

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКИХ ЦЕХОВ И МАСЕЛ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА ДОМЕННОГО КОКСА© А.Л. Борисенко¹, Ф.Ф. Чешко², Э.И. Торяник³*Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*Г.М. Ткалич⁴, С.А. Овчинникова⁵*ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС», 69600, г. Запорожье, ул. Диагональная, 4, Украина*Ю.А. Яценко⁶*ЧАО «Макеевкокс», 86106, г. Макеевка, ул. Горького, 1, Украина*Д.Ф. Донской⁷*НТУ «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Куртичева, 21, Украина*¹*Борисенко Александр Людвинович, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, зам. директора по научной работе, e-mail: zd@ukhin.org.ua*²*Чешко Федор Федорович, доктор техн. наук, ст. научн. сотрудник, ученый секретарь, e-mail: cheshko@ukhin.org.ua*³*Торяник Эдуард Ильич, канд. техн. наук, ст. научн. сотрудник, ведущий научн. сотр. коксового отдела, e-mail: ko@ukhin.com.ua*⁴*Ткалич Григорий Михайлович, нач. ПТО, e-mail: Grigoriy.Tkalich@zaporozhcoke.com*⁵*Овчинникова Светлана Александровна, зам. ген. директора по качеству, нач. ЦЗЛ, e-mail: Svetlana.Ovchinnikova@zaporozhcoke.com*⁶*Яценко Юрий Алексеевич, зам. нач. коксового цеха, e-mail: kulik-f.a@mkoks.com*⁷*Донской Дмитрий Федорович, канд. техн. наук, доц. каф. "Добыча нефти, газа и конденсата", e-mail: dngik@ukr.net*

В статье изложены результаты лабораторных и опытно-промышленных коксований угольных шихт различного марочного состава с добавками вторичных продуктов химических цехов и нефтяной водно-масляной эмульсии, отработанных индустриальных масел тепловозов МС 20 и МС 14. Показано влияние присутствия этих добавок в угольной шихте для на выход и качество производимого кокса. Приведены результаты опытно-промышленных коксований на ПАО «ЗАПОРОЖКОКС» угольных шихт с подготовленными различными способами органическими добавками химических цехов коксохимического производства и нефтяной водно-масляной эмульсии.

Ключевые слова: каменноугольная шихта, коксование, добавки, побочные продукты, переработки нефти, водно-масляные эмульсии, отработанные индустриальные масла.

Основными побочными продуктами, коксохимического производства являются каменноугольные фусы, отходы смоляных хранилищ и кислые смолки цехов улавливания и переработки сырого бензола. Общее количество таких продуктов не превышает 0,3-0,4 % от переработанной угольной шихты.

К вторичным продуктам металлургического производства, частью которого является КХП, относят водно-масляные эмульсии прокатных станов, отработанные тепловозные масла, эмульсии механических цехов и др. минерально-масляные продукты [1]. Учитывая, что эти продукты отличаются непостоянством свойств и ассортимента, оценка условий их использования проводилась, как правило, с целью определения возможности утилизации их в коксовых печах. При этом в первую очередь изучалось их влияние на насыпную массу шихты [2], качество получаемого из нее кокса, а также влияние режима коксования шихт с такими добавками на сохранность кладки камер коксования [3].

В связи с тем, что подача в шихту перечисленных продуктов осуществляется периодически по мере накопления, то исследования по их использованию проводились при различном содержании побочных продуктов в шихте разного марочного состава. Это затрудняет систематизацию полученных результатов и делает актуальным проведение исследований на конкретном заводе с конкретными добавками [4].

Исследованиями, проведенными вначале в лабораторных условиях ГП «УХИН», а затем на КХП ПАО «МК АЗОВСТАЛЬ» [5] установлено, что при введении в шихту от 1 до 10 % каменноугольных фусов показатели дробимости, получаемого из нее кокса улучшаются по M_{25} на 0,3-4,6 %, а по истираемости (M_{10}) на 0,2-1,3 %. При этом выход кокса от шихты снижается на 0,9-3,3 %.

Следует отметить, что чем меньше спекаемость шихты, тем более проявляется эффект улучшения показателей механической прочности получаемого из нее кокса за счет омасливающих добавок.

Введение фусов в угольную шихту позволяет увеличить ее насыпную плотность, поэтому при небольшом количестве такой добавки (до 1 %), возрастает величина разовой загрузки в камеру коксования и, соответственно, выход кокса из одной печи. Дальнейшее увеличение количества фусов в шихте (до 2 %) увеличивает ее насыпную плотность незначительно и приводит к уменьшению выхода кокса. Исходя из этого можно сказать, что количество фусов, вводимых в шихту, не должно превышать 1 %. Эти результаты были подтверждены опытно-промышленными коксованиями на батарее № 6 КХП ПАО «МК АЗОВСТАЛЬ».

При введении в шихту 1 % фусов, прочность кокса улучшалась по M_{25} на 0,2 %, по M_{10} – на 0,1 %.

Таблица 1

Размеры и краткая характеристика печей

Характеристика		Батарея		
		2бис	5	6
Размеры камер коксования, мм	Длина	16000	14080	
	Высота	7000	4300	
	Ширина	410	410	
	Конусность средняя	50	50	
Количество вертикалов, шт.		32	28	
Уровень обогрева, мм		900	700	
Система обогрева		ПВР с нижним подводом газа	ПВР с боковым подводом газа	
Отопительный газ		Коксовый	Коксовый	

Исследование влияния добавки побочных продуктов к угольной шихте на качество кокса и прогноз влияния их на кладку коксовых печей проводилось на ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС». Коксовый цех завода включает одну батарею с объемом камер коксования 41,6 м³ и 2 батареи – 21,6 м³ (табл.1).

Ящичные коксования проводили на бат. № 2-бис и № 6, которые работали на периодах коксования 22 и

18,5 ч соответственно. Температура в контрольных вертикалах печей составляла соответственно 1220/1250 и 1235/1275 °С. В печах, выбранных для ящичных коксований, были замерены температуры вдоль простенков. Результаты ящичных коксований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика кокса

№№ бат.	П _к , ч	Добавка, %	Технический анализ, %			Механическая прочность, %		Выход класса >25 мм, %	Показатели по «Nippon Steel», %		Выход кокса от шихты, В _к , %	
			A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	M ₂₅	M ₁₀		CRI	CSR		
5, 6	18,5	-	11,4	1,29	1,2	87,2	7,9	90,3	34,0	43,3	76,5	
2-бис	22,0	-	11,3	1,33	1,1	87,5	7,6	90,4	36,8	40,9	76,8	
5, 6	18,5	Фусы	0,5	11,4	1,33	1,2	87,4	7,8	90,4	-	-	76,4
			1,0	11,4	1,32	1,2	87,5	7,6	90,5	32,4	44,8	76,2
			1,5	11,3	1,29	1,1	87,6	7,6	90,5	-	-	76,0
2-бис	22,0	Фусы	0,5	11,4	1,28	1,1	87,6	7,5	90,5	-	-	76,7
			1,0	11,4	1,31	1,1	87,7	7,4	90,6	36,9	41,5	76,6
			1,5	11,4	1,32	1,2	87,8	7,5	90,5	-	-	76,4
5, 6	18,5	Кислая смолка	1,0	11,4	1,34	1,2	86,8	8,2	90,2	34,8	43,1	76,3
2-бис	22,0	Кислая смолка*	1,0	11,4	1,34	1,1	87,1	8,0	90,2	37,2	40,2	76,7

* нейтрализованная

Из приведенных данных следует, что при добавке фусов в шихту имеет место некоторое улучшение качества кокса, а при добавке кислой смолки – незначительное ухудшение. При этом показатели CRI и CSR практически не меняются. В настоящее время подача в угольную шихту фусов цеха улавливания осуществляется систематически с помощью специального устройства, обеспечивающего перемешивание смеси с целью повышения равномерности показателей ее качества [6].

Влияние добавления смолы газосборникового цикла, а также ненейтрализованной кислой смолки и др. материалов в шихту цеха № 2 Авдеевского коксохимического завода на показатели качества кокса изучалось коксованиями в лабораторной печи УХИНа, а затем опытными промышленными коксованиями на заводе.

Количество вносимых добавок составляло 1,2 % от массы шихты. Марочный состав исходной (эталонной) шихты, %: ДГ – 5,7; Г – 12,6; ГЖО – 17,4; Ж – 30,6; КЖ – 9,9; ОС – 1,9; К – 9,3; ГК – 2,5; Г+ГЖ+К – 3,9; Т – 5,8; ТС – 0,4. Результаты опытных коксований показали, что добавление к шихте кислой смолки, не подвергнутой нейтрализации, приводит к увеличению выхода

валового кокса на 0,5-0,8 % и к улучшению показателей его прочности: M₂₅ – на 2,1 % и M₁₀ – на 0,3 % [7].

Изучению влияния на качество кокса добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства (в частности, каменноугольных фусов и кислых смол) посвящено значительное количество литературных источников [8-11]. Авторами показано, что добавка в шихту от 5 до 18 % (по массе) кислой смолки сульфатного отделения и фусов приводит к изменениям параметров пластического состояния шихты и, как следствие, к изменению свойств кокса: снижению истираемости и реакционной способности и повышению равномерности его ситового состава. Результаты проведенных исследований также показывают, что использование побочных продуктов в процессе коксования не оказывает негативного влияния на кладку печей. В то же время, подача этих продуктов в жидком виде в шихту сопряжена с рядом отрицательных факторов, связанных с экологией, как на трактах углеподачи, так, и при загрузке шихты в коксовые печи. Поэтому сотрудниками ГП «УХИН» разработано ТЛЗ а проектирование для условий ЧАО «ЗАПОРОЖКОКС» установки по отверждению жидких побочных продуктов коксования [12].

Согласно данной технологии в состав исходной смеси для получения твердого продукта входят: антраценовая фракция – 65 %, полимеры бензольного отделения – 10 %, кислая смола сульфатного отделения – 10 %, кислая смола ректификации сырого бензола – 15

%. Влияние добавки этого продукта в гранулированном виде в количестве 1,2 % от массы рядовой шихты испытывали в укрупненной лабораторной печи УХИНа (см. табл. 3).

Таблица 3

Результаты опытных коксований шихты с добавкой отвержденных побочных продуктов КХП

Показатели	Шихта		
	Эталонная	С добавкой № 1	С добавкой № 2
Выход основных продуктов коксования			
Кокс	73,7	74,1	74,2
Смола	3,1	3,9	4,1
Сырой бензол	1,01	1,02	1,01
Коксовый газ	14,1	13,0	13,0
Прочностные характеристики кокса			
М ₂₅	90,3	92,4	91,0
И ₁₀	9,7	9,3	8,9

Как видно из данных табл. 3, добавка отвержденных побочных продуктов КХП является эффективным мероприятием, т.к. приводит к увеличению выхода кокса и улучшению его качества.

Возвращаясь к внесению в шихту добавок в жидком состоянии, необходимо отметить следующее. Механическая прочность кокса при добавках фусов имеет тенденцию к повышению, а при добавке кислой смолки, наоборот, к снижению. Существенного же изменения механической прочности не происходит. Показатели «горячей» прочности также практически не претерпевают изменений. Более действенным фактором, влияющим на прочность кокса, является тепловой режим коксования. При обороте печей 22,0 ч показатель М₂₅ кокса при добавках в шихту всех указанных присадок увеличивается на 0,2-0,3 %, а показатель М₁₀ – снижается на такую же величину.

Показатели CRI реакционной способности кокса по методу «Nippon Steel», прочности кокса после реакции – CSR и образование класса < 0,5 мм после реакции – А_v не зависят от присадок указанных отходов к шихте в исследуемых количествах. Заметное влияние на эти показатели оказывает тепловой режим коксования, причем, в том же направлении, что и на «холодную» прочность кокса. При общих низких показателях «горячей» прочности кокса (показатели для зарубежных коксов: CRI – 25-30 %, CSR > 60 %) показатель CRI снижается на 5-7 % (абс.), а CSR повышается на ~ 7 % (абс.).

Выход товарного кокса класса > 25 мм от валового при добавках фусов имеет тенденцию к повышению – на 0,1-0,2 %, при добавках кислой смолки – напротив, к снижению на такую же величину.

Введение присадок фусов в количестве 1 % не оказывает влияния на кладку коксовых печей. Наличие же

в кислой смолке свободной серной кислоты требует ее нейтрализации перед подачей в шихту одним из известных способов, которые применяются для подготовки кислой смолки к использованию в качестве компонента дорожных дегтей или других целей. Содержание нейтрализованной кислой смолки в шихте не должно превышать 0,3 %. При этом температурный режим коксования должен строго соответствовать требованиям ПТЭ, чтобы не допускать локальных перегревов кладки камер коксования.

Отходы смоляных хранилищ фактически представляют собой смесь смолы с твердыми частицами угля, полуккокса и кокса, уносимыми парогазовой фазой в газосборник. Добавка этих отходов в количестве 1 % к шихте на открытом угольном складе приводит к улучшению показателей качества кокса: М₂₅ – на 1-2 % и М₁₀ – на 0,2-0,5 %.

Таким образом, эффективность использования добавок каменноугольных фусов, отходов смоляных хранилищ и кислых смол химических цехов может быть обеспечена при добавлении их в количестве 1-2 %.

Согласно производственным данным, при переработке в год 1540244 т сухой шихты может образовываться осадков (фусов) смолоперерабатывающего цеха – 606 т, цеха улавливания – 770 т, жидких продуктов цеха улавливания – 1610 т, кислой смолки цехов улавливания и переработки сырого бензола – 1562 т, т.е. всего 4548 т вторичных продуктов химических цехов, пригодных к подаче в шихту или 0,3 % от массы переработанной шихты. Таким образом, количество ресурсов вторичных продуктов химических цехов для добавления их в шихту помимо утилизации может обеспечить увеличение выхода и улучшения качества небольшого количества доменного кокса.

В 2011 г. на ПАО «ЗАПРОЖКОКС» выполнялись опытно-промышленные исследования по оценке эффективности применения отработанных нефтяных водно-эмульсионных промышленных масел для омасливания угольной шихты, используемой для коксования.

В качестве омасливающей добавки было предложено использовать нефтяную водно-масляную эмульсию отработанных промышленных масел тепловозов МС 20 и МС 14.

Сточные воды, содержащие эмульгированные масла и нефтепродукты, формируются практически на всех машиностроительных, металлургических, нефтедобывающих, газотранспортных предприятиях, в речных и морских портах. Эмульгированные смеси характеризуются высокой кинетической и термодинамической устойчивостью, поэтому их разделение традиционными методами (флотацией, отстаиванием, коагуляцией, фильтрованием, сорбцией) является неэффективной, а в некоторых случаях и невозможной. Это обуславливает актуальность поиска рациональных путей использования таких продуктов.

Опытно-промышленные коксования типовой шихты завода с добавлением к ней указанных добавок проводились на коксовых батареях №№ 5 и 6 в течение пятнадцати суток. При этом определялась насыпная масса исходной и омасленной шихты, показатели ее качества, режима коксования, выход кокса и показателями его качества – в том числе реакционной способности и послереакционной прочности.

Для проведения эксперимента была смонтирована опытная установка, состоящая из емкости, насоса, трубопроводов, подающих эмульсию в распылительную форсунку, расположенную над конвейером с устройством для перемешивания шихты [6]. Эмульсия в шихту подавалась при температуре 60-80 °С; расход эмульсии на массу шихты постоянно контролировался.

Для оценки влияния омасливания шихты отработанными маслами на ее свойства, режим коксования, выход и качества получаемого из нее доменного кокса в период проведения исследований постоянно проводился отбор проб шихты и кокса, а также регистрировались технологические параметры режима батарей №№ 5, 6 при коксовании исходной и опытной шихты.

Из промышленных партий кокса, произведенного на батареях №№ 5-6 из опытной и исходной шихты, производился отбор проб для определения показателей технического анализа, ситового состава (массовой доли кусков +80 мм и -25 мм, %), механической прочности (M_{25} , M_{10} %), а также реакционной способности CRI и прочности остатка кокса после реакции CSR %. Отбор проб и определение показателей качества угольной шихты и доменного кокса проводился специалистами отдела технического контроля завода и центральной заводской лаборатории в соответствии с существующей нормативной документацией.

Свойства полученного кокса приведены в табл. 4.

Таблица 4

Качество доменного кокса, полученного из опытных шихт

Дата	Качественные показатели, %									
	W^r	A^d	V^{daf}	S^d	M_{25}	M_{10}	Содержание класса, мм		CRI	CSR
							+80	-25		
4.10.11	4,8	11,7	0,5	0,65	89,2	6,8	6,2	3,8	40,4	42,1
5.10.	4,8	11,6	0,4	0,60	90,4	6,2	4,4	3,9	41,2	40,2
6.10	4,7	11,0	0,5	0,62	90,0	6,6	5,1	3,8	42,8	38,2
7.10	4,9	11,8	0,6	0,69	90,2	6,4	4,8	3,8	41,3	40,5
8.10	4,7	11,2	0,4	0,67	89,8	6,8	6,7	3,6	41,3	40,6
9.10	4,8	11,5	0,6	0,65	89,6	6,6	4,4	3,9	43,3	38,6
10.10	4,7	11,6	0,5	0,70	89,8	6,4	4,7	3,8	42,2	39,8
11.10	4,8	11,8	0,5	0,80	90,0	6,2	4,9	3,9	41,1	40,7
Среднее	4,8	11,5	0,5	0,67	89,9	6,5	5,2	3,8	41,7	40,1
Сопоставительный период (без добавки)	5,0	11,8	0,5	0,70	89,5	6,7	7,1	3,7	43,4	38,7

Анализ полученных результатов исследования позволил сделать следующие основные выводы:

- применение добавки привело к увеличению насыпной массы шихты на $0,046 \text{ т/м}^3$ при средних значениях насыпной массы до омасливания $0,722 \text{ т/м}^3$ и после омасливания $0,768 \text{ т/м}^3$; средний расход добавки масла составил $1,270 \text{ л/т}$ (минимальный – $0,840 \text{ л/т}$; максимальный – $1,693 \text{ л/т}$);
- показатели качества шихты до и после омасливания практически остались в пределах допустимой погрешности определений;
- показатели прочности доменного кокса изменились следующим образом:
 - прочность кокса по показателю M_{25} увеличилась на $0,4 \%$;
 - истираемость кокса M_{10} снизилась на $0,2 \%$;
 - содержание класса кокса $+80 \text{ мм}$ снизилось на $1,9 \%$;
 - достигнуто незначительное улучшение прочности кокса по показателям CRI (снижение на $1,7 \%$) и CSR (увеличение на $1,4 \%$).
- влияние омасливания шихты нефтепродуктами (отработанными маслами) выразилось в увеличении её насыпной массы, при этом не привело к значительным изменениям в показателях, характеризующих качество кокса, но увеличило выход валового кокса из одной печной камеры на $0,342 \text{ т}$.

Выводы

1. Внесение органических добавок в угольную шихту для коксования позволяет не только квалифицированно утилизировать вторичные продукты химических цехов и водомасляные отходы, но и в некоторых случаях повысить производительность камеры коксования и улучшить качество получаемого кокса.
2. Экспериментально в промышленных условиях показана эффективность способа отверждения жидких продуктов цеха улавливания и добавления их в твердом виде к угольной шихте, используемой для производства кокса.
3. Опытными промышленными коксованиями показана эффективность добавления в угольную шихту нефтяной водно-масляной эмульсии отработанных промышленных масел с целью как ее утилизации, так и повышения производительности коксовой батареи.

Библиографический список

1. Торяник Э.И. Исследование маслоотходов сточных вод прокатного производства для омасливания угольных шихт. / Э.И. Торяник, Ю.С. Кафтан, Б.А. Голод [и др.] // *Кокс и химия*. – 1977. – № 2. – С. 7-8.

2. Горшков П.Г. Использование органических добавок с целью увеличения насыпной плотности угольной шихты. / П.Г. Горшков, П.Г. Помазан, М.И. Блохин, Э.И. Торяник, А.А. Лобов // *Кокс и химия*. – 2006. – № 2. – С. 13-18.

3. Трифонов Н.Г. Особенности производства кокса из угольной шихты с участием органических добавок / Н.Г. Трифонов, П.Г. Горшков, П.Г. Помазан, Э.И. Торяник [и др.] // *Кокс и химия*. – 2007. – № 6. – С. 23-31.

4. Старовойт А.Г. Утилизация отходов коксохимического производства. 1. Отходы цехов улавливания и сероочистки / А.Г. Старовойт, П.И. Пидгурский, Э.И. Торяник, И.В. Шульга // *Кокс и химия*. – 2000. – № 6. – С. 35-42.

5. Кафтан Ю.С. Свойства кокса из угольных шихт с различными добавками / Ю.С. Кафтан, И.В. Шульга, Е.В. Миненко, П.Н. Бондарчук, Ю.В. Телешев // *Кокс и химия*. – 2000. – № 6. – С. 13-19.

6. Рубчевский В.М. Пристрій для введення присадок у шихту / В.М. Рубчевський, Ю.О. Чернишов, Е.І. Торянік Е.І. Патент на корисну модель № 20970, МПК(2007) C10B57/00, 15.02.2007, Бюл. № 2.

7. Кауфман С.И. Утилизация вторичных продуктов химических цехов коксохимического производства. / С.И. Кауфман, Н.С. Кириенко, А.В. Квасов, Э.И. Торяник, Ф.Ф. Чешко, И.В. Шульга, И.Н. Питюлин // *Кокс и химия*. – 1999. – № 8. – С. 27-30.

8. Нагорный Ю.С. Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в шихте для коксования / Ю.С. Нагорный, В.М. Гуляев, Л.И. Глуценко // *Кокс и химия*. – 1993. – № 1. – С. 12-14.

9. Гуляев В.М. Использование смолосодержащих отходов коксохимического производства в угольной шихте для коксования / В.М. Гуляев, А.Ю. Мельничук, В.А. Маховский // *Кокс и химия*. – 1996. – № 10. – С. 6-8.

10. Гуляев В.М. Влияние добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства на качество кокса / В.М. Гуляев, В.Д. Барский, А.Г. Рудницкий // *Кокс и химия*. – 2011. – № 5. – С. 10-19.

11. Гуляев В.М. Влияние на качество кокса добавок в шихту побочных продуктов коксохимического производства / В.М. Гуляев, В.Д. Барский, А.Г. Рудницкий // *Кокс и химия*. – 2011. – № 7. – С. 2-11.

12. Чешко Ф.Ф. Предварительная обработка вторичных продуктов химического производства перед их подачей в шихту для коксования / Ф.Ф. Чешко, И.Н. Питюлин, Э.И. Торяник, Ю.С. Кафтан, В.И. Пилипенко, С.С. Торяник // *Кокс и химия*. – 2002. – № 9. – С. 22-25.

Рукопись поступила в редакцию 03.10.2016

THE USE OF SECONDARY PRODUCTS OF CHEMICAL PLANTS AND OILS IN THE PRODUCTION OF METALLURGICAL COKE

© Borysenko A.L., PhD in technical sciences, Cheshko F.F., PhD in technical sciences, Toryanik E.I, PhD in technical sciences (SE "UKHIN"), Tkalic G.M., Ovchinnikova S.A. (PJSC "ZAPORIZHCOKE"), Yacenko Yu.A. (PJSC "Makeevkoks"), Donskoy D.F., PhD in technical sciences (NTU "KhPI")

The article presents the results of laboratory and industrial researches of coking coal blend of different compositions with the additions of by-products of chemical plants and petroleum processing as well as water-oil emulsions and used industrial oils. The efficiency of these additives in the coking process has been indicated by their influence on the yield and quality of the produced coke. The results have been presented of pilot industrial coking of coal blends with organic additives, which was prepared in various ways.

Keywords: coal blend, coking, additions, by-products, chemical plants, petroleum processing, water-oil emulsions, used industrial oils.
