

**НАУЧНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ МЕТОДА
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ВЫХОДА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ**

Е. В. Васильева

Научный руководитель директор института химических и нефтегазовых технологий

Т. Г. Черкасова

*ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»
г. Кемерово, Российская Федерация*

В условиях ухудшающейся сырьевой базы коксования, а также недостатка и дороговизны коксующихся углей возрастает роль прогнозирования в современной коксохимической промышленности. Нестабильность и разнородность сырьевой базы коксования по технологическим свойствам, неравномерность поставок углей влияет 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 [1, 2].

ПАО «Кокс» г. Кемерово, входящий в группу компаний «Промышленно-металлургический холдинг» – один из крупнейших в России производителей и экспортеров металлургического кокса с производственной мощностью 3 млн. тонн кокса в год. В последнее время, благодаря внедрению современных технологий контроля качества поступающих углей и расширению сырьевой базы производства, удалось достичь значительных успехов по преодолению последствий разрушения в 90-х годах прошлого века сырьевой базы. Важную роль в этом процессе сыграла ориентация производства на угли Кузнецкого бассейна как основное сырье для производства высококачественной продукции.

В связи с этим, разработка научно обоснованных методов подбора углей для коксования, а также поиска возможностей расширения сырьевой базы определяют проведение дальнейших исследований, связанных с прогнозированием выхода из них основных химических продуктов коксования на примере кокса, каменноугольной смолы и сырого бензола.

Природа углей оказывает большое влияние на состав и выход химических продуктов коксования. С повышением выхода летучих веществ увеличивается выход коксового газа и заметно возрастает его теплота сгорания, что объясняется повышенным содержанием в нем метана и тяжелых углеводородов, однако выход кокса при этом снижается. Увеличение доли газовых углей в современных шихтах приводит к возрастанию выхода коксового газа и содержания в нем оксидов углерода (CO , CO_2), увеличению выхода смолы и сырого бензола. Изменение выхода смолы и бензольных углеводородов также зависит от выхода летучих веществ и марочной принадлежности углей. С увеличением выхода летучих веществ выход смолы и бензольных углеводородов увеличивается, но со значительными колебаниями для одной и той же марки углей. Выход пирогенетической влаги зависит от содержания кислорода в углях, которое снижается с увеличением степени их метаморфизма. Выход аммиака не зависит от выхода летучих веществ углей, а непосредственно связан с превращениями азота углей в результате их термической деструкции. Выход сернистых соединений также зависит от содержания и видов серы в угле. Основным сернистым соединением коксового газа является сероводород, в меньших количествах содержатся также меркаптаны, сероуглерод, тиофены и т. д.

При этом прямой зависимости между природой углей, характеризующейся содержанием летучих веществ, степенью метаморфизма и другими характеристиками ископаемых углей, и выходом химических продуктов коксования не наблюдается. Выявленные закономерности объясняются тем, что помимо марки углей, на выход продуктов коксования влияют их происхождение и условия образования [3].

В настоящее время планирование объемов производства основных видов продукции на коксохимических предприятиях производится на основании принципа прогноза выхода основных продуктов коксования по результатам полученных ранее данных [2]. Но также существуют различные уравнения для прогноза выхода основных продуктов коксования по показателям качества углей, которые условно можно разделить на несколько групп [4].

Для определения выхода химических продуктов коксования на примере кокса, каменноугольной смолы и сырого бензола предложен ряд формул, в которых показатели технического анализа углей или шихты являются основными параметром прогнозирования. Наиболее распространенные из них – это выход летучих веществ на различные состояния топлива (сухое состояние и сухое беззольное состояние) и зольность на сухую массу. В данные уравнения иногда также дополнительно вводят параметры, учитывающие выход летучих веществ из кокса или конкретизируют температурный режим его получения, и/или другие параметры [3].

С широким распространением на предприятиях петрографического анализа углей для установления марочного и мацерального состава, теоретически и экспериментально доказана возможность [5] применения его результатов для прогнозирования выхода химических продуктов коксования. Основными показателями, применяемыми для прогнозирования в этом случае, служат среднее значение произвольного показателя отражения витринита и содержание в угле мацералов групп витринита, инертинита и липтинита, а также сумма фюзенизированных компонентов на чистый уголь.

В работах [6-8] авторами указана возможность прогнозирования выхода химических продуктов коксования по данным элементного анализа углей. По результатам исследований разработаны уравнения прогноза выходов основных продуктов коксования от значений параметра сА, характеризующего содержание ароматического углерода в органической массе угля по отношению к его общему содержанию, и от основных параметров, характеризующих органическую массу углей, таких как содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы на сухое беззольное состояние.

При этом большинство встречающихся в литературе уравнений получено методом регрессионного анализа. Его алгоритм обязательно включает в себя процедуру определения общего вида уравнений, которая осуществляется, как правило, априорно – на основе достигнутого уровня знаний об исследуемом явлении [9]. Использование для определения числовых параметров уравнений метода наименьших квадратов позволяет подобрать параметры, наилучшим образом описывающие экспериментальные результаты для уравнения данного вида. Однако нельзя утверждать при этом, что принятый вид уравнения представляется наилучшим среди всех возможных вариантов. Общего метода решения проблемы нет до сих пор [10].

С целью решения проблемы прогнозирования выхода химических продуктов коксования на примере кокса, каменноугольной смолы и сырого бензола были проведены исследования качества углей Кузнецкого бассейна, используемых в качестве сырьевой базы ПАО «Кокс» г. Кемерово, так как, ввиду его географического положения, сырьевая база предприятия ориентирована в основном на угли Кузнецкого бассейна. Исследования проводились на базе кафедры химической технологии твердого топлива института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т. Ф. Горбачева совместно со специалистами центральной заводской лаборатории ПАО «Кокс» Для исследуемых углей определен комплекс показателей технического, петрографического и элементного анализа, а также выход химических продуктов коксования по методу, представленному в ГОСТ 18635-73 «Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования» [11]. Этот метод отличается точностью, воспроизводимостью и хорошо соотносится с технологическими показателями выхода химических продуктов коксования [12]. Результаты проведенных исследований приведены в [13].

Основываясь на полученных результатах исследований качества углей, проведен регрессионный анализ для определения взаимосвязи показателей качества углей и показателей выхода кокса, каменноугольной смолы и сырого бензола. Наибольшую корреляцию при этом показали такие характеристики как выход летучих веществ, среднее значение произвольного показателя отражения витринита, содержание витринита, содержание углерода и водорода на сухое беззольное состояние, а также максимальное вспучивание по ГОСТ 14056-77 «Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ» [14].

Полученные результаты исследований позволят повысить эффективность применения углей ценных марок, формировать оптимальный состав угольной шихты для коксования с целью повышения выхода кокса и других ценных продуктов коксования.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки Российской Федерации № 4.4774.2017/БЧ.

Литература

1. Турик И. А. Выход химических продуктов коксования / И. А. Турик, Н. Ф. Алексеева, М. С. Бабенко // Кокс и химия. 1988. № 6. С. 29-30.
2. Горелов П. Н., Котеленец М. С. Прогнозирование выхода основных продуктов коксования углей и шихт по выходу летучих веществ и окисленности // Кокс и химия. 1987. № 1. С. 26-34.
3. Kozina O. Ya., Nekrasova T. P. Influence of the Rank Composition of Coal Batch and the Coking Temperature on the Yield and Quality of Chemical Products // Coke and Chemistry. 2008. V. 51. № 2. P. 68-69.
4. Улановский М. Л. Оценка информативности элементного состава углей в аспекте прогноза выхода продуктов коксования // Кокс и химия. 2012. №3. С. 2-5.
5. Глушенко И. М. Петрографическая характеристика и ее значение для оценки свойств углей. – М.: Недра, 1971. – 133 с.
6. Мирошниченко Д. В., Головкин М. Б. Прогноз выхода химических продуктов коксования по данным элементного и петрографического анализов угля // Кокс и химия. 2014. № 3. С. 32-43.
7. Головкин М. Б. Использование данных элементного и петрографического анализов углей для прогнозирования выхода химических продуктов коксования / М. Б. Головкин, И. Д. Дроздник, Д. В. Мирошниченко, Ю. С. Кафтан // Кокс и химия. 2012. № 6. С. 9-17.
8. 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. Головкин // Кокс и химия. 2012. № 11. С. 19-23.
9. Скатецкий В. Г. Математическое моделирование физико-химических процессов. – Минск: Высшая школа, 1981. – 144 с.
10. Телешев Ю. В. Составление и исследование материального баланса коксования / Ю. В. Телешев, С. И. Вауфман, М. С. Шептовицкий, И. В. Шульга, Е. В. Миненко // Кокс и химия. 1997. № 1. С. 19-25.
11. ГОСТ 18635-73. Угли каменные. Метод определения выхода химических продуктов коксования. – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 11 с.
12. 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.
13. Vasil'eva E. V. Predicting the Coke Yield on the Basis of the Yield of Coking Products / E. V. Vasil'eva, T.G.Cherkasova, N.G. Kolmakov, S.P. Subbotin, A.V. Nevedrov, A.V. Papin, E.A. Koshelev // Coke and Chemistry. 2015. V. 58. № 11. P. 419-424.
14. ГОСТ 14056-77. Угли каменные. Ускоренный метод определения дилатометрических показателей в приборе ИГИ-ДМетИ. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 7 с.