

УДК 662.749.2

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОНЦЕНТРАТОВ УГЛЕЙ КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНА НА ВЫХОД ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ

Васильева Елена Вячеславовна ,  
аспирант ,e-mail: kleossa@yandex.ru  
Черкасова Татьяна Григорьевна ,  
доктор хим. наук, профессор, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

### Аннотация

Приведены методика и результаты экспериментальных исследований выхода химических продуктов коксования и построены взаимосвязи между данными параметрами и качественными характеристиками концентратов углей Кузнецкого бассейна.

Получены зависимости выхода химических продуктов коксования на примере кокса, каменноугольной смолы и сырого бензола от выхода летучих веществ и показателя отражения витринита для исследуемых концентратов углей Кузнецкого бассейна, позволившие установить основные закономерности выхода данных продуктов.

Приведены результаты исследований углей различных марок и их смесей, используемых в шихте коксохимических предприятий.

**Ключевые слова** уголь, коксование, химические продукты коксования, кокс, смола, бензол.

### Введение

В условиях ухудшающейся сырьевой базы коксования, а также дефицита коксующихся углей усиливается роль прогнозирования выхода химических продуктов как вида научного исследования в современной коксохимической промышленности [1]. Нестабильность и разнородность сырьевой базы коксования по качеству, неравномерность поставок углей влияют как на качество кокса, так и на выход химических продуктов коксования. В этих условиях возрастает значение оценки ресурсов химических продуктов коксования в углях и шихтах [2, 3]. В настоящее время значительная часть компонентов угольной шихты представлена концентратами обогатительных фабрик. Концентраты, как правило, являются смесью углей нескольких марок и не могут быть отнесены к определенной шахтогруппе с применением ГОСТ 25543-2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам». При составлении угольных шихт необходимо в полной мере использовать спекающий, коксующий и химический потенциалы имеющихся в наличии компонентов. Это легко выполнить, когда компоненты однородны по марочному составу. Практически же приходится работать с различными марками и типами углей, число которых в смесях достигает девяти-пятнадцати, поэтому проблема оценки сложных по марочному составу и типам углей концентратов углеобогатительных фабрик заслуживает особого внимания [4]. В этих условиях, кроме классических ме-

тодов анализа качества углей по основным показателям технического анализа, спекаемости и петрографического анализа, необходимо также оценивать состав и выход химических продуктов коксования, так как они являются источником ценных химических веществ.

Изучение закономерностей выхода химических продуктов коксования из различных углей и угольных шихт для прогнозирования выхода химических продуктов в процессе коксования является важной практической задачей, так как химическая природа углей и условия протекания процесса коксования являются основными факторами, влияющими на выход и качество данных продуктов [5].

### Методика экспериментального исследования

В рамках данной работы для определения наличия взаимосвязей между параметрами выхода химических продуктов коксования и качественными характеристиками исследуемых угольных концентратов проведены исследования угольных концентратов Кузнецкого бассейна, используемых в качестве сырьевой базы коксохимическими производствами.

При проведении исследований, направленных на изучение качественных характеристик угольных концентратов, использовались следующие методики, ГОСТ 27314-91 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги», ГОСТ 11022-95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности», ГОСТ 6382-2001 «Топ-

Таблица 1. Технический анализ концентратов углей

№ п/п	Марка	A <sup>d</sup> , %	V <sup>daf</sup> , %	R <sub>o</sub> , %	Vt, %	S <sup>d</sup> <sub>t</sub> , %	y, мм	FSI
1	К	7,2	21,0	1,267	54	0,34	13	5
2	К	6,2	24,0	1,044	71	0,44	16	5½
3	КО+КС	6,8	21,8	1,046	41	0,36	10	2
4	ГЖ+КО	6,7	30,0	0,803	72	0,49	16	7
5	ГЖ+КО+КС	7,6	29,5	0,807	75	0,44	15	4
6	ОС	11,6	19,8	1,335	51	0,17	12	3
7	ГЖ	8,9	33,8	0,758	86	0,41	19	7½
8	ГЖ+Ж	10,9	34,0	0,790	89	0,50	24	8
9	К	9,1	19,0	1,155	62	0,31	13	3½
10	ОС	8,4	18,8	1,274	50	-	12	3
11	К	7,3	24,7	1,174	41	0,33	13	½
12	К	8,5	24,2	1,064	58	0,32	13	3
13	К	9,9	26,1	1,178	75	0,37	17	6½
14	КО	10,2	20,6	1,269	50	0,42	12	1
15	КС	6,3	18,9	1,351	40	0,34	11	1
16	К	9,5	18,0	1,434	58	0,38	14	4

Таблица 2 Выход химических продуктов коксования на сухую массу

№ п/п	Марка	Химические продукты коксования, %							Газ+ потери
		Кокс	Смола	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O пир	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	Сырой бензол	
1	К	83,9	3,13	0,61	0,97	0,21	0,4	0,62	10,16
2	К	79,56	1,95	0,73	3,08	0,29	0,62	0,64	13,13
3	КО+КС	78,26	3,85	0,71	2,22	0,3	0,58	0,79	13,29
4	ГЖ+КО	73,31	5,68	0,76	2,82	0,45	0,71	1,21	15,06
5	ГЖ+КО+КС	73,67	4,17	0,77	3,42	0,26	1,18	1,53	15
6	ОС	82,05	2,05	0,73	2,03	0,27	0,81	0,47	11,59
7	ГЖ	70,67	5,5	0,69	4,31	0,45	1,39	1,29	15,7
8	ГЖ+Ж	72,11	5,26	0,81	3,55	0,49	0,68	1,67	15,43
9	К	83,43	2,62	0,67	2,71	0,18	0,75	0,6	9,04
10	ОС	81,4	1,59	0,74	2,55	0,23	0,46	0,54	12,49
11	К	76,42	3,17	0,67	3,95	0,28	1	0,86	13,65
12	К	78,44	2,97	0,66	2,79	0,3	0,77	0,94	13,13
13	К	77,32	3,27	0,4	3,58	0,3	0,76	0,74	13,63
14	КО	79,9	2,93	0,56	2,83	0,33	0,4	0,59	12,46
15	КС	81,51	2,26	0,61	1,39	0,19	0,84	0,42	12,78
16	К	83,25	1,97	0,53	2,01	0,24	0,62	0,5	10,88

ливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ», ГОСТ 9414.2-93 «Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 2. Метод подготовки образцов угля», ГОСТ 9414.3-93 «Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп макералов», ГОСТ 30404-2013 «Топливо твердое минеральное. Методы определения форм серы», ГОСТ 1186-87 «Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей», ГОСТ 20330-91 «Угли каменные. Метод определения показателя свободного вспучивания».

При проведении исследований выхода химических продуктов коксования по ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода хи-

мических продуктов коксования». Суть метода заключается в нагревании испытуемого угля или угольной смеси до 900 °C в пятисекционной печи коксования и пиролизе образующихся продуктов с последующим определением их выхода. Этот метод отличается точностью, воспроизводимостью и хорошо соотносится с технологическими показателями выхода химических продуктов коксования [6].

#### Результаты и обсуждение

Выполнены предварительные экспериментальные исследования качественных характеристик угольных концентратов и выхода из них химических продуктов коксования. Результаты определения показателей технического анализа

Таблица 3 Технический анализ экспериментальных угольных смесей

№ п/п	Марка	Содержание в опытной смеси, %					
		1C	2C	3C	4C	5C	6C
1	К	-	-	-	50	50	-
3	КО+КС	10	50	50	50	-	6
4	ГЖ+КО	-	-	-	-	-	28
5	ГЖ+КО+КС	55	-	-	-	-	6
6	ОС	20	-	-	-	-	10
7	ГЖ	-	-	50	-	-	21
8	ГЖ+Ж	-	50	-	-	-	-
9	К	15	-	-	-	50	29
Технический анализ смеси							
A <sup>d</sup> , %		8,5	9,1	7,9	7,2	8,2	8,9
Vdaf, %		25,3	28,2	26,1	18,9	19,1	27,7
SI		3½	5	3	3	3½	5

Таблица 4 Выход химических продуктов коксования на сухую массу для экспериментальных угольных смесей

Значение по- казателя	Химические продукты коксования, %							
	Кокс	Смола	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>пар</sub>	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	Сырой бензол	Газ+ потери
1C								
Расч.	77,27	3,48	0,74	2,92	0,25	0,98	1,10	13,26
Факт.	76,17	4,88	0,68	1,63	0,14	1,16	0,80	13,88
Абс. откл.	-1,10	+1,40	-0,06	-1,29	-0,11	+0,18	-0,30	+0,62
2C								
Расч.	75,19	4,56	0,76	2,89	0,40	0,63	1,23	14,34
Факт.	75,40	4,57	0,78	3,18	0,27	1,08	0,77	13,18
Абс. откл.	+0,21	+0,01	+0,02	+0,29	-0,13	+0,45	-0,46	+1,16
3C								
Расч.	74,47	4,68	0,70	3,27	0,38	0,99	1,04	14,47
Факт.	74,91	4,75	0,78	3,09	0,21	0,71	0,90	14,65
Абс. откл.	+0,44	+0,07	+0,08	+0,18	-0,17	-0,28	-0,14	+0,18
4C								
Расч.	81,08	3,49	0,66	1,59	0,26	0,49	0,71	11,72
Факт.	80,47	2,79	0,75	2,29	0,12	0,78	0,61	12,19
Абс. откл.	-0,61	-0,70	+0,09	+0,70	-0,14	+0,29	-0,10	+0,47
5C								
Расч.	83,67	2,88	0,64	1,84	0,20	0,58	0,61	9,58
Факт.	81,72	2,17	0,74	1,56	0,10	0,81	0,87	12,03
Абс. откл.	+1,95	-0,71	+0,10	-0,28	-0,10	+0,23	+0,26	+2,45
6C								
Расч.	76,88	4,19	0,71	3,02	0,33	0,90	0,97	13,00
Факт.е	77,91	3,38	0,72	2,83	0,30	0,61	0,88	13,37
Абс. откл.	+1,03	-0,81	+0,01	-0,19	-0,03	-0,29	-0,09	+0,37

угольных концентратов приведены в табл. 1.

В приведенных таблицах указаны номера следующих поставщиков соответственно: 1 - ЦОФ «Березовская» (р-з «Участок «Коксовый»); 2 - ЦОФ «Березовская»(Р-з «Сергеевский»); 3, 4, 5 - ЦОФ «Березовская»; 6 - ОФ «Междуреченская»; 7, 8 - ОФ «Антоновская»; 9, 10 - ОФ «Тайбинская»; 11 - ОФ «Прокопьевская»; 12 - УК «Северный Кузбасс»; 13 - Разрез «Алпатский»; 14 - Шахта «Бутовская» 15 - Разрез «Участок «Коксо-

вой»»; 16 - ОФ «Коксовая».

Для исследуемых углей, представленных в табл. 1, проводился анализ выхода химических продуктов коксования, результаты которого представлены в табл. 2.

На основании полученных результатов анализов исходных углей и их смесей были составлены экспериментальные угольные смеси с целью исследовать изменение выхода химических продуктов коксования при совместном определении выхода

химических продуктов коксования исследуемых угольных концентратов. Их составы и значения показателей технического анализа представлены в табл. 3.

Для исследуемых смесей, представленных в табл. 3, проводилось определение выхода химических продуктов коксования на сухую массу по ГОСТ 18635-73 и производился расчет данных показателей согласно правилу аддитивности исходя из их состава. Фактические значения полученных показателей, их расчетное значение, а также абсолютное отклонение фактического значения выходов химических продуктов коксования от их расчетного значения, приведены в табл. 4.

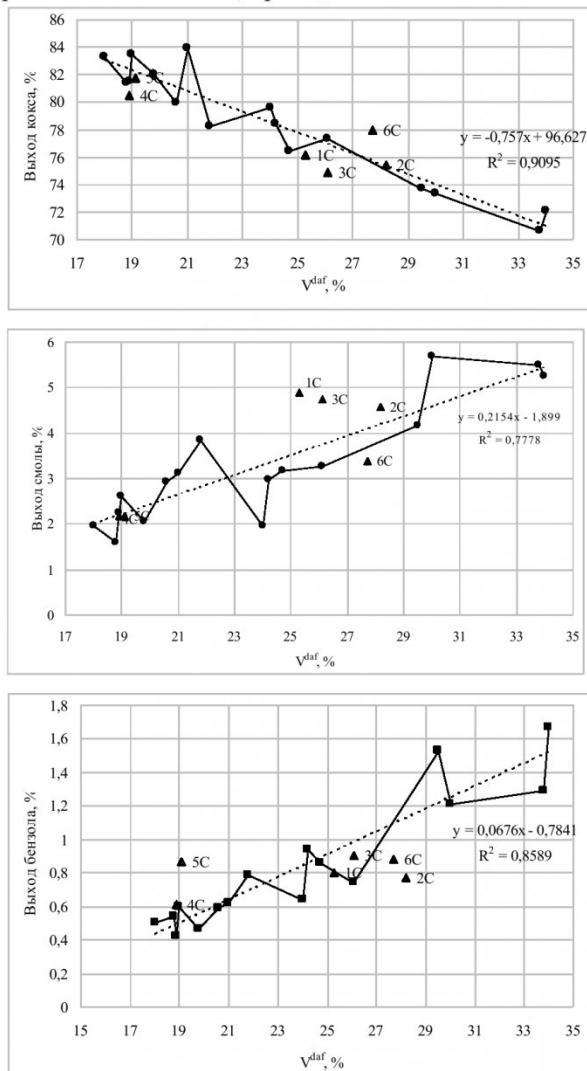


Рис. 1. Зависимости выходов кокса, смолы и сырого бензола от выхода летучих веществ угольных концентратов

На основании результатов технического анализа углей и выхода химических продуктов коксования построены зависимости выхода основных химических продуктов коксования от степени метаморфизма углей, выраженной выходом летучих веществ и показателем отражения витринита, а также от макерального состава, выраженного содержанием витринита. Зависимости выходов кок-

са, смолы и сырого бензола от выхода летучих веществ угольных концентратов представлены на рис. 1.

Зависимости выходов кокса, смолы и сырого бензола от показателя отражения витринита угольных концентратов представлены на рис. 2.

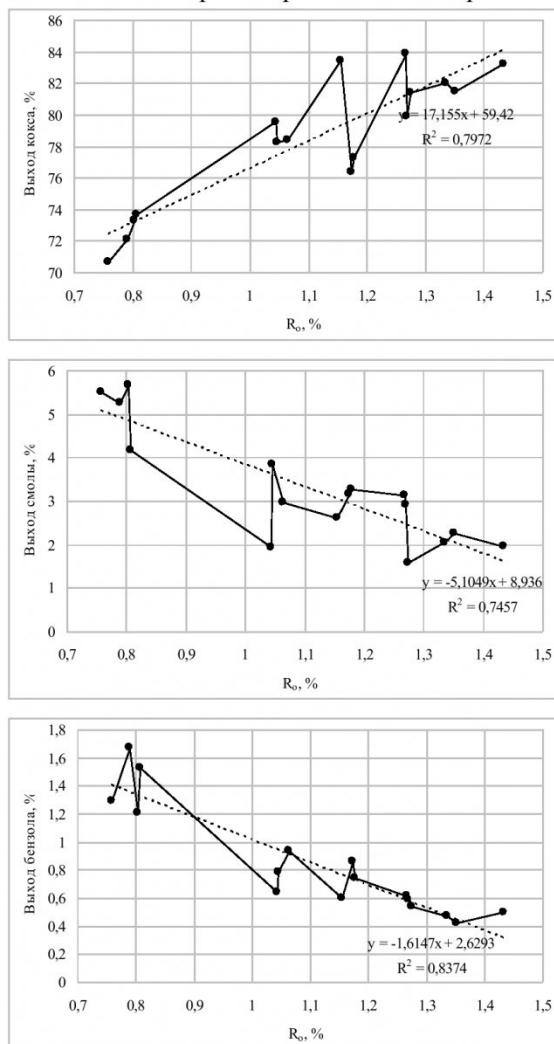


Рис. 2. Зависимости выходов кокса, смолы и сырого бензола от показателя отражения витринита угольных концентратов

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением выхода летучих веществ выход смолы и бензольных углеводородов увеличивается, выход кокса снижается. Но наблюдаются значительные колебания для одной и той же степени метаморфизма углей, выраженной выходом летучих веществ и показателем отражения витринита. Это согласуется с данными, полученными И. А. Турик, О. Я. Козиной, С. Г. Гагариным [7, 8, 9]. С увеличением значений показателя отражения витринита, выход смолы и бензольных углеводородов уменьшается, выход кокса увеличивается, но также со значительными колебаниями для одной и той же степени метаморфизма. Это согласуется с данными, полученными С. Г. Гагаринным, В. С. Ждановым [10, 11, 12].

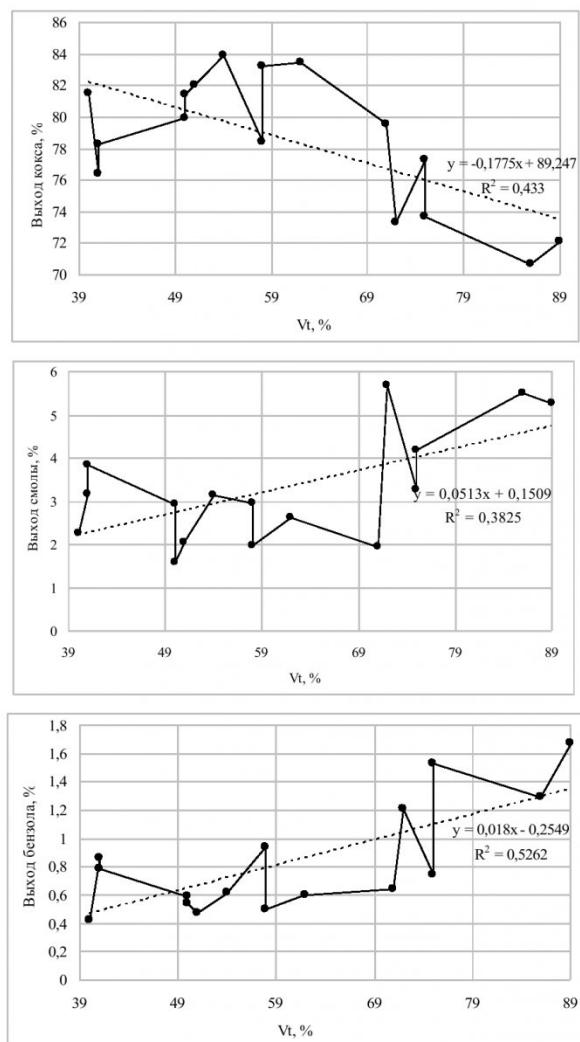


Рис. 3. Зависимости выходов кокса, смолы и сырого бензола от содержания витринита угольных концентратов

Зависимости выходов кокса, смолы и сырого бензола от содержания витринита угольных концентратов представлены на рис. 3.

Анализ полученных данных показывает, что выход бензола и смолы возрастает с увеличением содержания витринита, выход кокса снижается. Это согласуется с данными, полученными С. Г. Гагарином, М. Б. Головко, А. Б. Даниловым [10, 13, 14].

### Выводы

1. На основании проведенных исследований можно заключить, что природа углей оказывает большое влияние на состав и выход химических продуктов коксования. Поэтому исследование выхода химических продуктов коксования из углей Кузнецкого бассейна является очень значимым для составления угольных шихт коксохимических производств.

Полученные экспериментальные данные и составленные на их основе зависимости являются актуальными и своевременными в условиях нестабильной и разнородной сырьевой базы коксохимических заводов. Они могут быть применены для оптимизации процесса коксования по показателям увеличения выхода основного продукта коксования – кокса. Также эти данные могут быть использованы для прогнозирования выхода других продуктов коксования по параметрам исходного сырья.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки Российской Федерации №10.782.2014К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Головко, М. Б. Современное состояние вопроса прогнозирования выхода кокса и основных химических продуктов коксования / М. Б. Головко, Д. В. Мирошниченко, Ю. С. Кафтан // Кокс и химия. – 2011. - № 9. – С. 45-51.
- Турик, И. А. Выход химических продуктов коксования / И. А. Турик, Н. Ф. Алексеева, М. С. Бабенко // Кокс и химия. – 1988. - № 6. – С. 29-30.
- Горелов, П. Н. Прогнозирование выхода основных продуктов коксования углей и шихт по выходу летучих веществ и окисленности / П. Н. Горелов, М. С. Котеленец // Кокс и химия. – 1987. - № 1. – С. 26-34.
- Золотухин Ю. А. Оценка технологических свойств сложных по марочному составу и типу углей для коксования / Ю. А. Золотухин, М. И. Стуков, Т. Ф. Красковская // Кокс и химия – 1996. - № 1. – С. 2-6.
- Кауфман А. А. Технология коксохимического производства / А. А. Кауфман, Г. Д. Харлампович. – Екатеринбург: ВУХИН-НКА, 2005. – 288 с.
- Котелец, М. С. К стандартизации лабораторного метода определения выхода химических продуктов коксования / М. С. Котелец, В. Н. Новиков, П. Н. Горелов, Л. В. Носкова // Кокс и химия. – 1977. - № 3. – С. 32-34.
- Турик, И. А. О выходе коксового газа из углей и шихт / И. А. Турик, Н. Ф. Алексеева // Кокс и химия. – 1985. - № 12. – С. 18-20.
- Козина, О. Я. Влияние марочного состава угольной шихты и температурного режима коксования на выход и качество химических продуктов / О. Я. Козина, Т. П. Некрасова // Кокс и химия. – 2008. - №

2. – С. 42-43.
9. Гагарин, С. Г. Оценка химического потенциала углей / Кокс и химия. – 2000. - № 1. – С. 30-33.
10. Гагарин, С. Г. Химический потенциал мацералов и углей // Кокс и химия. – 2000. - № 3. – С. 17-22.
11. Жданов, В. С. Структурные характеристики углей различных бассейнов / В. С. Жданов, Н. Д. Русьинова, Е. Э. Мухаметзянова, Л. В. Белявская // Кокс и химия. – 1992. - № 9. – С. 5-8.
12. Гагарин, С. Г. Регрессионный анализ состава и свойств мацералов разновосстановленных углей Кузбасса // Кокс и химия. – 1998. - № 2. – С. 2-6.
13. Головко, М. Б. Использование данных элементного и петрографического анализа углей для прогнозирования выхода химических продуктов коксования / М. Б. Головко, И. Д. Дроздник, Д. В. Мирошниченко, Ю. С. Кафтан // Кокс и химия. – 2012. - № 6. – С. 9-17.
14. Данилов, А. Б. Практическое использование данных петрографического анализа углей и шихт для прогнозирования выхода химических продуктов коксования / А. Б. Данилов, Г. С. Вердибоженко, И. Д. Дроздник, Д. В. Мирошниченко, Ю. С. Кафтан, М. Б. Головко // Кокс и химия. – 2012. - № 11. – С. 19-23.

*Поступило в редакцию 6.05.2015*

## STUDY OF INFLUENCE QUALITY PERFORMANCE CONCENTRATE COAL KUZNETSK BASIN ON EXIT CHEMICAL PRODUCTS OF COKING

Vasileva E. V.

graduate student , e-mail: kleossa@yandex.ru

Cherkasova T. G.

D.Sc. (Chemistry), Professor, e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

### *Abstract*

The method and results of experimental studies of output chemical products of coking and built the relationship between these parameters and the qualitative characteristics of the coal concentrates Kuznetsk Basin.

The dependence of the yield of chemical products of coking on the example of coke, stone-coal tar and crude benzene yield from volatile substances and reflectance of vitrinite for the studied concentrates coal of the Kuznetsk Basin to study, which allowed to establish the basic laws of the release of data products.

The results of studies of coals of various grades and their mixtures used in the charge coke plants.

**Keywords** coal, coking, chemical products of coking, coke, tar, benzene.

### REFERENCES

1. Golovko M. B., Miroshnichenko D. V., Kaftan Yu. S. *Coke & Chem.* 2011. # 9. Pp. 45-51. (rus)
2. Turik I. A., Alekseeva N. F., Babenko M. S. *Coke & Chem.* 1988. # 6. Pp. 29-30. (rus)
3. Gorelov P. N., Kotelenets M. S. *Coke & Chem.* 1987. # 1. Pp. 26-34. (rus)
4. Zolotukhin Yu. A., Stukov M. I., Kraskovskaya T. F. . *Coke & Chem.* 1996. # 1. Pp. 2-6. (rus)
5. Kaufman A. A., Kharlampovich G. D. *Tekhnologiya koksokhimicheskogo proizvodstva [The technology of coke production]*. Ekaterinburg: "VUKhIN-NKA", 225. 288 p. (rus)
6. Kotelets M. S., Novikov V. N., Gorelov P. N., Noskova L. V. *Coke & Chem.* 1977. # 3. Pp. 32-34. (rus)
7. Turik I. A., Alekseeva N. F. *Coke & Chem.* 1985. # 12. Pp. 18-20. (rus)
8. Kozina O. Ya., Nekrasova T. P. *Coke & Chem.* 2008. # 2. Pp. 42-43. (rus)
9. Gagarin S. G. *Coke & Chem.* 2000. # 1. Pp. 30-33. (rus)
10. Gagarin S. G. *Coke & Chem.* 2000. # 3. Pp. 17-22. (rus)
11. Zhdanov V. S., Rus'yanova N. D., Mukha-metzyanova E. E., Belyavskaya L. V. . *Coke & Chem.* 1992. # 9. Pp. 5-8. (rus)
12. Gagarin S. G. *Coke & Chem.* 1998. # 2. Pp. 2-6. (rus)
13. Golovko M. B., Drozdnik I. D., Miroshnichenko D. V., Kaftan Yu. S. *Coke & Chem.* 2012. # 6. Pp. 9-17. (rus)
14. Danilov A. B., Verdibozhenko G. S., Drozdnik I. D., Miroshnichenko D. V., Kaftan Yu. S., Golovko M. B. *Coke & Chem.* 2012. # 11. Pp. 19-23. (rus)

*Received: 6.05.2015*