

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ В УГЛЯХ НА КАЧЕСТВО КОКСА

© А.А. Шульга<sup>1</sup>, О.В. Жарова<sup>2</sup>, Л.В. Репка<sup>3</sup>

ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ», 51901, г. Днепродзержинск, ул. Колеусовская, 1, Украина

Д.В. Мирошниченко<sup>4</sup>, Н.А. Десна<sup>5</sup>

Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИН)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина

<sup>1</sup> Шульга Александр Александрович, зам. главного инженера по технологии – начальник технического отдела, e-mail: a.shulga@dkhz.com.ua<sup>2</sup> Жарова Ольга Владимировна, нач. ЦЗЛ, e-mail: o.zharova@dkhz.com.ua,<sup>3</sup> Репка Лариса Владимировна, нач. исследовательской группы ЦЗЛ, e-mail: l.repka@dkhz.com.ua)<sup>4</sup> Мирошниченко Денис Викторович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. начальника угольного отдела, e-mail: yo@ukhin.org.ua<sup>5</sup> Десна Наталья Анатольевна, канд. техн. наук, старший научный сотрудник угольного отдела, e-mail: yo@ukhin.org.ua

*Подтверждено, что доля серы, переходящей в золу в украинских высокосернистых углях, не превышает 10 %, а в низкосернистых углях РФ, США, Австралии может достигать 40 %.*

*Установлено, что импортные малосернистые угли в основном характеризуются повышенным содержанием кальция, что обуславливает преобладающую долю термоустойчивых, переходящих в состав золы соединений серы.*

*Повышение доли импортных углей в сырьевой базе коксования наряду со снижением общей серы шихты может сопровождаться увеличением содержания серы в её золе.*

Ключевые слова: уголь, сера, зола, кокс.

\*\*\*\*\*

В работе [1] результатами анализа количественных соотношений элементов в золе исследованных углей Украины, РФ, США и Австралии установлено, что серу можно отнести к основным золообразующим элементам наряду с магнием, натрием и калием. Показано, что угли Украины характеризуются повышенным содержанием железа, главным образом в виде  $FeS_2$ , при ограниченном содержании кальция. Это обуславливает преобладающую долю горючей серы ( $S_C$ ) в общей сере углей. Установлено, что многие из ввозимых в Украину малосернистых углей для коксования характеризуются повышенным содержанием кальция, что обуславливает преобладающую долю термоустойчивых, переходящих в состав золы соединений серы ( $S^*_y$ ) в общей сере углей.

Сделано важное предположение, что большой и все возрастающий объем ввозимых в Украину малосернистых углей для коксования, в том числе углей с повышенным содержанием кальция, наряду со снижением  $S^*_d$  шихты и кокса может сопровождаться увеличением доли серы, переходящей в состав золы.

С учетом того, что работа [1] была опубликована в 2008 году, представляет интерес оценить полученные ранее зависимости на примере современной сырьевой базы ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ».

В табл. 1 отображено изменение долевого участия украинских и импортных углей в сырьевой базе заводов в 2010-2014 гг. [2].

Из приведенных данных видно, что долевое участие украинских углей в сырьевой базе коксования коксохимических предприятий Украины (в том числе и ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ») за последние 5 лет снизилось с 65,7 до 45,8 % или на 19,9 %; доля российских углей возросла с 24,3 до 33,0 % или на 8,7 %. В целом, долевое участие углей дальнего зарубежья (США, Австралия, Канада и др.) за рассматриваемый период возросло с 6,1 до 17,3 % или на 11,2 %.

В табл. 2 приведены показатели качества исследованных в ЦЗЛ ПАО «ЕВРАЗ Днепродзержинский КХЗ» углей, входящих в сырьевую базу предприятия. В частности, приведены показатели технического анализа (зольность  $A^d$  и содержание общей серы  $S_t^d$ ), содержание серы ( $S_A$ ) и кальция (Ca) в золе, содержание в угле того вида серы ( $S_{y}^*$ ), которая переходит в состав золы, процентная доля серы перешедшей из угля в золу ( $S_{y}^*/S_t^d$ ), а также показатели реакционной способности (CRI) и послереакционной прочности (CSR) кокса, полученного при индивидуальном коксовании исследованных углей в печи «Карботест». Кроме того, в табл. 2 приведены максимальные (max), минимальные (min) и средние (mean) значения показателей качества.

Анализ данных, приведенных в табл. 2 показывает, что зольность исследованных углей колебалась от 3,7 до 10,8 %; содержание общей серы – от 0,30 до 2,44 %; содержание серы в золе – от 0,13 до 2,04 %; содержание

кальция в золе – от 0,75 до 5,51 %, содержание серы, перешедшей в золу из угля – от 1,08 до 50,62 %; CRI – от 24,3 до 59,8 %; CSR – от 19,2 до 65,7 %, т.е. в очень широком диапазоне.

В табл. 3 приведены значения коэффициентов парной корреляции между полученными показателями качества углей, причем в числителе приведены значения для углей, характеризующихся содержанием  $S_t^d$  менее 1,0 %, а в знаменателе – для углей с  $S_t^d$  более 1,0 %. Данное разделение произошло на основании проведенных ранее исследований о влиянии содержания общей серы в углях на прогноз показателей CRI и CSR кокса [3].

Данные табл. 3 позволяют заключить, что содержание общей серы в углях оказывает значительное влияние на механизм частичного перехода ее компонентов в золу и на показатели CRI и CSR кокса, полученного при их индивидуальном коксовании.

Таблица 1

Динамика изменения долевого участия украинских и импортных углей в сырьевой базе заводов Украины в 2010-2014 гг.

Год	Украина	РФ	Казахстан	США+Австралия+Канада	Другие*
2010	65,7	25,2	3,0	5,8	0,3
2011	62,0	24,3	2,6	11,0	0,1
2012	52,3	30,3	3,3	13,2	0,9
2013	50,9	32,5	2,5	13,1	1,0
2014	45,8	33,0	3,9	16,4	0,9

Таблица 2

Показатели качества исследованных углей

Поставщик	Марка	Тех. анализ угля, %		Содержание компонентов в золе, %		$S_{y}^*$ , %	$S_{y}^* \times 100 / S_t^d$ , %	CRI, %	CSR, %
		$A^d$	$S_t^d$	$S_A$	Ca				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ООО «Промугольсервис», РФ, пр. 1	Г	9,1	0,55	0,38	2,76	0,03	6,29	44,5	31,3
ООО «Промугольсервис», РФ, пр. 2	Г	7,9	0,42	0,73	2,13	0,06	13,73	44,9	26,3
ООО «Промугольсервис», РФ, пр. 3	Г	7,9	0,46	0,73	2,13	0,06	12,54	48,2	30,0
ОФ «Дзержинская», РФ	Г	8,1	0,45	1,26	5,51	0,10	22,68	42,5	28,5
ОФ «Шолоховская», РФ, пр. 1	Г	8,1	0,51	0,89	2,00	0,07	14,14	44,0	28,6
ОФ «Шолоховская», РФ, пр. 2	Г	8,4	0,50	0,89	2,00	0,07	14,95	48,2	21,6
ОФ «Щедрухинская», РФ	Г	8,9	0,43	1,53	5,08	0,14	31,67	44,1	38,6
ЦОФ «Комсомольская», Украина, пр. 1	Г	8,7	1,36	1,27	2,51	0,07	3,50	44,0	28,5
ЦОФ «Комсомольская», Украина, пр. 2	Г	8,8	1,90	2,04	4,13	0,14	8,01	59,8	19,2
ЦОФ «Добропольская», Украина	Г	8,3	1,70	1,64	4,63	0,07	3,00	53,2	19,2
ОФ «Печорская», РФ	ГЖО	8,7	1,23	0,81	3,15	0,09	5,15	52,5	22,4
Goonyella, Австралия	Ж	8,1	0,55	0,13	1,00	0,01	1,91	24,3	65,7

\* Другие: Польша, Чехия, Колумбия, Индонезия, Иран, Абхазия

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wellmore, США	Ж	7,7	0,45	0,43	2,25	0,03	7,36	44,1	34,8
Carter Roag, США	Ж	9,7	0,60	0,44	2,00	0,04	7,11	44,5	32,8
ЦОФ «Первомайская», Украина	Ж	7,4	1,33	0,36	1,75	0,03	2,00	28,3	48,9
Интер-Инвест (ш. Мария Глубокая)	Ж	7,3	1,36	0,64	1,75	0,05	3,44	28,9	50,5
ЦОФ «Самсоновская», Украина	Ж	8,0	2,12	0,71	2,13	0,06	3,77	37,1	40,6
ЦОФ «Дуванская», Украина	Ж	9,0	1,63	0,58	1,88	0,06	2,68	38,0	35,1
ЦОФ «Киевская», Украина, пр. 1	Ж	8,6	1,48	0,52	1,75	0,05	3,20	38,1	36,4
ЦОФ «Киевская», Украина, пр. 2	Ж	7,9	1,57	0,41	1,13	0,04	3,02	39,3	34,2
ЦОФ «Калининская», Украина, пр. 1	Ж	7,0	2,12	1,06	2,38	0,02	1,08	43,6	30,7
ЦОФ «Калининская», Украина, пр. 2	Ж	6,7	2,07	0,58	1,75	0,09	4,11	46,5	35,4
ЦОФ «Селидовская», Украина	Ж	7,8	1,65	1,09	3,51	0,04	1,88	47,3	26,2
ЦОФ «Калининская», Украина, пр. 1	К	9,0	0,91	0,74	0,78	0,07	7,32	29,0	56,7
ЦОФ «Калининская», Украина, пр. 2	К	7,9	1,71	0,66	1,75	0,05	3,05	35,2	47,0
ЦОФ «Свято-Варваринская», Украина, пр. 1	К	7,5	0,80	0,42	0,75	0,03	3,94	27,6	57,08
ЦОФ «Свято-Варваринская», Украина, пр. 2	К	9,0	0,45	0,47	0,75	0,04	9,40	30,6	52,7
Австралийский уголь (hard)	К	7,2	0,47	1,07	3,13	0,08	16,39	31,5	63,4
АО УК «Северный Кузбасс», РФ	К	8,9	0,57	1,77	2,86	0,16	27,64	38,7	57,7
АО УК «Северный Кузбасс», РФ	К	9,3	0,54	1,63	3,38	0,15	28,07	41,8	48,0
ЦОФ «Нерюнгринская», РФ	К	10,3	0,35	1,72	5,07	0,18	50,62	49,1	29,6
ЦОФ «Колосниковская», Украина, пр. 1	К	9,7	1,58	0,60	1,50	0,05	3,05	35,7	43,6
ЦОФ «Колосниковская», Украина, пр. 2	К	10,8	1,46	0,51	1,50	0,06	2,92	36,4	41,7
ЦОФ «Чумаковская», Украина	К	9,6	2,17	0,93	1,75	0,11	8,12	45,7	33,8
ЦОФ «Узловская», Украина	К	8,9	2,04	0,67	2,00	0,06	3,68	36,0	46,7
ЦОФ «Самсоновская», Украина	К	7,4	2,44	0,99	2,01	0,07	5,73	53,2	33,3
ОФ «Сибирь», РФ	КО/КС/ОС	9,8	0,30	1,00	3,51	0,10	32,67	32,3	58,8
Бачатский угольный разрез, РФ	КО	8,6	0,32	1,28	3,68	0,11	34,40	34,7	54,7
р-з Красный Брод, РФ	КС	6,9	0,39	0,88	2,76	0,06	15,57	34,9	51,7
Rosahontas, США	ОС	9,5	0,75	0,43	1,38	0,04	5,45	33,2	50,4
Kepler Low Vol, США	ОС	5,8	0,75	0,89	3,33	0,05	6,88	29,8	60,6
Быстрянская РЭШ 1-2	Нет дан- ных	3,7	1,85	0,54	2,61	0,03	2,06	39,9	44,1
Mechel, США пр. 1	Нет дан- ных	6,9	0,98	0,16	1,25	0,01	1,13	36,2	43,3
Mechel, США пр. 2	Нет дан- ных	6,8	0,97	0,44	1,13	0,03	3,08	36,3	45,0
Max		10,8	2,44	2,04	5,51	0,18	50,62	59,8	65,7
Min		3,7	0,30	0,13	0,75	0,01	1,08	24,3	19,2
Mean		8,2	1,10	0,84	2,41	0,07	10,19	39,9	40,6

На рис. 1 для примера приведено графическое изображение зависимости влияния содержания кальция в золе на отношение  $S_y^* \times 100 / S_t^d$ .

Приведенные на рис. 1 графические зависимости показывают, что содержание общей серы в углях оказывает существенное влияние на ее поведение при сжигании и переходе в золу.

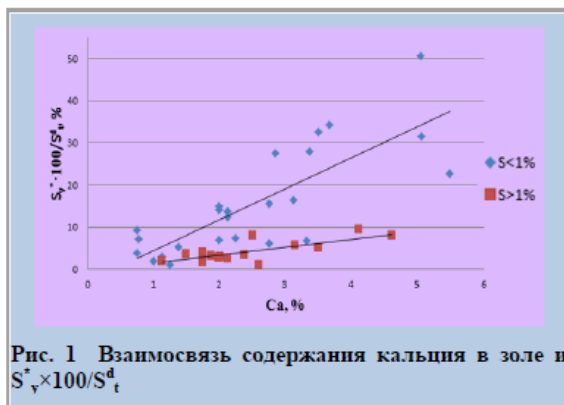


Рис. 1 Взаимосвязь содержания кальция в золе и  $S_y^* \times 100 / S_t^d$

В ЦЗЛ ПАО «ЕВРАЗ ДнепроДзержинский КХЗ» проведено специальное исследование влияния колеблемости показателей качества и химического состава золы одного поставщика на показатели реакционной

способности (CRI) и послереакционной прочности (CSR) кокса, полученного из этих углей. В табл. 4 приведены показатели качества семи проб углей «Чехия», их максимальные, средние и минимальные значения, а в табл. 5 – коэффициенты парной корреляции исследованных взаимосвязей.

Анализ значений коэффициентов парной корреляции показал наличие довольно тесной взаимосвязи между определенными показателями.

Графические кривые, представленные на рис. 2-5 показывают, что зависимости CRI и CSR от  $S_y^*$  носят линейный, а от  $S_A$  и  $S_t^d$  – квадратичный характер.

В целом, по итогам настоящих исследований можно отметить следующее.

1. Доля серы, переходящей в золу, в украинских высокосернистых углях не превышает 10 %, а в низкосернистых углях России, США, Австралии может достигать 40 %.

2. Импортные малосернистые угли в основном характеризуются повышенным содержанием кальция, что обуславливает преобладающую долю термоустойчивых, переходящих в состав золы соединений серы.

3. Повышение доли импортных углей в сырьевой базе коксования наряду со снижением общей серы шихты может сопровождаться увеличением содержания серы в её золе.

Таблица 3

Коэффициенты корреляции исследуемых взаимосвязей\*

Показатели	$S_t^d$	$S_A$	Ca	$S_y^*$	$S_y^* \times 100 / S_t^d$	CRI	CSR
$S_t^d$	-	$\frac{-0,48}{0,22}$	$\frac{-0,59}{0,01}$	$\frac{-0,49}{0,14}$	$\frac{-0,66}{-0,19}$	$\frac{-0,37}{0,35}$	$\frac{0,22}{-0,07}$
$S_A$	$\frac{-0,48}{0,22}$	-	$\frac{0,77}{0,84}$	$\frac{0,98}{0,97}$	$\frac{0,89}{0,89}$	$\frac{0,34}{0,78}$	$\frac{-0,04}{-0,77}$
Ca	$\frac{-0,59}{0,01}$	$\frac{0,77}{0,84}$	-	$\frac{0,75}{0,77}$	$\frac{0,79}{0,76}$	$\frac{0,43}{0,71}$	$\frac{-0,23}{-0,75}$
$S_y^*$	$\frac{-0,49}{0,14}$	$\frac{0,98}{0,97}$	$\frac{0,75}{0,77}$	-	$\frac{0,93}{0,94}$	$\frac{0,37}{0,74}$	$\frac{-0,08}{-0,75}$
$S_y^* \times 100 / S_t^d$	$\frac{-0,66}{-0,19}$	$\frac{0,89}{0,89}$	$\frac{0,79}{0,76}$	$\frac{0,93}{0,94}$	-	$\frac{0,37}{0,65}$	$\frac{-0,11}{0,75}$

\* В числителе уголь с содержанием  $S_t^d < 1,0\%$ ; в знаменателе –  $S_t^d > 1,0$

Таблица 4

Колеблемость показателей качества угля «Чехия»

№ пробы	Тех. анализ угля, %		Содержание компонентов в золе, %		$S_y^*$ , %	$S_y^* \times 100 / S_d^d$ , %	CRI, %	CSR, %
	$A^d$	$S_d^d$	$S_A$	$S_a$				
1	7,2	0,70	0,44	1,38	0,03	4,53	27,4	64,6
2	8,6	0,47	1,05	3,13	0,09	19,21	32,7	52,7
3	6,9	0,47	2,76	6,01	0,19	40,52	46,5	45,0
4	6,7	0,41	1,66	4,76	0,11	27,13	51,5	37,1
5	6,8	0,62	1,04	2,63	0,07	11,41	30,7	60,8
6	7,9	0,51	1,26	4,19	0,10	19,52	48,4	38,4
7	7,6	0,41	2,15	3,42	0,16	39,85	59,2	28,5
Max	8,6	0,7	2,76	6,01	0,19	40,52	59,2	64,6
Min	6,7	0,41	0,44	1,38	0,03	4,53	27,4	28,5
Mean	7,4	0,52	1,51	3,66	0,11	23,02	42,6	46,7

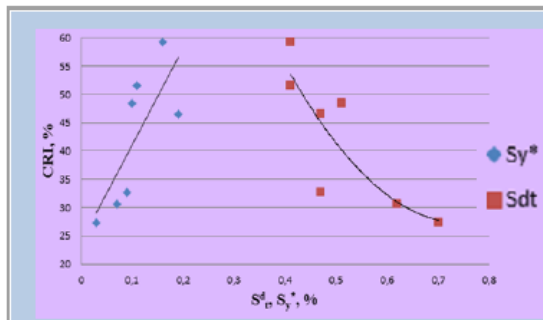


Рис. 2 Зависимость реакционной способности кокса от содержания разных видов серы в угле

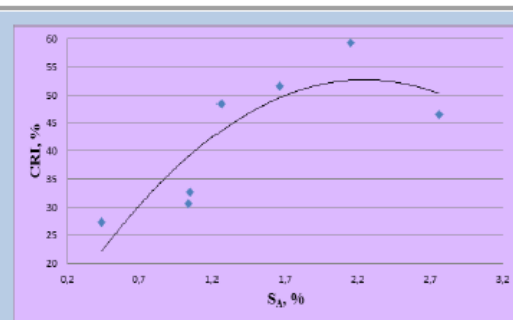


Рис. 3 Зависимость реакционной способности кокса от содержания серы в золе угля

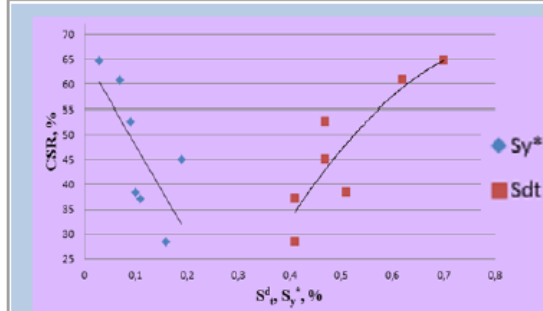


Рис. 4 Зависимость послереакционной прочности кокса от содержания разных видов серы в угле

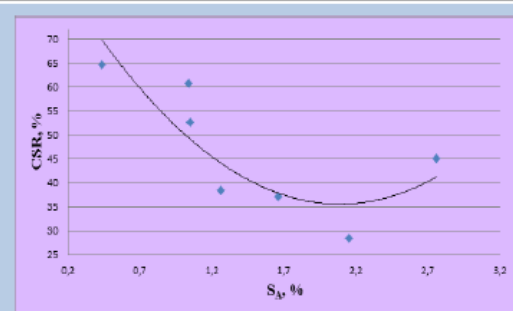


Рис. 5 Зависимость послереакционной прочности кокса от содержания серы в золе угля

Коэффициенты корреляции качественных показателей исследуемых углей «Чехия»

Показатели	$S_t^d$	$S_A$	Ca	$S_y^*$	$S_y^*/S_t^d$	CRI	CSR
$S_t^d$	-	-0,72	-0,72	-0,77	-0,84	-0,82	0,87
$S_A$	-0,72	-	0,85	0,99	0,96	0,74	-0,68
Ca	-0,72	0,85	-	0,83	0,78	0,64	-0,61
$S_y^*$	-0,77	0,99	0,83	-	0,98	0,76	-0,72
$S_y^*/S_t^d$	-0,84	0,96	0,78	0,98	-	0,83	-0,80

## Библиографический список

1. Улановский М.Т. Сера углей и ее влияние на качество и расход кокса в доменной печи / М.Т. Улановский, Д.В. Мирошниченко // Кокс и химия. – 2008. – №8. – С. 24-30.
2. Ковалев Е.Т. Особенности формирования угольной сырьевой базы коксохимических предприятий Украины в современных условиях / Е.Т. Ковалев, И.Д.

Дроздник, Ю.С. Кафтан // УглеХимический журнал. – 2015. – № 1. – С. 8-14.

3. Мирошниченко Д.В. Оптимизация реакционной способности как интегрального показателя качества кокса / Д.В. Мирошниченко // Автореферат диссертации...канд. техн. наук: 05.17.07. – Харьков, 2006. – 20 с.

Рукопись поступила в редакцию 15.09.2015

## THE INFLUENCE OF THE RELATIONSHIP OF SULFUR CONTENT IN COAL ON THE QUALITY COKE

© Shulga A.A., Zharova O.V., Repka L.V. (PJSC "EVRAZ Dniprodzerzhynsky Coke-Chemical Plant"), Miroshnichenko D.V., PhD in technical sciences, Desna N.A., PhD in technical sciences (SE "UKHIN")

*It has been confirmed that the proportion of sulfur transformed into ash in the Ukrainian high-sulfur coals did not exceed 10 %, and in low-sulfur coals of Russia, USA, Australia this index could reach 40 %.*

*It has been established that the imported low-sulfur coals was mainly characterized by a high content of calcium, which causes a major part of heat resistant sulfur compounds, that transformed into the ash.*

*The increasing of the part of imported coal in the raw material base of coking, along with a reduction of total sulfur of coal blend may be accompanied by an increase of the sulfur content in its ash.*

Keywords: carbon, sulfur, ash, coke.

