.
3. Бычев Р.М. Теплоты образования углей / Бычев Р.М., Петрова Г.И., Бычев М.И. // Химия твердого топлива. – 2001. – № 5. – С. 35-42.
4. Косинский В.А. Модель зависимости между показателями отражения витринита и углехимическими параметрами / Косинский В.А., Панина Н.Н., Фоменко В.А. // Кокс и химия. – 2002. – № 1. – С. 10-13.
5. Еремин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / Ере-

мин И.В., Арцер А.С., Броновец Т.М. – Кемерово: Кемерово, 2000. – 399 с.

6. Десна Н.А. Использование окисленных углей при коксовании (обзор) / Десна Н.А., Мирошниченко Д.В. // Кокс и химия. – 2011. – № 5. – С. 2-9.

7. Скляр М.Г. Химия твердых горючих ископаемых. Лабораторный практикум / Скляр М.Г., Тюншунников Ю.Б. – Киев: Вища школа, 1985. – 247 с.

8. Горелов П.Н. Химические продукты коксования и состав коксового газа в зависимости от степени окисленности углей / Горелов П.Н., Котеленец М.С. // Кокс и химия. – 1985. – № 5. – С. 20-22.

9. ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования».

Рукопись поступила в редакцию 17.03.2011

