

УглеХимический журнал

3

Научно-технический
журнал

Выходит шесть номеров в
год

Основан в сентябре 1993 г.

У Ч Р Е Д И Т Е Л И:

Украинская научно-
промышленная
ассоциация
УКРКОКС

ГОСУДАРСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
«УКРАИНСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УГЛЕХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ
(УХИН)»

Государственное
предприятие

"Государственный институт
по проектированию
предприятий
коксохимической
промышленности"
(ГП "Гипрококс")

Журнал входит в перечень
изданий для публикации тру-
дов соискателей ученых сте-
пеней.

При перепечатке материалов
ссылка на журнал
обязательна.

За содержание рекламных
материалов редакция
журнала ответственности
не несет.

Цена договорная.

Содержание

стр.

- Романюк И.В., Сикан И.И.* Взгляд в будущее через призму истории – 80 лет коксохимическому производству КХП ПАО «Арселормиттал Кривой Рог»..... 4
- Романюк И.В., Сикан И.И., Мукина Н.В., Селин С.С., Дроздник И.Д., Мирошниченко Д.В.* Особенности формирования и перспективы развития угольной сырьевой базы коксохимического производства КХП ПАО «Арселормиттал Кривой Рог»..... 12
- Романюк И.В., Сикан И.И., Скрипий Ю.Н., Черванев В.С., Гончаров В.И., Дячук Я.И., Мукина Н.В. Фидчунов А.Л., Шульга И.В.* Перекладка, горячие ремонты коксовых батарей № 1, 2 на КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»..... 18
- Скрипий Ю.Н., Каренов Р.В., Мукина Н.В., Банников Л.П.* Использование отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки для разложения солей аммония избыточной надсмольной воды..... 30
- Сикан И.И., Скрипий Ю.Н., Каренов Р.В., Мукина Н.В., Банников Л.П.* Особенности работы установки производства серной кислоты по методу WSA «HALDOR TOPSOE» в условиях снижения ресурсов сероводорода коксового газа.. 35

Journal of Coal Chemistry

3

Bimonthly scientific and
technical journal

Founded in 1993

FOUNDERS:

Ukrainian Scientific
Industrial
Association
UKRKOKS

STATE ENTERPRISE
«UKRAINIAN
STATE
RESEARCH
INSTITUTE
FOR CARBOCHEMISTRY
(UKHIN)»

State enterprise "State
Institute for Designing
Enterprises of Coke Oven and
By-product Plants"
(SE "Giprokoks")

This journal is included in
the list approved by for
publication of works by
candidates for a scientific
degree.

Mention of the source when
reprinting papers is obligatory.
The Editorial Board is not
responsible for the content of
advertising materials.

The price is subject to agree-
ment.

Contents

page.

- Romanyuk I.V., Sikan I.I.** Looking to the future through the review of history – 80 years of coke production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"..... 4
- Romanyuk I.V., Sikan I.I., Mukina N.V., Selin S.S., Drozdnik I.D., Miroshnichenko D.V.** The features of formation and perspectives of the development of the coal resource base for coke production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"..... 12
- Romanyuk I.V., Sikan I.I., Skripiy Yu.N., Chervanov V.S., Goncharov V.I., Dyachuk Ya.I., Mukina N.V., Fedchunov A.L., Shulga I.V.** The relining and the hot repair of coke oven battery number 1, 2 at coke production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"..... 18
- Skripiy Yu.N., Karenov R.V., Mukina N.V., Bannikov L.P.** The using of waste solution of vacuum-carbonate desulfurization for the decomposition of ammonium salts of wastewater..... 30
- Sikan I.I., Skripiy Yu.N., Karenov R.V., Mukina N.V., Bannikov L.P.** Features of the WSA "HALDOR TOPSOE" sulphuric acid plant operating in the case of H₂S decreasing in coke oven gas resource..... 35

© SE «UKHIN», Journal of Coal Chemistry, 2016
ISSN 1681-309X



Уважаемые коллеги!

2 августа 2016 года исполняется 80 лет коксохимическому производству ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Металлургическую отрасль сложно представить без коксохимической промышленности, ведь кокс – неотъемлемый элемент технологии получения чугуна, так называемый «черный хлеб» металлургии, а коксохимическое производство – база черной металлургии, ее опора и оплот.

В далеком 1936 году в криворожской степи, в непосредственной близости от заработавшего за два года до этого металлургического завода, усилиями сотни человеческих рук были построены и введены в работу первые коксовые батареи.

За 80 прошедших лет в историю коксохимического производства было вписано немало страниц: на долю коксохимиков выпадали и радости, и горести. Но несмотря на все трудности и испытания, которые довелось пережить заводу, коксохимическое производство выстояло и превратилось в одно из крупнейших предприятий отрасли, одно из самых больших подразделений ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», которое в течение всего этого времени неизменно обеспечивает качественным коксом доменщиков нашего предприятия.

Нельзя не вспомнить в этот праздничный день всех тех, благодаря кому было создано доброе имя одного из самых уважаемых производств, благодаря кому производство работает, развивается, становится лучше. Эти слова благодарности звучат в ваш адрес, работники коксохимического производства!

Все вы – от простого рабочего до директора производства – являетесь настоящей гордостью и славой нашего предприятия. Именно от вашего ежедневного нелегкого, но такого нужного труда зависит развитие не только родного завода, но и всего нашего предприятия, индустриальная мощь Украины, ее будущее.

В этот торжественный день примите самые искренние слова признания, глубочайшего уважения и благодарности за ваш профессионализм и добросовестный труд, а также самые теплые пожелания вам и вашим семьям. Крепкого здоровья, сил, счастья, благополучия и, конечно же, мира – в семьях и на нашей земле.

От всей души желаю вам жизненного оптимизма, стабильности, творческого вдохновения и неисчерпаемой энергии для новых идей, трудовых достижений и свершений!

**Генеральный директор
ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»
Парамжит Калон**

ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ ЧЕРЕЗ ПРИЗМУ ИСТОРИИ – 80 ЛЕТ КОКСОХИМИЧЕСКОМУ ПРОИЗВОДСТВУ ПАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ»

© И.В. Романюк¹, И.И. Сикан²

ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина

¹ Романюк Игорь Васильевич, директор КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Igor.Romanyuk@arcelormittal.com

² Сикан Иван Иванович, главный инженер КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Ivan.Sikan@arcelormittal.com

В статье представлены сведения по истории производства, этапы его становления. Показаны достижения и направления дальнейшего развития КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Ключевые слова: история, развитие, реконструкция, внедрение.



2 августа 2016 года исполняется 80 лет коксохимическому производству ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Сложно представить жизнь человека в XXI веке без телефона, компьютера, телевидения, поездки на автомобиле, автобусе, поезде, самолете. Да и наш повседневный быт не возможен без утренней чашки кофе, сваренного в кофеварке, семейного обеда и ужина, приготовленного в удобной красивой посуде на газовой или электрической плите. Мы даже не обращаем внимания на повседневное использование металла в нашем быту, настолько это для нас стало обыденным и привычным.

А ведь если бы наши предки не придумали и усовершенствовали способы получения металла, человечество до сих пор бы жило в каменном веке. Развитие металлургии стало основой для очередного витка эволюции и прогресса, наполнило нашу жизнь всевозможными благами и комфортом.

Современная черная металлургия прочной нитью связана с коксохимией. Кокс – неизменное слагающее технологии получения чугуна, так называемый «черный хлеб» металлургии, а коксохимическое производство – база черной металлургии, ее опора и оплот. И это не высокопарные слова. Это современные реалии. Чем активнее развивается металлургическое производство, тем более жесткими становятся требования к качеству кокса.

Бурное развитие металлургической промышленности в бывшем СССР требовало укрепления и совершенствования коксохимической базы Союза. А поскольку Кривой Рог географически располагается на одном из самых крупных железорудных месторождений Европы, решение вопроса о строительстве Криворожского металлургического завода было очевидно. Поэтому в 1929 году Советом Народных Комиссаров, Советом Труда и Оборона СССР было принято решение наряду со строительством будущего металлургического гиганта строить и коксохимический завод. Ведь без собственного поставщика кокса не обойтись.

В первые годы советской власти строительство большинства коксохимических заводов в СССР осуществлялось по проектам иностранных фирм, под руководством иностранных специалистов. Криворожский коксохимический завод был одним из первых заводов, который строился по отечественному проекту института ГИПРОКОКС и под руководством отечественных специалистов.

За несколько лет в степи, в непосредственной близости от Криворожского металлургического завода началась стройка Криворожского коксохимического завода.

Вначале, в 1932-1933 г., были построены первые жилые дома, столовая, склады, мастерские и другие вспомогательные постройки, проложены железнодорожные пути. Без данной инфраструктуры нельзя было начинать стройку завода, ведь в те годы Кривой Рог не был большим и населенным городом, а на строительство металлургического и коксохимического заводов съезжались специалисты со всего Союза.

21 октября 1934 года началось бетонирование фундаментной плиты коксовой батареи № 1. Тем-

пы стройки были высокими, и уже 9 января 1936 года были загружены шихтой камеры коксовой батареи № 2, а через несколько дней – коксовой батареи № 1. И все же официальной датой рождения Криворожского коксохимического завода является 2 августа 1936 года. Именно в этот день «Акт приемки Криворожского КХЗ в составе углеподготовительного, коксового и химического цехов» был подписан и утвержден Приказом № 362 Главного управления металлургической промышленности СССР.



Следует отметить, что первые коксовые батареи № 1, 2 не были похожи на нынешние батареи.

Коксовая батарея № 1 состояла из 61-й печи системы Беккер-Гипрококк и 5-ти печей системы Грум-Гржимайло, а коксовая батарея № 2 – из 69-ти печей системы Беккер-Гипрококк. Объем камер составлял 20 м^3 , полезная высота – 4 м, длина – 12,308 м, а средняя ширина – 407 мм, периоды коксования в этих батареях – 16 ч.

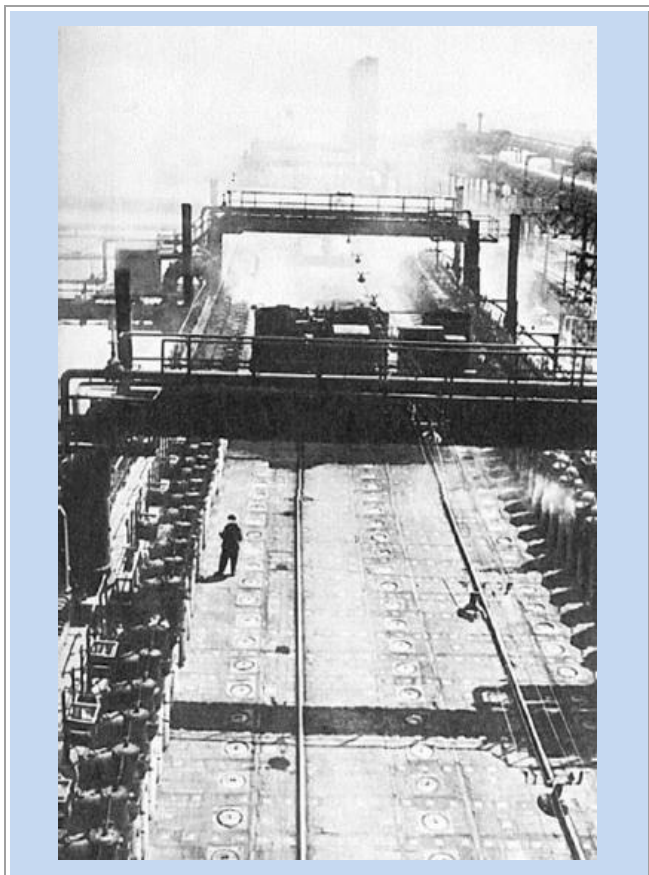
Первой продукцией завода были кокс, смола и аммиачная вода.

В октябре-декабре 1936 г. на заводе были введены в эксплуатацию сульфатное отделение с двумя сатураторами и бензольное отделение. Таким образом, к списку производимой продукции добавились сульфат аммония и бензол.

В 1936 году Криворожский коксохимический завод произвел:

- 792,0 тыс. тонн кокса валового 6 %-ной влажности;
- 28,0 тыс. тонн смолы каменноугольной;

- 9,0 тыс. тонн сульфата аммония;
- 8,1 тыс. тонн бензола.



В августе 1941 года основное оборудование и часть опытных сотрудников Криворожского коксохимического завода, так же, как и Криворожского металлургического завода, были эвакуированы на Урал – в Нижний Тагил. Эвакуация оборудования и остановка завода велись в условиях, когда над городом кружили немецкие бомбардировщики. Завод перешел на режим военных условий – в цехах была введена светомаскировка, установлено круглосуточное дежурство и усилена охрана. Люди по несколько суток не покидали цеха. В августе батареи были охлаждены вместе с шихтой и коксом, а то оборудование, которое не попало под эвакуацию, было уничтожено. Враг так и не смог воспользоваться мощностями завода.

За время оккупации фашисты разрушили город. Криворожский коксохимический завод лежал в руинах.

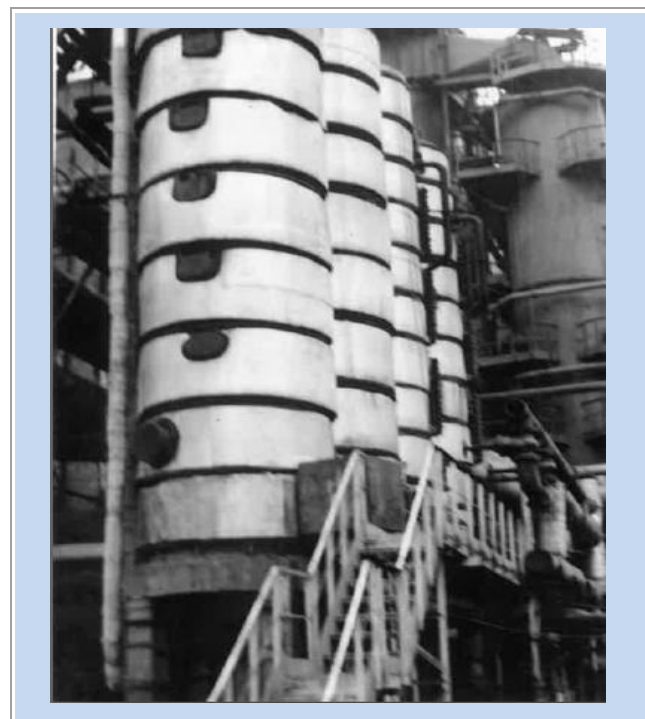
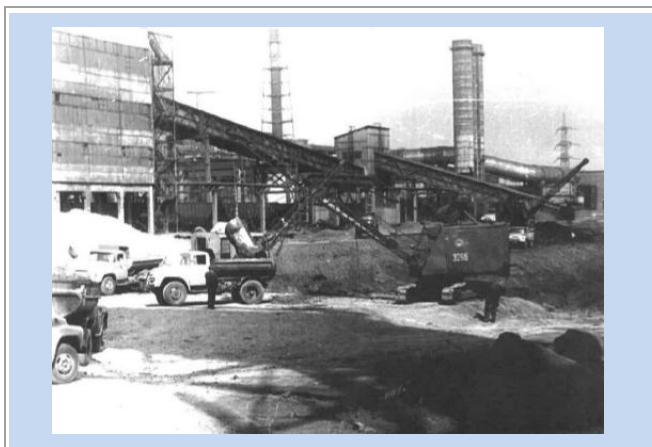
И все же, мирное время настало, а вместе с ним и наступил период восстановления промышленности.



Восстановление завода велось не столь быстро, как стройка. На первом этапе криворожские коксохимики разбирали завалы и руины, восстанавливали ремонтную базу. По-настоящему интенсивное восстановление началось в 1948 году. И уже 22 февраля 1949 года был выдан кокс из коксовой батареи № 1, а 30 сентября 1949 года – из коксовой батареи №2.



С вводом в эксплуатацию 01 июля 1951 года коксовой батареи № 3, а 12 декабря этого года – коксовой батареи № 4 увеличилась производительность завода по коксу. По мере строительства коксовых батарей расширялись углеподготовительный цех и химическое крыло завода.



В мае 1960 года было закончено строительство пятой по счету коксовой батареи № 6, а на следующий год 25 апреля 1961 года был выдан кокс из шестой по счету коксовой батареи № 5 и мощность

завода по сухому валовому коксу составила 2648,5 тыс. тонн в год.

Поскольку сырьевая база завода состояла преимущественно из высокосернистых углей Донецкого бассейна, то возникла необходимость в строительстве цеха по очистке коксового газа от сероводорода с получением серной кислоты. В 1964 году был введен в эксплуатацию цех сероочистки и завод стал использовать для производства сульфата аммония серную кислоту собственного производства.



В Государственном металлургическом комитете при Госплане СССР было принято решение о расширении завода до 5,1 млн. тонн кокса в год. Ведь по уровню 1965 года криворожский коксохим входил в тройку самых крупных производителей кокса в Союзе.

В 1967 году началось строительство коксовой батареи № 7, нового цеха улавливания, закрытого склада угля с дозировочным отделением в углеподготовительном цехе, II-й очереди цеха очистки коксового газа от сероводорода с получением серной кислоты вакуум-карбонатным способом и расширение энергоцеха.

24 апреля 1969 года ввели в эксплуатацию коксовую батарею № 7 с комплексом коммуникаций и сооружений, коксортировкой № 3 и с установками сухого тушения, которые были выделены в отдельный коксовый цех № 2. Строительство кок-

сового цеха № 2 было продолжено и 1 марта 1970 года была введена в эксплуатацию коксовая батарея № 8; 16 января 1971 года – коксовая батарея № 9, а 26 октября 1971 года – коксовая батарея № 10.

При увеличении производительности коксового блока необходимо было также расширять мощности по углеподготовке и переработке химических продуктов коксования. В 1969-70 гг. было завершено строительство нового углеподготовительного цеха с закрытым угольным складом. В этот же период введен в эксплуатацию цех улавливания химических продуктов коксования № 2. Новый цех имел в своем составе инновационную на то время установку по биологической очистке сточных вод с использованием микроорганизмов для разрушения фенолов, роданидов и цианидов. Нужно сказать, что именно Кривой Рог стал первопроходцем в данной технологии. Криворожские специалисты вместе с научными работниками из института УХИН «колдовали» над подбором режима работы биохимии, ведь погубить микроорганизмы было очень легко, а их восстановление было бы длительным и сложным. Впоследствии данная технология получила распространение на всех коксохимических производствах Союза и по сей день успешно используется.



В последующие годы производилась реконструкция действующих мощностей завода:

– коксовые батареи №№ 1, 2 были реконструированы с увеличением мощности каждая до 623,5 тыс. тонн кокса валового 6 %-ной влажности в год, а коксовые батареи №№ 3, 4 – до 630 тыс. тонн

кокса валового 6 %-ной влажности в год. Первый кокс после реконструкции на батарее № 2 был выдан 26 января 1974 года, на батарее № 1 – 14 января 1975 года, на батарее № 3 – 17 марта 1978 года и на батарее №4 – 01 марта 1979 года;

– в цехе улавливания № 1 были введены в эксплуатацию новый машинный зал с нагнетателями коксового газа с электроприводом, бензолное (в 1975 г), аммиачное и сульфатное отделения с получением сульфата аммония бессатураторным способом (в 1985 г.);

– в цехе улавливания № 2 была введена в эксплуатацию вторая очередь биологической очистки сточных вод;

– расширена ремонтная база завода: создан котельный участок и вулканизационная мастерская в ремонтно-механическом цехе и образован цех по ремонту коксового оборудования.

Следующий этап реконструкции завода начался в 80-90-х годах прошлого столетия.

25.09.1985 г. после реконструкции была введена в эксплуатацию коксовая батарея № 6, а 16.06.1986 года – коксовая батарея № 5 с новой коксортировкой № 2 и установкой беспылевой выдачи кокса.

80-е годы прошлого века ознаменовались поиском новых технологических решений, позволяющих получить кокс высокого качества с использованием слабоспекающихся углей. Для решения данной задачи в 1984 году между японской фирмой "Ниппон Стил Ко" и Министерством черной металлургии СССР был подписан контракт, согласно которому было поставлено оборудование для установки частичного брикетирования шихты. В 1987 г. установка в составе 5-ти брикетных агрегатов с проектной производительностью 1200 тыс. тонн/год брикетов фактической влажности была введена в эксплуатацию. Установка успешно работала, а в декабре 1994 года была остановлена из-за отсутствия связующего.

В 1987-1988 г. по проекту Гипрококса была построена и введена в эксплуатацию пиковая парокотельная с 2-мя котлами производительностью по пару 100 т/ч.

В 1988 году была выполнена перекладка кирпичной кладки простенков по коксовой батарее №

8, в 1989 году – коксовой батареи № 7 и в 1991 году – коксовой батареи № 9. Впервые на Криворожском коксохиме при ремонте коксовых батарей № 7-9 был применен групповой метод ремонта с использованием безобжиговых динасовых огнеупоров. Такой вид ремонта должен был продлить срок службы батарей на 10-15 лет.

С распадом СССР, Криворожский коксохимический завод, также как и другие украинские предприятия черной металлургии, переживали глубокий кризис. Отсутствие сырья вынужденно требовало переводить батареи на удлиненные периоды коксования. Предприятиям не выделялись средства на модернизацию.

Руководство завода понимало, что без обновления мощностей, «удержаться на плаву» будет сложно. Поэтому за счет собственных средств по старым проектам в прежних габаритах в 1996 году был выполнен ремонт кладки камер коксования коксовой батареи № 2, а в 1999 году – коксовой батареи № 1.



Наряду с обновлением фондов, старые коксовые батареи выводились из эксплуатации. Изнашивалось и оборудование химических цехов, затраты на ремонт которого были очень высокими. Поэтому в сентябре 1996 г. в связи с моральным и физическим износом оборудования цеха улавливания № 2, согласно рабочему проекту института «Гипрококс» была выполнена передача коксового газа коксовых батарей №№ 7, 9 в цех улавливания № 1 с последующим выводом из эксплуатации оборудования цеха улавливания № 2.

В соответствии с Постановлением Кабинета Министров Украины от 04.10.96 № 1213 «О создании Криворожского государственного горно-металлургического комбината «Криворожсталь» и приказом Министерства промышленности Украины № 178 от 08.10.1996 Криворожский коксохимический завод вошел в состав Криворожского Государственного горно-металлургического комбината «Криворожсталь» на правах коксохимического производства.

С целью обновления основных производственных фондов, в том числе и природоохранного назначения, а также с целью дальнейшего повышения технологического уровня развития предприятия и экологической безопасности, руководством предприятия был взят курс на реконструкцию и техническую модернизацию с внедрением современных прогрессивных технологий.

Начиная с 2004 года начаты работы по реконструкции объектов комплекса коксовых батарей № 3, 4, внедрение которых позволило не только увеличить объемы производства на КХП, но и решить ряд экологических задач, внедрив на коксохимическом производстве последние мировые технические достижения.

В 2007 году введены в эксплуатацию коксовые батареи № 3, 4 с проектной мощностью 550 тыс. тонн в год кокса валового 6 %-ной влажности каждая. Реконструкцией комплекса предусмотрено строительство основных агрегатов коксохимического производства – коксовых батарей № 3 и № 4 современной конструкции с применением новых технических решений по огнеупорной кладке, машинам и оборудованию, современным системам АСУТП, защите окружающей среды от производственных выбросов, а также строительство новых трактов шихтоподачи, новой угольной башни, объектов мокрого тушения кокса, коксортировки, реконструкция отделений цеха улавливания с установкой нового оборудования, реконструкция цеха сероочистки, строительство новых межцеховых коммуникаций, расширение биохимической установки по очистке сточных вод.

В составе комплекса в 2005 году введен в эксплуатацию закрытый цикл конечного охлаждения коксового газа, что позволило полностью ликви-

дировать выбросы вредных веществ в атмосферу с градиентом конечного охлаждения.



В 2008 году введена в эксплуатацию вторая ступень очистки коксового газа от сероводорода, что позволило значительно сократить выбросы сернистого ангидрида в атмосферу, а в 2009 году – новое серноокислотное отделение.

В 2009 году полностью завершена модернизация закрытого склада угля, установлены автодозаторы фирмы «Шенк», обеспечивающие точность дозирования шихты $\pm 0,5\%$.

В 2010 году завершено строительство установки по утилизации отработанного раствора цеха сероочистки.

Для снижения экологической нагрузки на город на предприятии был начат поэтапный процесс объединения воздушников аппаратов и емкостей в общий коллектор с подключением в газопровод прямого коксового газа. На первом этапе (2009-2011 гг.) выполнены работы на складе смолы, масел, бензола, в отделении конденсации, в сульфатном отделении; на 2 этапе (2011-2012 гг.) выполнены работы в бензольном отделении. Реализация данного мероприятия позволила ликвидировать выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от воздушников емкостей цеха улавливания.

В 2009-2012 г. с целью обеспечения степени очистки коксового газа от сероводорода до $0,5 \text{ г/м}^3$ согласно новым требованиям по экологии была выполнена поэтапная реконструкция цеха сероочистки со строительством нового серноокислотного

отделения по технологии «Хальдор Топсе» (Дания).



Наряду со строительством новых объектов выполнены крупные капитальные ремонты:

- силоса закрытого склада угля в углеподготовительном цехе;
- вагоноопрокидывателей №№ 2, 3 с заменой роторов;
- коксовых батарей №№ 1, 2 с ремонтом кладки печей и оборудования;
- оборудования цеха улавливания: абсорберов в сульфатном отделении, трубчатой печи в бензольном отделении.

Сегодня коксохимическое производство обеспечивает доменное производство предприятия исключительно высококачественным коксом, успешно справляясь с планами по производству, а химические цеха выпускают высококачественную химическую продукцию – смолу каменноугольную, смолу тяжелую улавливания из кислой смолки, бензол сырой каменноугольный, сульфат аммония, кислоту серную техническую – которая успешно реализуется на Украинском и мировом рынке.

За 80 лет на коксохимическом производстве произведено:

кокса валового 6% влажности	– 228779 тыс. т;
смолы каменноугольной	– 9634 тыс. т
бензола сырого каменноугольного	– 1665 тыс.т
сульфата аммония	– 2429 тыс.т

Модернизация производства и приобретение оборудования осуществляется по всем цехам и подразделениям КХП. Таким образом, путь для

реализации новых перспектив открыт, и движение по нему уже начато: ведь впереди реализация еще очень многих интересных идей. В первую очередь – это реконструкция объектов комплекса коксовых батарей №№ 5-6.

До недавнего времени основой угольной сырьевой базы Украины являлись угли Донецкого угольного бассейна. В связи с недоступностью данного сырья, коксохимиками используются в настоящее время дорогостоящие американские, австралийские, российские, польские угольные концентраты. В настоящее время сырьевая база коксования претерпевает существенные изменения, и количество хорошо спекающихся углей К, Ж и ОС в шихте неуклонно снижается. При этом в мире и в Украине имеются значительные запасы газовых и слабоспекающихся углей.

Для улучшения качества металлургического кокса всё большее значение приобретает необходимость увеличения импорта хорошо спекающихся углей или использование в Украине технологий подготовки шихты, позволяющих производить кокс из шихты с долевым участием более 50 % газовых и слабоспекающихся углей. Одним из таких процессов является технология коксования предварительно уплотнённой (трамбованной) угольной шихты.

Начиная с ноября 2013 года на предприятии были начаты работы по проектированию объектов комплекса коксовых батарей №№ 5-6, внедрение которых позволит не только увеличить объемы производства на КХП, но и решить ряд экологических задач, внедрив на коксохимическом производстве последние мировые технические достижения. Реконструкцией комплекса предусмотрено строительство основных агрегатов коксового про-

изводства с использованием технологии трамбования угольной шихты с применением новых технических решений по огнеупорной кладке, машинам и оборудованию, по современным системам автоматизированного контроля производства, мероприятиям защиты окружающей среды от производственных выбросов, а также строительство новых трактов шихтоподачи, новой угольной башни, объектов мокрого тушения кокса, коксортировки, реконструкция отделений цеха улавливания с установкой нового оборудования, строительство новых межцеховых коммуникаций и газовых трасс.

Проектная мощность коксовых батарей №№ 5-6 составляет 530 тыс. тонн в год кокса валового 6 %-ной влажности каждая.

Строительство выполняется в два этапа. На первом этапе вводится в эксплуатацию коксовая батарея № 6, а на втором – коксовая батарея № 5. Планируемая дата пуска коксовой батареи № 6 – 2016 год. Пуск коксовой батареи № 5 намечен в 2017 году.

Но все же главным богатством коксохимического производства были и остаются его люди. Это они, рабочие и руководители, своим тяжелым и повседневным трудом создали ему доброе имя одного из самых уважаемых в городе производств.

Коксохимическое производство ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» живет, действует, решает насущные проблемы.

Наш коллектив убежден, что наше предприятие и в третьем тысячелетии будет высокоэффективным и дружным, способным решать самые различные цели и задачи.

Рукопись поступила в редакцию 04.05.2016

LOOKING TO THE FUTURE THROUGH THE REVIEW OF HISTORY – 80 YEARS OF COKE PRODUCTION OF PJSC "ARCELORMITTAL KRYVYI RIH"

© Romanyuk I.V., Sikan I.I. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih")

The plant history, stages of its formation are given in the article. Progress and directions for further development of Coke Production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih" are shown.

Keywords: history, development, reconstruction, implementation.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГОЛЬНОЙ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА КХП ПАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ»

© И.В. Романюк¹, И.И. Сикан², Н.В. Мукина³, Селин С.С.⁴

ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепрпетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина

И.Д. Дроздник⁵, Д.В. Мирошниченко⁶

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

¹ Романюк Игорь Васильевич, директор КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Igor.Romanyuk@arcelormittal.com

² Сикан Иван Иванович, главный инженер КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Ivan.Sikan@arcelormittal.com

³ Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

⁴ Селин Сергей Степанович, начальник углеподготовительного цеха КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Sergey.Selin@arcelormittal.com

⁵ Дроздник Игорь Давидович, канд. техн. наук, с.н.с., заведующий коксовым отделом, e-mail: yo@ukhin.org.ua

⁶ Мирошниченко Денис Викторович, канд. техн. наук, с.н.с., зам. заведующего коксовым отделом, e-mail: dvmir79@gmail.com

Рассмотрены принципы формирования многобассейновой угольной сырьевой базы коксования. Показано, что базовую часть шихты составляют украинские и карагандинские угли (последние – собственность компании), долевое участие которых превышает 55 %.

Показано, что наличие высокозольных карагандинских углей повышает зольность всей шихты в среднем на 1 % по сравнению с шихтами остальных заводов Украины, а низкое содержание витринита (72 % против 82 % в шихтах остальных заводов) снижает механическую прочность кокса.

Внедрение технологии вдувания пылеугольного топлива (ПУТ) требуют использования низкорреакционного высокопрочного кокса ($M_{25} > 88\%$, $M_{10} < 7,5\%$, $CRI < 35\%$, $CSR > 55\%$). Внедрение технологии коксования трамбованных шихт потребует применения специальных методов оценки и контроля свойств углей и трамбуемых шихт.

Ключевые слова: коксование, сырьевая база, особенности, уголь, зольность, содержание витринита, пылеугольное топливо, трамбование шихты, свойства кокса.

Современная сырьевая база коксохимического производства Украины носит устойчивый многобассейновый характер, где, наряду с украинскими, используются импортные коксующиеся угли ближнего и дальнего зарубежья. При этом доля украинских углей постоянно сокращается, что вызвано

отработкой угольных пластов на глубинах до 600-700 м и переходом на более глубокие горизонты (1200 м и более), а также известными событиями в Донецкой и Луганской областях. В табл. 1 представлена сырьевая база коксохимических заводов Украины за 2010-2015 гг.



Из приведенных данных видно, что долевое участие украинских углей в сырьевой базе коксования за рассмотренный период снизилась с 65,7 до 34,9 % или на 30,8 %. Одновременно доля рос-

сийских углей возросла с 25,2 до 36,3 % или на 11,1 %, а американских – с 5,7 до 13,4 %, т.е. на 7,7 %.

Начиная с 2013 г. в сырьевой базе стали использоваться угли Канады, а с 2014 года – Австралии. В целом, долевое участие дальнего зарубежья за рассматриваемый период выросло с 5,8 до 22,5 % или на 16,7 %.

Бассейновая структура угольной сырьевой базы производства кокса в Украине как в настоящее время, так и в перспективе будет определяться, в основном, углями трех стран – Украины, России и США, суммарное долевое участие которых достигло 85 %.

Угольная сырьевая база коксохимического производства ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» также носит межбассейновый характер. Ее особенностью является использование, наряду с углями Украины, России и дальнего зарубежья, углей Казахстана, являющихся собственными активами компании. В табл. 2 представлена бассейновая сырьевая база КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за период 2010-2015 гг.

Таблица 1

Динамика изменения долевого участия украинских и импортных углей в сырьевой базе коксохимических заводов Украины в 2010-2015 гг.

Год	Долевое участие украинских и импортных углей, %							
	Украина	Россия	Казахстан	США	Канада	Австралия	США+Австралия+Канада	Другие*)
2010	65,7	25,2	3,0	5,7	-	0,1	5,8	0,3
2011	62,0	24,3	2,6	11,0	-	-	11,0	0,1
2012	52,3	30,3	3,3	13,2	-	-	13,2	0,9
2013	50,9	32,5	2,5	11,9	1,2	-	13,1	1,0
2014	45,8	33,0	3,9	11,9	1,9	2,6	16,4	0,9
2015	34,9	36,3	5,2	13,4	4,2	4,9	22,5	1,1

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

Таблица 2

Динамика изменения долевого участия украинских и импортных углей КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за 2010-2015 гг. (%)

Страна	Год					
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Украина	27,5	24,3	25,1	55,8	43,7	22,8
Россия	34,9	26,8	24,6	14,8	9,7	24,8
Казахстан	13,2	18,5	29,4	28,7	32,8	30,3
Дальнее зарубежье	24,4	30,4	20,9	0,7	13,8	22,1

Анализируя данные табл. 2, видно, что долевое участие украинских углей за рассматриваемый период колебалось в пределах 22,8-55,8 %. При этом, в 2010-2012 и 2015 гг. их участие составляло 22,8-27,5 %, а в 2013-2014 гг. – 55,8 и 43,7 % соответственно. Наибольшее долевое участие российских углей отмечено в 2010 г. – 34,9 %, а наименьшее в 2014 г. – 9,7 %. Использование собственных активов – углей Карагандинского бассейна, постоянно наращивалось и достигало 30,3-32,8 % в шихте.

Угли дальнего зарубежья представлены, в основном, американскими ресурсами. Их долевое участие колебалось от 0,7 % в 2013 г. до 30,4 % в 2011 г. В остальные годы доля этих углей составляла 21,2-24,4 %.

Основными компонентами украинской составляющей являлись угли марок Г, Ж и К (ЦОФ «Комсомоль-

ская», ЦОФ «Киевская», ЦОФ «Калининская», ЦОФ «Узловская», ОФ «Свято-Варваринская»).

Российскую часть сырьевой базы представляли угли марок ГЖО, Ж (Ж2) Печорского бассейна (ЦОФ «Печорская») и К, КЖ, КО Кузнецкого бассейна (ОФ «Северная»).

Карагандинский бассейн представлен концентратом марок К, КЖ, ОС ЦОФ «Восточная».

Угли дальнего зарубежья представлены, в основном, американскими углями марок ВЛК, СЛК и НЛК (марки Ж, К, ОС по ДСТУ 25543-2013) с небольшим участием австралийских и канадских, а также польских (Т-35 по классификации польских углей).

В табл. 3 представлен среднегодовой состав многобассейновой сырьевой базы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за 2010-2015 гг. и основные качественные показатели производственных шихт.

Таблица 3

Марочный состав и качественная характеристика шихт КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за 2014-2015 гг.

Страна, марка угля	Марочный состав шихт (%) по годам					
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Украина	27,5	24,3	25,1	55,8	43,7	22,8
Г	0,1	1,4	6,3	15,9	12,4	0,4
Ж	17,0	13,6	4,1	10,5	12,6	8,2
К	10,4	9,3	14,7	29,4	18,7	14,2
Россия	34,9	26,8	24,6	14,8	9,7	24,8
ГЖО	0,7	-	-	-	5,6	17,0
Ж	15,1	10,0	12,7	11,4	2,5	-
К+КЖ	-	0,9	2,2	-	-	-
К	19,0	-	-	-	-	-
К+КО	-	15,9	9,7	3,4	0,4	-
К+КО+ОС	0,1	-	-	-	1,2	7,8
Казахстан: КЖ+К+ОС	13,2	18,5	29,4	28,7	32,8	30,3
Дальнее зарубежье	24,4	30,4	20,9	0,7	13,8	22,1
ВЛК	10,1	0,7	1,8	-	3,1	6,7
СЛК	14,4	29,7	19,1	0,7	10,7	12,7
НЛК	-	-	-	-	-	2,7
<i>Качественная характеристика шихт, %</i>						
Влага, W^T	9,9	8,5	8,5	9,0	8,1	8,8
Зольность, A^d	9,6	9,6	9,6	9,2	9,1	9,0
Содержание серы, S_t^d	0,98	1,01	0,87	1,11	1,03	0,90
Выход летучих веществ, V^{daf}	29,8	29,2	28,7	29,2	29,2	29,8
Толщина пластического слоя, y , мм	17	19	18	18	17	17
Содержание класса 0-3 мм	87,5	85,2	82,0	84,0	81,3	80,8

Анализируя представленные данные, можно сделать заключение, что межбассейновая сырьевая база коксохимического производства характеризуется высокой зольностью, невысоким содержанием серы, стабильным выходом летучих веществ и достаточной спекаемостью. За рассматриваемый период помол шихты (содержание класса 0-3 мм) планомерно снижался и достиг научно обоснованного уровня 80-82 %.

Определенный интерес представляет анализ вклада украинских и импортных углей в качественную характеристику коксуемых шихт. В табл. 4 представлены усредненные качественные характеристики углей, входящих в сырьевую базу КХП, представленных в предыдущей таблице, по странам.

Таблица 4

Усредненные показатели качества углей, входящих в сырьевую базу КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» (%)

Страна	A^d	S_t^d	V^{daf}	y , мм	R_o	I_o , ед	V_t
Украина	8,1	1,24	30,6	17,5	1,07	3,25	86
Россия	9,6	0,81	29,4	14,4	1,01	2,83	66
Казахстан	11,7	0,61	26,1	17	1,17	2,60	67
Дальнее зарубежье	8,9	0,57	27,0	19	1,13	2,31	68

Анализируя данные табл. 4, можно констатировать следующее.

Наименее зольными являются украинские угли, а наиболее зольными – угли Карагандинского бассейна. Повышенную зольность имеют российские угли, что в совокупности с углями Казахстана объясняет достаточно высокий диапазон зольности производственных шихт: 9,0-9,6 %. По содержанию серы украинские угли заметно хуже остальных составляющих. При их повышенном долевом участии в шихте содержание серы в ней заметно возрастает. Это хорошо заметно по шихтам 2013 и 2014 гг. (табл. 3), где долевое участие украинских углей составило 55,8 и 43,7 % соответственно, против 22,8-27,5 % в шихтах 2010-2012 гг. и 2015 гг. Выход летучих веществ украинских и российских углей заметно выше двух остальных компонентов. В целом, диапазон значений этого показателя производственных шихт составляет 28,7-29,8 %. Наименьшей спекаемостью характеризуются российские угли, что вполне компенсируется остальными составляющими. Отражательная способность всех углей находится в пределах 1,01-1,17 %, что близко к межбассейновым шихтам других заводов Украины.

Особый интерес представляет величина индекса основности (I_o), характеризующего химический состав минеральной части (зола) угля и его реакционную способность. Это объясняется тем, что в доменном производстве широкое внедрение получила прогрессивная технология вдувания пылеугольного топлива (ПУТ) непосредственно в доменные печи. При этом необходимо использовать низкорреакционный кокс с высокой

механической и термомеханической прочностью. Ресурсы низкоосновных углей в Украине весьма ограничены, поэтому необходимость привлечения таких импортных углей существенно возрастает [1-3]. Из представленных углей наименьшими значениями индекса основности обладают угли дальнего зарубежья.



Оценивая петрографический состав, следует отметить петрографическую однородность украинских углей, выражающуюся в высоком содержании мацералов группы витринита – 86 %, что существенно выше,

чем у всех остальных углей, включая и дальнее зарубежье.

В табл. 5 представлены данные о качественной характеристике шихт по основным параметрам всех коксо-

химических заводов Украины в сопоставлении с этими же параметрами шихт КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за 2010-2015 гг.

Таблица 5

Сопоставительная характеристика качественных показателей коксохимических заводов Украины и КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» за 2010-2015 гг.

Год	КХП	Качественная характеристика шихт, %					
		A ^d	S _t ^d	V ^{daf}	y, мм	R _o	Vt
2010	Украина	8,6	1,40	31,2	15,8	1,00	84
	АМКР	9,6	0,96	29,8	17	1,10	72
2011	Украина	8,7	1,23	30,7	14,5	0,97	83
	АМКР	9,6	1,01	29,2	19	1,08	71
2012	Украина	8,4	1,05	31,7	15,4	1,00	83
	АМКР	9,6	0,87	28,7	18	1,10	72
2013	Украина	8,1	1,04	30,2	15,3	1,02	84
	АМКР	9,2	1,11	29,2	18	1,09	70
2014	Украина	8,2	0,98	29,9	14,6	1,03	83
	АМКР	9,1	1,03	29,2	17	1,11	71
2015	Украина	8,3	0,79	29,6	15,3	1,01	83
	АМКР	9,0	0,90	29,8	17	1,09	72

Из сопоставления параметров качественной характеристики шихт видно, что сырьевая база КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» отличается существенно большей зольностью и меньшим содержанием витринита (на 1 % и на 10 % соответственно). Повышенная зольность шихты и недостаточное количество витринита предопределили более высокую зольность производимого кокса, а недостаточное количество витринита в совокупности с существенным старением и износом печного фонда – его меньшую механическую прочность. Так, зольность кокса находилась в диапазоне 12,2-12,9 %, M₂₅ – 83,4-87,8 %, M₁₀ – 7,7-8,6 %.

В этой связи ГП «УХИН» были разработаны технические условия для КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» – ТУ У 23.1-00190443-173:2006 «Кокс доменный ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», действующие и в настоящее время [4].

Резюмируя представленные данные по составу и характеристике углей, входящих в сырьевую базу КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», можно констатировать следующие основные принципы ее формирования:

– составы шихт должны базироваться на основе углей разных стран и бассейнов. При этом базовыми являются угли Донецкого и Карагандинского бассейнов

при участии российских углей и углей дальнего зарубежья;

– составы шихт должны разрабатываться с учетом состояния действующего печного фонда и обеспечивать требуемое качество доменного производства.

В настоящее время доменное производство металлургического комбината осваивает технологию вдувания ПУТ в доменную печь № 9. Данная технология предусматривает использование низкорекреационного металлургического кокса с высокой механической и послереакционной прочностью.

Одновременно с этим идет строительство новой коксовой батареи с использованием технологии трамбования шихты перед коксованием. Данная технология позволяет использовать большое количество присадочных углей как малометаморфизованных марок (ДГ, Г, ГЖО), так и высоких стадий метаморфизма (КС, КСН, ОС). При этом технология позволяет ограничивать использование жирных углей диапазоном 25-30 %, а необходимость в использовании коксовых углей вообще отпадает.

Получение кокса с низкой реакционной способностью и высокими прогнозными показателями с использованием технологии трамбования также потребует привлечения малосернистых низкоосновных углей раз-

ных бассейнов, в первую очередь присадочных марок, доленое участие которых может достигать 70 %. При разработке составов таких шихт большое значение приобретает параметр давления распираания, особенно высокое у высокометаморфизованных углей. Разработка таких шихт, методов оценки и контроля их свойств (влажность, оптимальное соотношение классов крупности, трамбуемость, плотность и др.) в настоящее время проводятся КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» в тесном содружестве со специалистами ГП «УХИН».

Рассмотренные аналитические материалы позволяют сделать следующие основные выводы:

Как в настоящее время, так и в перспективе угольная сырьевая база КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» будет носить многобассейновый характер.

Использование в шихтах собственных активов Карагандинского бассейна в количестве 25-30 % повышает зольность шихты в среднем на 1 % и зольность кокса до 12 % и более.

Внедрение технологии вдувания ПУТ в доменные печи потребует привлечения или изготовления доменного кокса с высокими показателями механической прочности ($M_{25} > 88\%$, $M_{10} < 7,5\%$), с низкой реакционной способностью $CRI < 30-35\%$ и высокой горячей прочностью ($CSR > 55-60\%$).

Использование технологии трамбования потребует нового подхода к разработке составов шихт и, прежде

всего, к подбору группы присадочных углей разных стадий метаморфизма.

Использование технологии трамбования потребует применения специальных методов оценки и контроля свойств углей и трамбуемых шихт, а их освоение необходимо осуществить до начала эксплуатации комплекса данной технологии производства кокса.

Библиографический список

1. Дроздник И.Д. К вопросу получения низкорреакционного высокопрочного металлургического кокса / И.Д.Дроздник, В.Г.Гусак / *Материалы международной конференции «Стратегия качества в промышленности и образовании»*. Т. 2. – Варна, 2011. – С. 83-86.

2. Гусак В.Г. Проблемы получения низкорреакционного высокопрочного доменного кокса на предприятиях компании «Метинвест» / В.Г.Гусак, Е.Т.Ковалев, И.Д.Дроздник / *Материалы научно-практической конференции «Koksownictwo -2011»*, 2011. – С. 42-43.

3. Рыщенко А.И. Факторы, влияющие на формирование свойств доменного кокса / А.И.Рыщенко, И.В.Шульга // *Углехимический журнал*. – 2009. – № 3-4. – С. 54-56.

4. ТУ У23.1 -00190443-173:2006 «Кокс доменный ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Рукопись поступила в редакцию 15.04.2016

THE FEATURES OF FORMATION AND PERSPECTIVES OF THE DEVELOPMENT OF THE COAL RESOURCE BASE FOR COKE PRODUCTION OF PJSC "ARCELORMITTAL KRYVIY RIH"

© Romanyuk I.V., Sikan I.I., Mukina N.V., Selin S.S. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Drozdnic I.D., PhD in technical sciences, Mirosnichenko D.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The principles has been shown of the resource base formation for coal coking on the basis of the lot of coal basins. It has been shown that the basic part of the blend consists of Ukrainian and Karaganda coals (the last – the property of the company), the share of which is more than 55 %.

It also has been shown that the presence of Karaganda coals with high content of ash increases the ash content in the blend at average of 1% compared to coal blends of other plants of Ukraine. A low vitrinite content (72 % versus 82 % in the blends of other coking plants) reduces the mechanical strength of coke.

The manufacturing application of pulverized coal injection technology will require the use of low-reactive high-strength coke ($M_{25} > 88\%$, $M_{10} < 7,5\%$, $CRI < 35\%$, the $CSR > 55\%$). The manufacturing application of technology of rammed coal blends coking will require the use of special methods to assess and control the properties of coal and rammed blends.

Keywords: coke-making, raw material base, coal, ash, vitrinite content, pulverized coal injection technology, technology of rammed coal blends coking, the properties of coke.

ПЕРЕКЛАДКА, ГОРЯЧИЕ РЕМОНТЫ КОКСОВЫХ БАТАРЕЙ № 1, 2 НА КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»© И.В. Романюк¹, И.И. Сикан², Ю.Н. Скрипий³, В.С. Черванев⁴, В.И. Гончаров⁵, Я.И. Дячук⁶, Н.В. Мукина⁷*ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина***А.Л. Фидчунов⁸, И.В. Шульга⁹***Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Романюк Игорь Васильевич, директор КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Igor.Romanyuk@arcelormittal.com² Сикан Иван Иванович, главный инженер КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Ivan.Sikan@arcelormittal.com³ Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com⁴ Черванев Василий Степанович, главный механик КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Vasilii.Chervanev@arcelormittal.com⁵ Гончаров Владислав Игоревич, начальник коксового цеха № 1 КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Vladislav.Goncharov@arcelormittal.com⁶ Дячук Ярослав Иванович, заместитель начальника коксового цеха № 1 по газовому хозяйству и обогреву, e-mail: Yaroslav.Dyachuk@arcelormittal.com⁷ Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com⁸ Фидчунов Леонид Николаевич, канд. техн. наук, с.н.с., ведущий научн. сотр. коксового отдела, e-mail: fich.aleks@gmail.com⁹ Шульга Игорь Владимирович, канд. техн. наук, доц., заведующий коксовым отделом, e-mail: ko@ukhin.com.ua

В статье приведен краткий обзор характера и причин возникновения разрушений огнеупорной кладки коксовых батарей в ходе их эксплуатации. Описаны основные способы ремонтов кладки. На опыте проведения горячих ремонтов кладки батарей №№ 1, 2 показаны преимущества (по сравнению с их реконструкцией) на КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Также описана методика определения герметичности кладки отопительной системы батареи, использование которой необходимо для планирования ремонтов и оценки их эффективности.

Ключевые слова: коксовая батарея, коксование, ремонт кладки простенков и вертикалов, производительность батареи, отопительная система, герметичность.

Печной фонд заводов Украины в основном представлен печами системы ПВР конструкции ГП «ГИПРОКОКС» [1]. За время эксплуатации они показали хорошие эксплуатационные характеристики, в частности, достаточно высокий уровень равномерности обогрева по длине и высоте коксующей загрузки, а также удобство и простоту в обслуживании и наладке [2]. Проведенные ранее расчеты

экономически целесообразной продолжительности эксплуатации коксовых батарей в условиях высокой интенсивности их работы (на периодах, близких к проектным) выявили, что после 23-х лет батареи следует останавливать на капитальный ремонт с полной перекладкой, модернизацией конструкции и полной заменой всего оборудования на более совершенное [3]. Однако в современных экономических условиях реконструкция батареи является задачей гораздо более трудновыполнимой (ввиду большой стоимости проекта), и на передний план выходит вопрос о продлении срока эксплуатации уже имеющегося фонда печей.

В настоящее время 68 % действующих коксовых батарей в Украине находятся в эксплуатации более 20 лет*. Возможный срок службы коксовой батареи определяется долговечностью огнеупорной кладки простенков и в отдельных случаях может превышать 50 лет без капитального ремонта кладки (например, печи системы ПВР объемом 21,6 м³ на КХП ПАО «МК АЗОВСТАЛЬ»). Данный факт свидетельствует о том, что характеристики используемых огнеупоров и сама конструкция батареи предусматривает больший ресурс, чем 20 лет их эксплуатации, и видится целесообразным стремиться использовать этот ресурс путем правильной организации работы и своевременного проведения необходимых поддерживающих ремонтов огнеупорной кладки батареи.

Характер и причины развития разрушения огнеупорной кладки

Долговечность всей конструкции массива кладки (простенки, перекрытия печей, зона косых ходов и регенераторов) зависит, в основном, от качества огнеупоров и равномерности эксплуатации батареи – соблюдения стабильного технологического режима. Не вызывает сомнений, что работа батареи на постоянном, правильно выбранном периоде коксования способствует сохранности печей (когда нет необходимости периодически изменять параметры технологического режима). Каждая коксовая батарея проектировалась под постоянный (определенный) состав угольной шихты (исходя из экономических условий и размеще-

ния производства). Для условий работы на проектной шихте разработчиками проводился расчет устойчивости простенка. Величина нагрузки на простенок не должна превышать 7 кПа [7]. Это ограничивает использование шихт с большими значениями давления распираания. В общем случае, стабильная работа батареи на рациональном** периоде коксования способствует не только лучшей равномерности качественных характеристик получаемого кокса, но и хорошей заграфиченности огнеупорной кладки простенков и облегчению ее обслуживания.

Однако следует отметить, что возникновение и нарастание дефектов кладки простенков в процессе эксплуатации батареи – процесс неизбежный и практически для всех типов и размеров коксовых печей в первые 3-4 года их эксплуатации проходит почти одинаково. Появляются вертикальные трещины (часто они совпадают с вертикальными материальными швами, либо местами идут по телу огнеупоров), начиная от головочных частей на первых от фасада вертикалах. Особенно подвержены разрушению печи с высотой камеры 7,0 м, в которых вертикальные трещины поражают до 80 % простенков уже через 2-7 лет их работы [4]. Внешний слой огнеупорной кладки со стороны камеры коксования испытывает многократное сжатие и расширение вследствие резких температурных перепадов в результате загрузок холодной шихты, а также во время выдачи печей (зона головочных вертикалов), когда сняты двери камеры и внутренняя область камеры продувается холодным воздухом. Таким образом, разрушение кладки простенков в процессе эксплуатации печей – процесс неизбежный. Продление долговечности кладки, сохранение производительности и эксплуатационных характеристик батареи на необходимом уровне возможно только путем своевременных систематических ремонтных работ.

** Согласно Інструкції з розрахунку виробничої потужності коксохімічних підприємств, (Затверджено наказом ГБО «УКРКОКС» №6 від 11.03.2014 р. – 91 стор.) оборот печей для коксовых батарей приймається в залежності від їх корисного об'єму, ширини камери і строку експлуатації.

* Итоги работы коксохимических предприятий и производств Украины в 2014 г. – Днепропетровск: УНПА «УКРКОКС», 2015. – 76 с.

Общие принципы организации текущих ремонтов огнеупоров

Планирование ремонтов начинается с контроля состояния кладки печей. Согласно ПТЭ [5] на печах со сроком службы более 10 лет осмотры отдельных элементов кладки в зависимости от их состояния должны производиться не реже, чем ежемесячно. Результаты осмотров и проведенных ремонтов печной кладки заносят в специальные журналы и паспорта. При осмотре камер коксования фиксируют:

- наличие деформаций, раковин, трещин, прогаров, оплавлений, ошлакований и др. дефектов;
- состояние кладки подов и сводов;
- состояние уплотнения стыков между армирующими рамами и бронями и кладки заплечиков простенков, а также у порогов рам;
- состояние армирующих рам или броней и их положение относительно кладки головок простенков.

На проведение осмотра не требуется много времени и проводят его с рабочих площадок машинной и коксовой сторон батареи (во время обслуживания печи после выдачи кокса, но до установки двери) и сверху печей через загрузочные люки. Осмотр внутреннего состояния вертикалов каждого обогревательного простенка производится на веру батареи через смотровые лючки.

На новых батареях дефекты имеют сравнительно небольшие размеры и устраняются путем подмазки раствором вручную (используют динасовый мертель на жидком стекле либо шамотный порошок на ортофосфорной кислоте). Согласно статистическим данным [6] в среднем на одну типовую батарею из 65-ти печей с объемом камеры 21,6 м³ расходуют в год следующие основные материалы: шамотного мертеля – 25 т, динасового мертеля – 15 т, ортофосфорной кислоты 72 % – 1,2 т, жидкого стекла – 4 т, жаропрочного цемента – 5 т. Конечно, реальные цифры могут быть и другими, однако приведенные в упомянутой работе данные свидетельствуют о необходимости постоянного внимания к своевременному ремонту огнеупорной кладки батареи. Профилактические подмазки и торкретирование дефектов кладки коксовых камер должны осуществляться во время обработки печей до выдачи и после выдачи кокса перед установкой дверей.

В зависимости от скорости нарастания дефектов применение ручной подмазки со временем

становится малоэффективным (хотя оказывает наименьшее разрушающее воздействие на окружающие неповрежденные участки кладки). В связи с этим широкое распространение получили горячие ремонты кладки торкретированием с использованием торкрет-аппарата либо цемент-пушки. Наносимый раствор (под давлением) взаимодействует с поверхностью кладки, заполняя раковины и трещины. Недостатком этого метода является возможность охлаждения (увлажнения) неповрежденных участков кладки, что ведет к разрушению ее поверхностного слоя и расширению площади поврежденного участка.

В зависимости от ситуации можно проводить ремонты на пустую печь (используют щиты, если ремонт длится более 10 мин). Такая печь после выдачи выводится из серии и остается пустой на 3-4 ч (чтобы полностью выгорел графит); после ремонта камера остается пустой 30-40 мин для прогрева торкрет массы, нанесенной на динас. Возможен также ремонт до выдачи кокса из печи ("на кокс"). В этом случае печь не выводится из серии. За 3-4 ч (также для выгорания графита) до выдачи кокса снимается дверь и кокс вручную удаляют от области трещины на головке, после чего дефекты кладки торкретируют. Срок службы отремонтированного участка составляет 6-8 месяцев на головочных вертикалах и до 1,5 лет на массовых.

Еще одним способом горячих ремонтов является метод керамической наплавки (сварки). При этом высококремнеземный порошок за короткое время расплавляется и сцепляется с поверхностью кладки, образуя прочную монолитную кристаллическую структуру. Нанесенная масса за короткое время преобразуется в кристобалит. Срок службы отремонтированных участков составляет от двух до шести лет (на проблемных участках до одного года).

Причины развития значительных разрушений кладки простенков

Образование дефектов огнеупорной кладки при эксплуатации коксовых батарей носит накопительный характер. Дефекты возникают, с одной стороны, вследствие многочисленных периодических термических напряжений, с другой стороны – за счет влияния вертикальных и горизонтальных механических нагрузок. Вероятно, горизонтальные нагрузки, действующие перпендикулярно поверхности стен камеры, оказывают наибольшее

разрушающее воздействие на огнеупорную кладку.

Кладка современного простенка фиксируется по сторонам. Внизу действуют силы трения о под (хотя жестко кладка не зафиксирована и может передвигаться). Вверху фиксация обеспечивается при помощи специальных выступов в кладке перекрытия. По сторонам батареи простенок сжат анкерными колоннами. Все нагрузки (в статическом состоянии) полностью компенсируют друг друга, создавая определенные напряжения в кладке. Однако во время эксплуатации батареи картина меняется. К наиболее сильным нагрузкам можно отнести [7-9]:

- давление на стены печной камеры в момент загрузки, создаваемое влажной шихтой и первичное давление выделяющихся газов (для 7-ми м печей оно может достигать 18 кПа);

- давление распираения, наблюдаемое на 9-11 ч коксования, которое в среднем составляет 7-9 кПа, а при работе на отдельных составах шихт может достигать 13 кПа;

- давление при выдаче кокса (в местах первоначального смятия пирога, трение кокса о под камеры, а также о стены в случае недостаточной его горизонтальной усадки). Также возможно давление от распорных усилий в случае местных дефектов кладки либо чрезмерного ее заграфичивания;

- давление на стены при планировании шихты.

Как показывают приведенные данные, простенок выдерживает достаточно большие боковые нагрузки. Это возможно благодаря тому, что простенок прогибается (как по высоте, так и по длине). Локальные напряжения кладки со временем формируют трещины, затем разрывы кладки и связанные с ними расхождения швов. В результате в массиве кладки происходит перераспределение внутренних напряжений, что приводит к усилению следующих дефектов:

- вертикальные трещины в простенках, сконцентрированные в головочной части;

- в нижних рядах кладки образуются «подрезы»;

- деформация кладки в виде заужений (чаще с коксовой стороны);

- раковины глубиной более 50 мм.

Перечисленные серьезные нарушения состояния кладки затрудняют выдачу коксового пирога, повышая усилия выдачи и при значительных на-

рушениях могут привести к забуриванию кокса, что осложняет дальнейшую эксплуатацию данной печи. Обслуживание таких печей производится в особом режиме (так называемые «регламентные печи»), грузятся они неполностью и часто имеют особый режим обогрева. Герметичность огнеупорной кладки у простенков, смежных с такими печами, нарушена, что способствует прососам сырого коксового газа в отопительную систему из камеры коксования. Это, в свою очередь, влечет за собой рост содержания в отходящих дымовых газах оксида углерода и других загрязнений [10].

Прососы газа создают дополнительные зоны горения в вертикалах, вызывая локальный перегрев и местное оплавление кладки (температура в таких вертикалах может быть на 50-70 °С выше, чем заданная). Это происходит в том случае, если общее количество воздуха, поступающее в данный вертикал, велико. Такие простенки необходимо на некоторое время отключать от обогрева, когда количество прососов велико.

Если же воздуха в простенок поступает мало и прососы сырого коксового газа в вертикал (восходящий поток) велики настолько, что образуют задымленный коптящий факел, то картина прямо противоположная. За счет неполного сгорания газов температура факела в таком простенке настолько низка, что в коксуемой загрузке создаются зоны недогрева. Это чревато тугим ходом, повышается вероятность забуривания и снижаются качественные характеристики кокса в зоне, соответствующей этому вертикалу.

Накопление дефектов кладки приводит к большому количеству прососов сырого коксового газа из камеры коксования (особенно в вертикалах головочной части). Анализ дымовых газов на дымовой трубе показывает высокую концентрацию оксида углерода. В то же время, если исследовать каждый газо-воздушный вертикал в отдельности, обнаруживается, что в одних вертикалах содержание оксида углерода очень велико, а в других они совсем отсутствуют [11]. Это потребовало разработать методику [10], при помощи которой можно определить простенки с наибольшей величиной прососов (по величине прососа сырого газа либо просто замерив содержание CO), а значит и с наименьшей газоплотностью кладки огнеупора (наибольшая величина разрушения). Это, с одной стороны, позволит своевременно выделять такие простенки (печи), с другой – создаст более полную

картину состояния огнеупорной кладки при выборе очередности печей для ремонта.

Развитие разрушения батареи (рост дефектов кладки) приводит к ситуации, когда дефекты огнеупорной кладки уже невозможно устранить торкретированием и обмазкой.

Организация и проведение горячих ремонтов кладки

Горячие ремонты с прекращением обогрева ремонтируемых вертикалов и простенков относятся ко второй группе ремонтов. При этом температуры в соседних простенках и непереключаемых вертикалах ремонтируемого простенка поддерживаются на уровне 950 °С. Подготовительные работы включают в себя установку перемычек и разборку подлежащей ремонту кладки. Все работы по перекладке от установки до удаления перемычек должны производиться непрерывно в течение суток с таким расчетом, чтобы новую кладку выполнять в светлое время суток.

Перекладка головочной части простенков на глубину 2-4 вертикала производится лишь в том случае, если нарушения в кладке настолько велики, что нельзя производить выдачу кокса даже из неполностью загруженной печи, работающей вне серии на удлиненном обороте. Необходимо с каждой стороны оставлять по две буферных и по одной полубуферной печи. При двустороннем подводе газа к батарее сторона простенка, на которой переключается головочная часть, отключена от обогрева (либо отключаются только ремонтируемые вертикалы, а остальные обогреваются) и в вертикалах поддерживается температура 800-900 °С. В вертикалах соседних простенков необходимо поддерживать температуру 900-1000 °С, в следующих за ними простенках – 1150-1200 °С, а далее – среднебатареинные температуры.

Перекладка головочной части вертикалов производится только двусторонней и требует тщательной подготовки. После выдачи кокса из печей, смежных с ремонтируемой, выкладываются сухо перемычки толщиной в один кирпич. Перемычки устанавливаются с обеих сторон ремонтируемого простенка на одинаковом расстоянии от фасада печей по оси перегородки между вертикалами. Закрепляют балки, которые опираются на соседние неремонтируемые вертикалы для создания необходимой нагрузки, предохраняющей от деформации. Разборка старой кладки должна вестись осторожно, с сохранением вертикальной штробы для привязки новой кладки, после чего можно начинать сам ремонт. По окончании кладки демонтируют распорные балки, разбирают наружные и внутренние перемычки и устанавливают дверь.

Нагрев новой кладки простенка производят за счет соседних простенков (температуру повышают не более чем на 150 °С в сутки) за счет теплопередачи до достижения температуры 750 °С, после чего переложный и разогретый вертикал включают в схему обогрева. После нагрева переложной кладки уплотняют (по мере необходимости) зазор между заплечиками простенка и броней, пружины анкерных колонн нагружают до заданной величины, стык старой и новой кладки проваривают керамической наплавкой.

Опыт проведения перекладки простенков и горячих ремонтов огнеупоров коксовых батарей №№ 1, 2 на КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»

Коксовые батареи №№ 1-2 были построены в 1936 году. Это печи системы ПВР конструкции ГП «ГИПРОКОКС» с боковым подводом, обогреваемые коксовым газом. Этапы их реконструкции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Этапы реконструкции коксовых батарей №№ 1-2

Этап	Коксовая батарея № 1	Коксовая батарея № 2
I-й этап реконструкции	22.02.1949 – 29.12.1971	30.09.1949 – 29.12.1971
II-й этап реконструкции	14.01.1975 – 30.08.1991	26.01.1974 – 30.08.1991
III-й этап реконструкции (капитальный ремонт)	12.10.1999	17.04.1996

Общие технические характеристики коксовых батарей №№ 1-2 КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» приведены в табл. 2.

До ремонта на батарее наблюдали значительную неравномерность ампеража выдачи кокса из печи. Нормальный ампераж выдачи в 140-150 А имел место только на отдельных печах. Причиной этому являлся избыточ-

ный графит на стенах печных камер, который препятствовал ходу кокса при его выдаче, создавая большие усилия на стены камер и интенсивно разрушая их. Средняя величина ампеража выдачи кокса из печей составляла 225 А (при минимальном значении 120 А и максимальном – 500 А на шкале амперметра).

Таблица 2

Общие технические характеристики коксовых батарей №№ 1-2

Система печей	ПВР
Число камер	59
Проектный период коксования, ч	15,0
Осевое расстояние	1320
Количество вертикалов	28
Серийность выдачи кокса из печей	5-2
<i>Параметры печных камер:</i>	
Длина, мм	14080
Ширина, мм	410
Высота, мм	6000
Конусность, мм	40
Объем, м ³	30,9
Загрузка, т	22,36

Полная перекладка простенков целесообразна при систематическом повышении ампеража, что свидетельствует о начале опасного разрушения кладки печной камеры (часто сопровождается серьезными нарушениями в отопительных вертикалах). Для продолжения эксплуатации необходимо устранить причины тугого хода коксового пирога. Как правило, наличие в составе батареи таких печей свидетельствует о начале последовательного разрушения сначала соседних печей, а затем и всей коксовой батареи.

Как следствие наличия избыточного графита на стенах печных камер отмечалось массовое «бурение» кокса при выдаче печей. Практика показывает, что под большими отложениями графита могут иметь место глубокие разрушения кирпича и при наличии таких дефектов нельзя гарантировать длительную работу печей без капитального ремонта.

Большинство анкерных колонн находились в аварийном состоянии, т.к. имели значительный прогиб и деформацию и нуждались в замене.

Основными причинами начала ремонтов коксовых батарей №№ 1-2 являются:

– уменьшение объемов производства кокса на КХП;

– неудовлетворительное техническое состояние кладки коксовых батарей №№ 1-2, которое требовало принятия решения: продуктивное выполнение горячих ремонтов или остановка с последующей реконструкцией (при наличии бюджета).

Проблемы, инициировавшие начало ремонта коксовых батарей №№ 1-2:

– недостаточное производство кокса доменного для потребности металлургического производства;

– низкая производственная мощность коксовых батарей №№ 1-2 (43,3 %) из-за неудовлетворительного состояния кладки печей (проломы, разрушение пода камер, трещины, сколы).

Ремонт камер коксования коксовых батарей №№ 1-2 производился на глубину до 4-6 вертикалов. При этом отдельные камеры перекадывались на глубину 14 вертикалов с ремонтом зоны регенераторов, перекадкой пода, устранением выдвиганий головочной марки, ликвидацией сквозных проломов кладки.

Подход к выполнению ремонтов коксовых батарей №№ 1-2 был особым. На остановленных печах делался полный осмотр состояния огнеупорной кладки (с машинной и коксовой сторон, а также через загрузочные люка). Оценивалось общее состояние отопительной системы разных зон коксовой батареи, в т.ч. и регенераторов. На основании данных осмотров выбирались группы печей, ремонт которых оценивался как не очень сложный и достаточно непродолжительный, что давало возможность быстрее вводить остановленные печи в эксплуатацию. К таким группам относились печи, на которых выполнялся ремонт в объемах двухсторонней перекадки простенков на глубину 2-х вертикалов, начиная с корнюрной зоны до верха батареи с восстановлением в проектное положение армирующих устройств простенка.

Далее выбирались группы остановленных печей, на которых выполнялся ремонт огнеупорной кладки в объемах двусторонней перекадки (по 2-3 простенка) на глубину 4-х, 6-ти вертикалов коксовой или машинной стороны, начиная частично из стен регенераторов до верха батареи с восстановлением в проектное положение армирующих устройств простенков и переборкой насадки регенератора.

На завершающем этапе была группой печей, на которых необходимо было проводить очень сложный и трудозатратный ремонт в объемах двусторонней перекадки по 2 простенка на глубину 12-ти, 14-ти вертикалов коксовой или машинной стороны, начиная частично из стен регенераторов до верха батареи, с удалением из

регенераторов расплавленных огнеупоров, превратившихся в большую каменную глыбу (т.н. «козел», см. рис. 1), с восстановлением в проектное положение армирующих устройств простенков и заменой колосниковой решетки и насадки регенератора.



Рис. 1

Ремонт огнеупорной кладки в таких объемах требует основательной подготовки и профессионализма исполнителей, в данном случае это руководители, специалисты и рабочие компании «Конкорд» (ранее ООО «Коксохимремонт»). На подготовительном этапе ремонта был установлен монтажный пакет под рельс загрузочного вагона, подготовлено приспособление и распорные домкраты для «заневолки» простенков, выполнена разборка огнеупорного кирпича по маркам и по рядам, проверены и отремонтированы поперечные анкерные стяжки, выполнена заневолка анкерных стяжек и соответствующая их нагрузка.

Ремонт выполняется в следующей очередности:

1. Установка монтажного пакета под рельс углезагрузочного вагона.
2. Монтаж м/к заневоливания анкерных стяжек.
3. Установка проектных нагрузок на всех узлах анкерных колон.
4. Демонтаж газоотводящей арматуры камер.

5. Установка отсекающих перемычек в камеры на глубину 6-ти вертикалов.

6. Разборка простенков на глубину 6-ти вертикалов с установкой домкратов.

7. Демонтаж газоподводящей арматуры простенков.

8. Замена и регулировка армирующего оборудования простенков.

9. Установка отсекающих перемычек в камеры с очисткой последних от находящегося в них мусора на глубину 14-ти вертикалов.

10. Разборка простенков на глубину 14-ти вертикалов с установкой временной м/к переоперения распорных домкратов (рис. 2).

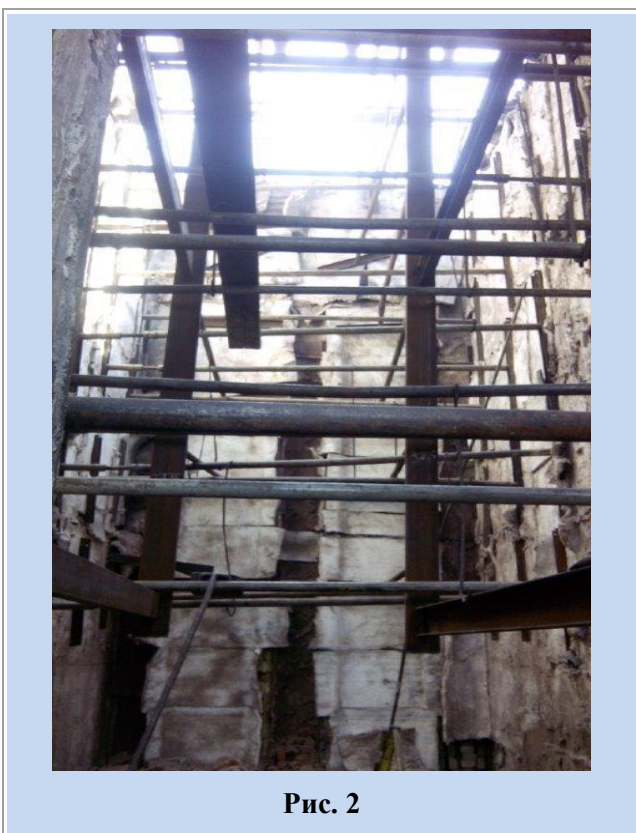


Рис. 2

11. Разборка корнюрной зоны простенков.
12. Ремонт стен регенераторов (рис. 3).
13. Кладка корнюрной зоны простенков (рис. 4).
14. Кладка простенков до перекрытия печей с установкой подпорных столбиков под упор рельсов загрузочного вагона.
15. Кладка перекрытия печей.
16. Ремонт регенераторов.
17. Ревизия ГВК.
18. Разогрев простенков.

19. Монтаж газоподводящей арматуры.
20. Перевод на постоянную схему обогрева простенков.
21. Кладка выstelки печей.
22. Установка дверных рам камер.
23. Установка газоотводящей арматуры камер.
24. Выброска перемычек камер.
25. Ввод в эксплуатацию камер.

Дополнительно перед вводом в эксплуатацию после ремонта старая часть огнеупорной кладки камер коксования обрабатывалась керамической наплавкой через загрузочные люка и с обслуживающей площадки.

Для продления срока эксплуатации огнеупорной кладки действующих печей ведется постоянная работа по обработке керамической наплавкой разрушенной структуры огнеупоров в разных местах, регенератора, корнюра, загрузочных люков и простенков.

Благодаря проведению ремонтов продлен срок эксплуатации батарей минимум на 4-6 лет. Увеличена производительность батарей.

Кроме того, такой вид ремонтов имеет высокую экономическую целесообразность: на 1 \$ вложенных средств в ремонт печей, получено 3-4 \$ прибыли за счет увеличения объемов производства и разницы цен между коксом собственного производства и покупным коксом.



Рис. 3



Рис. 3

Оценка экономической эффективности ремонтов кладки

Разрушения огнеупорной кладки в ходе эксплуатации батареи неизбежны и являются постоянным процессом. Скорость образования дефектов кладки различна для разных батарей. При этом со временем возникают трудности в регулировке обогрева, поддержании необходимого гидравлического режима и соблюдения графика загрузки-выдачи печей. Другими словами, ресурс и возможности эксплуатации батареи (и тесно связанная с ними производительность) снижаются. Попытки «выжать все» и работать на батарее с изношенной кладкой на коротких периодах коксования только усугубляют общее состояние батареи: скорость образова-

ния новых дефектов кладки ускоренно возрастает (вплоть до нарушения геометрии простенков).

В конечном счете, общий уровень накопительного разрушения кладки достигает какого-то предельного состояния, при котором дальнейшая эксплуатация батареи становится трудноосуществимой (технически невозможной) или нецелесообразной. Это может быть связано со снижением производительности, ухудшением качества продукции, изменением конъюнктуры рынка либо ущербом окружающей среде. В таких случаях определяется возможность и целесообразность затрат на ремонты по устранению дефектов.

Перекладка отдельных отопительных простенков или их групп существенно снижает мощность коксовой

батареи, так как выполняется в течение длительного времени, захватывает примыкающие буферные и полубуферные печи, что связано с существенным изменением режима и эксплуатации. Однако выполнение таких ремонтов гарантирует минимальные инвестиции по сравнению со строительством новых коксовых батарей.

Для эксплуатирующихся печей (а также для печей в процессе послеремонтной эксплуатации), в соответствии с Инструкцией по расчету производственной мощности коксохимических предприятий, оборот печей для коксовых батарей рекомендуется принимать в зависимости от их полезного объема, ширины камеры и срока эксплуатации, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Оборот печей для коксовых батарей в зависимости от их полезного объема, ширины камеры и срока эксплуатации

Показатель	Объем камеры, м ³			
	<30	30,0-40,0		>40
		Ширина камеры <450 мм	Ширина камеры 450 мм и больше	
Срок эксплуатации лет, не более	25	20	20	15
Оборот, ч, при производстве кокса из насыпной шихты	15	15	17	16

Если батарея эксплуатируется большой срок, то оборот печей увеличивается на 0,5 ч на каждый год эксплуатации свыше указанного в табл. 1. Рекомендуется для максимальной сохранности кладки и производительности батареи осуществлять эксплуатацию с учетом срока работы, чтобы выбранный период коксования был не менее рекомендуемого (это касается батарей и после проведенного ремонта).

Потеря производительности от увеличения периода коксования компенсируется большим количеством времени на поддержание ее работоспособности и продление срока эффективной эксплуатации. Целесообразность проведения горячих ремонтов кладки в такой ситуации также определяется тем, что производство кокса не прерывается.

Для оценки целесообразности горячих ремонтов кладки рассмотрим, какие потери производительности

возникают при их проведении. Рассмотрим двустороннюю перекладку головочной части простенка на различную глубину. Наиболее целесообразна перекладка одновременно двух рядом стоящих простенков с машинной и коксовой сторон батареи. Сравним между собой (по потребности времени на ремонт) перекладку двух простенков на глубину двух, четырех, шести вертикалов и полную перекладку простенков. По опыту работы на разных заводах каждый ремонт индивидуален, требует тщательной подготовки. Рассмотрим ремонт двух простенков одновременно с машинной и коксовой стороны на разную глубину (табл. 4). Продолжительность указана в сутках при условии, что все работы ведутся в дневное время. Приведенные данные в таблице 2 о затратах времени на проведение того или иного ремонта могут отличаться от таких же ремонтов на других заводах.

Таблица 4

Сравнение ремонтов по продолжительности их проведения

Глубина ремонтируемого участка	Продолжительность, сутки					
	подготовка	разборка старой кладки	кладка огнеупоров	разогрев	подготовка к загрузке шихтой	Σ*
2 вертикала	2-4	3-4	3-4	2	3-4	10-15
4 вертикала	2-4	4-5	3-5	4	3-4	14-18
6 вертикалов	2-4	6	5-6	6	3-4	15-20
Полная перекладка с охлаждением	3-4	6-12	10	21	3-4	50

* Суммарная продолжительность проведения ремонта меньше, чем сумма отдельных стадий, по причине возможности совмещать работы и одновременно проводить разные этапы ремонта.

Потери производства кокса при проведении этих ремонтов можно оценить по формуле:

$$\Xi = \frac{\tau \times n}{N}, \text{ сутки} \quad (1),$$

где Ξ – эквивалент потерь производительности батареи, сутки; τ – продолжительность ремонта, сутки; n – количество незагружаемых камер. $n = 6$ (две ремонтируемые камеры + 4 буферные печи); N – количество печей в батарее.

В натуральном измерении потери производства кокса валового в тоннах составят:

$$G = \frac{\Xi \Pi}{365} \quad (2),$$

где Π – производственная мощность батареи, рассчитанная в соответствии с действующей методикой, т/год; 356 (или 366) – количество суток в году.

Использование предложенной формулы позволяет оценить потери производства кокса. При проведении ремонтов по всей батарее (поточная перекладка) для рассмотренных вариантов потери производства составят:

$$\Xi = \frac{\tau \times n}{N} \times \frac{65}{2} \quad (3),$$

где 65 – количество печей в батарее; 2 – количество ремонтируемых одновременно простенков.

Результаты расчетов потери производства при ремонте батареи приведены в табл. 5.

Таблица 5

Потери производства батарей

Глубина ремонтируемого участка	Односторонняя перекладка двух простенков, сутки	Двусторонняя перекладка двух простенков, сутки
2 вертикала	30-45	20-30
4 вертикала	42-54	28-36
6 вертикалов	45-60	30-40
Полная перекладка с охлаждением	150	100

Приведенные расчеты показывают, что горячие ремонты батареи экономически целесообразны. Эквивалент потерь в производстве кокса при перекладке всех простенков батареи поточным методом составит от 30 до 60 суток. Даже при полной перекладке простенков, что требует значительно большего времени (в основном за счет его потерь на охлаждение и разогрев кладки), потери производства составят эквивалент 150 суток. Данный вид ремонта имеет как преимущества (полностью обновляется массив верхнего строения кладки), так и недостатки (трудности в поддержании необходимых температур в буферных печах). В Украине до настоящего времени нет опыта работы по полной перекладке простенков.

Необходимо обратить внимание, что переложенные простенки прослужат до следующего ремонта 5-7 лет. Однако очевидное преимущество горячих ремонтов заключается в том, что они проводятся без остановки батареи и производство кокса продолжается. При остановке батареи и проведении полной ее реконструкции требуется 1,5-2,0 года. На этот период необходимо решать вопрос обеспечения потребителей коксом из сторонних источников.

Полный цикл ремонта простенков заканчивается заграфичиванием швов и трещин в кладке, это является необходимым условием для обеспечения необходимой герметичности камеры коксования. При этом количество прососов не должно превышать 2-4 %.

Методика определения герметичности батареи

Исходя из величины прососов 2-4 % и поддерживая однажды установленный гидравлический режим, можно, определяя периодически величину прососов, контролировать состояние кладки стен камер коксовых печей.

Повсеместная замена лабораторных методов анализа состава продуктов горения (ВТИ, ОРСА) на инструментальные, основанные на использовании электрохимических газоанализаторов (TESTO, СОМПАСТ, ОКСИ), и необходимость получения оперативных и достоверных данных потребовали разработки новой методики определения величины прососов сырого газа для всей батареи. В соответствии с ней расчет величины прососов ведется по балансу кислорода с учетом содержания смолы и бензольных углеводородов в прямом газе.

Определение величины прососов сырого газа для всей батареи осуществляется следующим образом:

1. Определяется состав отопительного коксового газа, по данным стехиометрического расчета горения которого устанавливается стехиометрический расход воздуха (L_r) на сжигание 1 м^3 отопительного газа. Определяются фактический расход отопительного газа на обогрев батареи (B_r) и производительность батареи (Q) в период проведения исследований.

2. Определяются фактические удельные величины выхода сухого коксового газа, смолы и бензольных углеводородов из сухой шихты и их выработка в период проведения исследования.

3. Перед началом исследования подготавливается точка отбора газовой пробы либо из общего борова (на $1/3$ его глубины), либо из дымовой трубы.

4. В течение всей кантовки проводится отбор дымовых газов из отопительной системы батареи и их анализ при помощи электрохимического газоанализатора с фиксированием значений концентрации O_2 , CO_2 , и коэффициента избытка воздуха α .

5. В следующую кантовку отключается подача отопительного газа на обогрев батареи на первые 9 мин кантовки и вновь на 10-ой минуте включается подача газа. Анализ состава продуктов горения электрохимическим газоанализатором проводится на 5-9 и 16-20-й минутах кантовки.

6. Фактическое количество воздуха, проходящего через батарею (с учетом подсосов в боровых), определяется как произведение

$$V_{\phi} = \alpha \cdot V_r \cdot L \quad (4),$$

где α – коэффициент избытка воздуха; V_r – расход газа на обогрев батареи, $\text{м}^3/\text{ч}$; L – стехиометрический расход воздуха на сжигание 1 м^3 отопительного газа, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

7. Расчет содержания смолы и сырого бензола на единицу объема сухого коксового газа в $\text{г}/\text{м}^3$ осуществляется по формулам:

$$C_{см} = \frac{B_{см} \cdot 1000}{V_r \cdot 100} \quad (5),$$

$$C_{сб} = \frac{B_{сб} \cdot 1000}{V_r \cdot 100} \quad (6),$$

где $B_{см}$ и $B_{сб}$ – выход, соответственно, смолы и бензольных углеводородов из сухой шихты, %; V_r – выход сухого газа от шихты, $\text{м}^3/\text{т}$; 100 – коэффициент перевода в массовые доли; 1000 – коэффициент перевода тонн в килограммы.

8. Расчет сжигания сухого коксового газа ведется с учетом содержания в нем в соответствии с п. 7 смолы и бензольных углеводородов с использованием усреднен-

ных химических формул для бензольных углеводородов – $C_{6,1}H_{6,1}$ и для каменноугольной смолы – $C_{13,4}H_{9,68}$ (на основании усредненных данных по химическому составу этих продуктов). Этим расчетом устанавливается стехиометрическое количество кислорода ($O_{2пр}$) и воздуха ($B_{пр}$) на сжигание 1 м^3 газа.

9. Расчет количества кислорода или воздуха, пошедшего на сжигание прососов сырого коксового газа батареи, ведется по формуле:

$$V(O_{2пр}) = V_{\phi}(21 - O_{200})10^{-2} \quad (7),$$

где $V(O_{2пр})$ – количество кислорода, пошедшее на сжигание прососов батареи, $\text{м}^3/\text{ч}$; 21 – содержание кислорода в воздухе, %; O_{200} – концентрация кислорода в воздухе, прошедшем через батарею при отключенной подаче газа (показания газоанализатора в период с 6-й по 10-ю минуты кантовки, когда газ на обогрев не подается), %; 10^{-2} – коэффициент перевода процентов в доли единицы.

10. Расчет количества прососов сырого коксового газа в отопительную систему батареи в $\text{м}^3/\text{ч}$ ведется по формуле:

$$V_{пр} = V(O_{2пр}) / O_{2пр} \quad (8),$$

где $V_{пр}$ – прососы сырого газа в отопительную систему, $\text{м}^3/\text{ч}$; $O_{2пр}$ – стехиометрическое количество кислорода на сжигание 1 м^3 газа прососов, $\text{м}^3/\text{м}^3$.

11. Расчет выработки сухого коксового газа батареями осуществляется по формуле:

$$V_{кр} = NG_{ш} V_r / ПК \quad (9),$$

где N – количество печей в батарее; $G_{ш}$ – разовая загрузка в камеру сухой шихты, т; V_r – выход сухого коксового газа из сухой шихты, $\text{м}^3/\text{т}$; ПК – продолжительность периода коксования, ч.

12. Расчет величины прососов проводится по формуле:

$$\Pi = 100V_{пр} / V_{кр} \quad (10),$$

где Π – величина прососов в отопительную систему сырого коксового газа, %; 100 – коэффициент перевода долей единицы в проценты.

Приведенную методику можно использовать для более полного определения состояния огнеупорной кладки батареи, а также и для оценки проведенных горячих ремонтов на батарее.

Выводы

1. Во время эксплуатации коксовой батареи процесс разрушения огнеупорной кладки неизбежен и постоянен. Скорость образования дефектов и разрушения огнеупоров зависит от качества эксплуатации батареи и своевременного проведения необходимых ремонтов.

2. Со временем характер разрушения кладки носит накопительный характер и требует все большего внимания и объема выполняемых работ.

3. Горячие ремонты по перекладке простенков на различную глубину привлекательны с экономической точки зрения, поскольку проходят без остановки производства, а потери в производительности сравнительно невелики. Они эквивалентны периоду от 30 до 150 суток работы батареи в зависимости от глубины перекладки.

4. Благодаря проведению ремонтов на коксовых батареях №№ 1, 2 на КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» продлен срок эксплуатации этих батарей минимум на 4-6 лет. Увеличена производительность батарей.

5. Послеремонтную эксплуатацию батареи необходимо проводить с учетом ее срока службы и общего технического состояния; при этом следует ограничивать использование шихт с большим давлением расpiration.

6. Для диагностики технического состояния простенков и вертикалов коксовой батареи необходимо систематически контролировать величину прососов сырого коксового газа из камеры в отопительную систему. Полученные данные следует использовать как для планирования очередности выполнения ремонтов, так и для оценки их эффективности.

Библиографический список

1. Вольфовский Г.М. Газовицик коксовых печей. // Г.М. Вольфовский, Л.И. Мироненко, А.А. Кауфман. – М.: Металлургия, 1989. – 190 с.

2. Справочник коксохимика. Т. 2. Производство кокса [Под. общ. ред. А.К. Шелкова]. – М.: Металлургия, 1965. – 288 с.

3. Ахтырченко А.М. Определение экономически целесообразной продолжительности эксплуатации коксовых батарей / А.М. Ахтырченко, Е.А. Дмитриенко, Л.М. Донец // Кокс и химия. – 1973. – № 5. – С. 47.

4. Сухоруков В.И. Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых печей. // В.И. Сухоруков, В.И. Швецов, Н.А. Чемарда. – Екатеринбург: ВУХИН, Чароид, 2004. – 482 с.

5. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококк, 2001. – 309 с.

6. Лгалов К.И. Ремонт кладки и армирующего оборудования коксовых печей. // К.И. Лгалов, С.И. Кафтан, Г.М. Вольфовский. – М.: Металлургия, 1966. – 328 с.

7. Справочник коксохимика. В 6-ти томах. Т. 2. Производство кокса. [Под общ. ред. А.Г. Старовойта] – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2014. – 725 с.

8. Сухоруков В.И. Научные основы совершенствования техники и технологии производства кокса. – Екатеринбург: ВУХИН, 1999. – 394 с.

9. Кузниченко В.М. Влияние давления расpiration коксовой загрузки на прососы сырого коксового газа в отопительную систему коксовых печей / В.М. Кузниченко, А.В. Сытник, А.Л. Фидчунов, В.В. Кривонос, М.А. Соловьев // Углехимический журнал. – 2013. – № 3-4. – С. 55-59.

10. Фидчунов А.Л. О методике оценки прососов сырого коксового газа в отопительную систему / А.Л. Фидчунов, И.В. Шульга, Ю.С. Васильев, Н.С. Кириенко // Углехимический журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 20-25.

11. Фидчунов А.Л. О влиянии технологических параметров коксования на образование оксидов азота в отопительной системе коксовой батареи // Кокс и химия. – 2015. – № 8. – С. 13-19.

Рукопись поступила в редакцию 23.03.2016

THE RELINING AND THE HOT REPAIR OF COKE OVEN BATTERY NUMBER 1, 2 AT COKE PRODUCTION OF PJSC "ARCELORMITTAL KRYVYI RIH"

© Romanyuk I.V., Sikan I.I., Skripiy Yu.N., Chervanev V.S., Goncharov V.I., Dyachuk Ya.I., Mukina N.V. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Fedchunov A.L., PhD in technical sciences, Shulga I.V., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The article provides a brief overview of the nature and causes of damage of the refractory masonry of coke batteries during its operation. The basic methods of masonry repair has been described. The experience of hot repair of masonry of batteries №№ 1, 2 showed the advantages (compared with their reconstruction) of this method on the Coke Production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih". The method of determining of the tightness of masonry of the battery heating system the has been also described. The using of this method is necessary for the planning of repairs and evaluates their effectiveness.

Keywords: coke battery, coking, repair masonry of piers and verticals, the battery performance, the heating system, tightness.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТРАБОТАННОГО РАСТВОРА ВАКУУМ-КАРБОНАТНОЙ СЕРООЧИСТКИ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ НАДСМОЛЬНОЙ ВОДЫ© Ю.Н. Скрипий¹, Р.В. Каренов², Н.В. Мукина³*ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина***Л.П. Банников⁴***Государственное предприятие «Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт (УХИИ)» 61023, г. Харьков, ул. Веснина, 7, Украина*¹ Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com² Каренов Роман Вячеславович, начальник цеха сероочистки КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Roman.Karenov@arcelormittal.com³ Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com⁴ Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, заведующий химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

В статье рассмотрены пути утилизации раствора вакуум-карбонатной сероочистки согласно двум реализованным технологическим решениям КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» и ГП «УХИИ». Опытные промышленные испытания показали работоспособность и эффективность предложенных решений. Совмещение двух путей утилизации раствора позволяет попеременно минимизировать влияние добавки отработанного раствора сероочистки как на качество кокса, так и на процесс биохимической очистки сточных вод

Ключевые слова: избыточная аммиачная вода, связанные соли, отработанный раствор сероочистки, сточные воды, биохимическая очистка.

Для очистки сточных вод от загрязняющих веществ с высокой летучестью в промышленности широко используется стриппинг-процесс, т.е. отпарка летучих компонентов, обычно с помощью острого пара. Обезвреживание избыточных аммиачных вод коксохимического производства происходит на биохимической установке с предварительной отпаркой аммиака, цианистого водорода, части диоксида углерода, сероводорода и фенолов. Однако во избежание накопления агрессивных солей в воде цикла охлаждения коксового газа необходимо выводить нелетучие соединения, так называемые «связанные» соли аммония, а именно хлориды, роданиды, тиосульфаты, сульфаты, ферроцианиды, формиаты. С целью снижения содержания аммиака, в том числе «связанного», ранее в аммиачном отделении готовили раствор извести, которая способствовала вытеснению аммиака из перечисленных выше солей сильных кислот. Данная операция сопровождалась установкой специальных приколонков, один из которых находился в процессе чистки, а второй – в эксплуатации. Кроме того, образовывался отход процесса – шлам, который подлежал утилизации.

В последнее время для вытеснения аммиака из солей сильных кислот надсмольной воды газосборникового цикла применяют добавку раствора щелочи с концентрацией 15-40 % по массе. При этом исключается не только образование шлама, но и необходимость установки приколонков и чистки аппаратов. Данное обстоятельство связано с высокой растворимостью в воде натриевых солей, в отличие от каль-

циевых (табл. 1). Расчетная концентрация натриевых солей сильных кислот на аммиачной установке коксохимического производства обычно не превышает 80-100 г/дм³, поэтому опасность кри-

сталлизации солей не возникает. Для примера, в рабочем поглотительном растворе вакуум-карбонатной сероочистки концентрация сильных кислот натрия достигает 200-250 г/дм³.

Таблица 1

Сравнение растворимости солей натрия и кальция

Анионы	Растворимость (г /100 г) натриевых и кальциевых солей при добавлении	
	NaOH	Ca(OH) ₂
CO ₃ ²⁻	17,9	0,00015
S ₂ O ₃ ²⁻	76,4	49,3
SO ₄ ²⁻	16,1	0,2036
COOH ⁻	45,0	16,6
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	15,0	57,4
S ²⁻	растворим	малорастворим
CN ⁻	растворим	растворим
Cl ⁻	растворим	растворим

Следует отметить что, несмотря на кажущуюся простоту процесса отпарки аммиака и его соединений, аппаратное оформление и схемы автоматического контроля в настоящее время продолжают совершенствоваться. В частности, расход раствора щелочи в зависимости от состава перерабатываемой воды должен обеспечивать стехиометрическое соотношение реагентов; следует не допускать вторичной абсорбции кислых компонентов (CO₂, H₂S, HCN, фенолов) щелочными соединениями. Для этой цели рассчитывается точка подачи щелочи ниже точки питания колонны, разрабатываются контуры автоматизации с применением датчиков pH для дозировки реагентов и пр. [1].

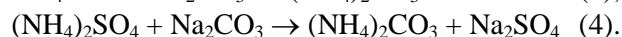
С целью сокращения потребления щелочи для разложения связанных солей аммиака в надсмольной воде специалистами предприятия КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» был рассмотрен вариант полного или частичного использования для этой цели отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки, состав которого приводится в табл. 2. Ранее отработанный поглотительный раствор сероочистки использовался для подачи в состав угольной шихты в углеподготовительном цехе КХП, что позволяло снизить загрязнение воздушного бассейна оксидами серы при тушении кокса.

Таблица 2

Состав отработанного раствора ЦСО за 2012-2014 гг.

Компоненты	Содержание в растворе, г/дм ³		
	2012 г.	2013 г.	2014 г.
Na ₂ CO ₃	28,8	25,4	22,6
NaHCO ₃	23,8	23,2	23,5
NaCNS	44,5	83,5	29,9
Na ₂ S ₂ O ₃	1,5	8,9	2,6
HCOONa	25,6	31,6	7,4
Na ₄ [Fe(CN) ₆]	12,4	13,2	7,6
Na ₂ SO ₄	1,4	4,2	3,6
Всего:	138	190	97,2

При смешивании избыточной надсмольной воды с отработанным содовым раствором цехов сероочистки связанные соли аммиака разлагаются с образованием летучих солей по следующим основным реакциям:



Образующиеся в результате реакций (1-4) аммониевые соли слабых кислот не обладают термической стабильностью, гидролизуются с образованием растворенного аммиака и при продувке достаточным объемом водяных паров выводятся с парогазовой фазой в коксовый газ.

По существующей схеме утилизации отработанного раствора сероочистки производится его предварительное подкисление раствором серной

кислоты для удаления сероводорода и цианистого водорода на отпарной колонне до обеспечения соответствующих норм ПДК воздуха рабочей зоны. Утилизация отработанного раствора сероочистки с подачей его в угольную шихту реализована в 2010 году. Проектом предусмотрено два варианта работы: с раскислением раствора серной кислотой и без раскисления при низком содержании сероводорода [2, 3].

Однако накопленный опыт эксплуатации и контроль качества получаемого кокса потребовали проведения на предприятии исследований по влиянию добавок отработанного раствора на показатели горячей прочности и реакционной способности получаемого кокса. Опытными ящичными коксованиями определили влияние добавки раствора сероочистки в шихту на показатели качества кокса (табл. 3).

Таблица 3

Результаты исследований влияния добавок отработанного раствора сероочистки на показатели качества кокса

Проба	Показатели качества кокса	
	CRI, %	CSR, %
Шихта на КБ №№ 3, 4	37,8	46,2
То же +5 % раствора сероочистки	44,4	38,0
То же +10 % раствора сероочистки	46,3	35,5

Повышение значения показателя CRI с увеличением количества добавляемого отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки свидетельствует о наличии каталитического действия натрия и железа, содержащихся в отработанном растворе, на скорость реакции углерода кокса с CO_2 .

Опыт эксплуатации установки утилизации отработанного раствора сероочистки показал, что его максимальное количество, подаваемое в угольную шихту, составляет 0,5-0,6 м³/ч при проектной величине 0,832 м³/ч. Продолжительность работы узла подачи раствора в шихту определяется временем работы конвейеров углеподачи и составляет в среднем 8 ч в сутки. Таким образом, количество утилизируемого раствора при его подаче в шихту составляет 4,8 м³/сутки или 144 м³/месяц.

С целью исключения негативного влияния балластных солей отработанного раствора сероочистки на качество кокса доменного по показателям

CRI и CSR, а также для увеличения выхода аммиака, снижения влияния агрессивных солей на конструкционный материал машин и оборудования коксового цеха, для увеличения межремонтного периода и улучшения условий труда персонала углеподготовительного цеха на тракте углеподачи, а также для сокращения затрат на транспортировку раствора от цеха сероочистки к узлу утилизации предприятием разработана технологическая схема разложения связанных солей аммония избыточной газосборниковой воды. Разработаны варианты как с полной, так и с частичной заменой покупного щелочного реагента.

При подаче на аммиачную колонну для транспортировки отработанного поглотительного раствора проектом предусмотрено максимальное использование существующих трубопроводов с оснащением линии современными приборами КИПиА, а также устройством для продувки линий паром или азотом.

Процесс осуществляется следующим образом. Отработанный поглотительный раствор по существующим коммуникациям периодически выводится из рабочего цикла сероочистки в резервуар емкостью 800 м³. Из него, дозировочным насосом по трубопроводу отработанный поглотительный раствор в количестве 1,0 м³/ч подается в приемок фенольной насосной, где смешивается с производственными стоками отделения улавливания и регенерации и отделения получения серной кислоты по технологии «HALDOR TOPSOE». Далее из фенольной насосной отработанный раствор в смеси с производственными стоками с объемным расходом 10,0-15,0 м³/ч по существующему трубопроводу откачивается в сборник объемом 50 м³ (смолоотделитель) аммиачной установки № 2 цеха улавливания. В смолоотделителе происходит смешение с избыточной надсмольной водой отделения конденсации и водой закрытого цикла конечного охлаждения коксового газа. Далее перерабатываемая смесь вод последовательно поступает в отстойник (объем – 400 м³) и сборник (объем – 200 м³). Из последнего сборника вода существующим насосом подается в аммиачную колонну, где отработанный поглотительный раствор выступает химическим реагентом для разложения связанных солей.

Связанные соли аммония при нагревании и действии на них 15-40 %-го раствора щелочи разрушаются с выделением аммиака. В предлагаемом варианте разложение солей происходит за счет реакций гидролиза карбоната натрия, содержащегося в отработанном поглотительном растворе сероочистки. Далее свободный аммиак отпаривает-

ся из воды острым паром, который подается в нижнюю часть аммиачной колонны.

После аммиачной колонны вода поступает в пековый отстойник и насосом откачивается в фенольную канализацию цеха улавливания. Далее по проектной схеме вода передается на биологическую очистку, где после очистки от фенолов и роданидов до норм технологического регламента вода передается на башню тушения коксового цеха.



В феврале-марте 2013 г. специалистами коксохимического производства выполнены опытно-промышленные испытания по использованию отработанного раствора цеха сероочистки для разложения связанных солей аммиака воды газосборникового цикла по реализованным проектным решениям. Показатели работы аммиачной установки № 2 в рассматриваемый период времени приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав воды до и после аммиачной установки (АУ) при использовании отработанного раствора сероочистки в качестве щелочного агента для разложения связанных солей аммиака

Место отбора	Дата	Время	рН	Концентрация, мг/дм ³					
				роданиды	цианиды	NH ₃ летучий	NH ₃ обший	фенолы	SO ₄ ⁻
До АУ	26.02.2013	12-00	8,75	687,0	201,4	750	2480	444	100
После АУ		15-00	5,45	624,0	32,0	70	514	313	93
До АУ	27.02.2013	12-00	8,57	684,1	138,1	560	2140	472	130
После АУ		15-00	5,40	644,0	32,0	70	1440	307	150
До АУ	27.02.2013	15-00	8,47	774,0	159,8	560	2140	479	190
После АУ		18-00	5,44	651,0	32,0	80	1460	304	100
До АУ	01.03.2013	12-00	8,70	677,0	117,0	838	2107	540	140
После АУ		15-00	6,99	606,0	27,0	108	1433	264	350

Первоначально обработка надсмольной воды отработанным раствором сероочистки вызвала незначительное снижение эффективности очистки от роданидов на биохимической установке и уменьшение водородного показателя pH в реакторах-аэротенках. Однако результаты опытного испытания показали, что технологически процесс биохимической очистки управляем, дополни-

тельная минерализация не оказывает значительного отрицательного воздействия на процесс очистки фенольных вод. Показатели работы биохимической очистки приведены в табл. 5. При проведении обследования учитывалась инерционность системы, которая по данным контроля начала и окончания процесса составляла 24 ч.

Таблица 5

Работа биохимической установки в период подачи отработанного раствора сероочистки

Дата	Время	pH		Концентрация в очищенной воде, мг/дм ³				Нагрузка на реакторы, м ³ /ч			
				фенолы		CNS ⁻		вода		Воздух	
		реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7	реактор № 5	реактор № 7
27.02.2016	20-00	7,44	7,46	0,24	0,22	1,28	1,33	51	51	1200	1200
28.02.2016	20-00	7,56	7,45	0,18	0,19	1,12	1,06	51	51	1100	900
01.03.2016	20-00	7,38	7,3	0,24	0,22	1,96	1,24	51	51	1200	950
02.03.2016	20-00	7,6	7,48	0,17	0,16	1,15	1,1	51	51	1200	950
03.03.2016	20-00	7.43	7.36	0.18	0.19	1.1	1.15	51	51	1200	950
04.03.2016	20-00	7.7	7.71	0.2	0.17	1.04	0.94	51	51	1200	950

Выводы

Выполненные исследования позволили установить, что применяемая до сих пор по ранее разработанным решениям УХИНа подача отработанного раствора в шихту негативно влияет на горячую прочность и реакционную способность кокса, ухудшает условия труда персонала углеподготовительного цеха, способствует коррозии оборудования. Подача отработанного раствора малыми порциями под башню тушения ухудшает качество кокса и разрушает металлоконструкции башни тушения.

Таким образом, в настоящее время утилизацию раствора сероочистки в можно осуществлять по двум направлениям в зависимости от текущей ситуации на предприятии:

– подачей в шихту с использованием установки утилизации, разработанной УХИНОм;

– подачей на разложение связанных солей аммиака и далее через биохимическую установку на тушение по схеме, разработанной специалистами КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог».

Гибкость совмещенных технологических решений позволяет попеременно минимизировать влияние добавки отработанного раствора сероочистки как на качество кокса, так и на процесс биохимической очистки сточных вод.

Проведенные опытно-промышленные испытания применения отработанного раствора вакуум-карбонатной сероочистки для разложения связанных солей избыточной надсмольной воды показали эффективность и рациональность разработанной технологии.

Библиографический список

1. Lee Seong-Young. Improvement in steam stripping of sour water through an industrial-scale simulation / Seong-Young Lee, Jong-Min Lee, Dongkwon Lee, In-Beum Lee // Korean Journal Chemical Engineering. – 2004. – № 3. – P. 549-555.

2. Белошапка И.В. Двухступенчатая вакуум-карбонатная сероочистка коксового газа на предприятии ОАО «АРСЕЛОРМИТТАЛ КРИВОЙ РОГ» / И.В. Белошапка, И.Н. Сикан, С.И. Зоря, Н.В. Мукина, В.В. Грабко, Е.Т. Ковалев, Л.П. Банников // Углехимический журнал. – 2010. – № 1-2. – С. 55-61.

3. Клемин И.А. Метод утилизации отработанного раствора цеха сероочистки на КХП ПАО «Арселор-Миттал Кривой Рог» / И.А. Клемин, Н.В. Мукина, С.П. Жадан, И.В. Мохнатая // Углехимический журнал. – 2011. – № 3-4. – С. 31-35.

Рукопись поступила в редакцию 04.05.2016

THE USING OF WASTE SOLUTION OF VACUUM-CARBONATE DESULFURIZATION FOR THE DECOMPOSITION OF AMMONIUM SALTS OF WASTEWATER

© Skripiy Yu.N., Karenov R.V., Mukina N.V. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The article deals with ways to utilize the vacuum-carbonate desulfurization solution according to two implemented technological methods developed by Coke Production of PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih" and SE "UHIN." The pilot tests have shown efficiency and effectiveness of the proposed methods. Combining of these two ways of solution utilizing allows to minimize the influence of the additives at coke quality and at the process of biological treatment of wastewater.

Keywords: excessive ammonia water, fixed salts, waste solution of desulfurization, wastewater biological treatment.

УДК 661.25.002.2

ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ПО МЕТОДУ WSA «HALDOR TOPSOE» В УСЛОВИЯХ СНИЖЕНИЯ РЕСУРСОВ СЕРОВОДОРОДА КОКСОВОГО ГАЗА

© И.И. Сикан¹, Ю.Н. Скрипий², Р.В. Каренов³, Н.В. Мукина⁴

ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», 50095, Днепропетровская область, Кривой Рог, ул. Орджоникидзе, 1, Украина

Л.П. Банников⁵

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

¹ Сикан Иван Иванович, главный инженер КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Ivan.Sikan@arcelormittal.com

² Скрипий Юрий Николаевич, начальник производственно-технической службы КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Yuriy.Skripiy@arcelormittal.com,

³ Каренов Роман Вячеславович, начальник цеха сероочистки КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Roman.Karenov@arcelormittal.com,

⁴ Мукина Наталья Владимировна, начальник технического отдела КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог», e-mail: Natalia.Mukina@arcelormittal.com

⁵ Банников Леонид Петрович, канд. техн. наук, заведующий химическим отделом, e-mail: ukhinbannikov@gmail.com

В статье рассмотрено влияние снижения ресурсов сероводорода на эксплуатацию установки по производству серной кислоты методом ВСА «ХАЛЬДОР ТОПСОЕ». Основные проблемы в рассматриваемом случае связаны со снижением количества тепла, выделяемого на стадиях горения, конверсии и конденсации. Показана целесообразность одноступенчатого сжигания в сложившихся условиях, связанная с конструктивными особенностями печи-котла и изменившейся теплофизической характеристикой топлива (смесь коксового газа с сероводородным).

Ключевые слова: коксовый газ, сероводородный газ, установка ВСА, одноступенчатое сжигание.

Уменьшение содержания сероводорода в коксовом газе и снижение объемов производства вызывают определенные несоответствия проектных и фактических показателей технологического режима работы установки по производству серной кислоты. Соответствующие данные для установки ВСА («ХАЛЬДОР ТОПСОЕ») КХП ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» представлены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели технологического регламента	Проектные	Фактические
Производство серной кислоты (моногидрата), т/сутки	208	37-48
Объемная доля SO ₂ в технологическом газе перед первым слоем реактора, %	5,61	1,66-1,69
Расход сероводородного газа, нм ³ /ч	1500-3000	400-700
Температура дымовых газов перед камерой смешения, °С	<790	456-476
Температура газов после первого слоя реактора, °С	<550	442-471
Температура газов после второго слоя реактора, °С	<440	397-407
Температура технологического газа на выходе из конденсатора ВСА, °С	<100	90-93
Объемная доля в регенераторном газе, %:		
H ₂ S	76,0	40,6-51,6
HCN	10,0	6,5-10,7
CO ₂	14,0	20,7-31,4

Данные табл. 1 показывают, что при снижении производительности установки в несколько раз уменьшается концентрация сероводорода в регенераторном газе и концентрация диоксида серы в технологическом газе (ТГ). Вследствие уменьшения теплоты сгорания регенераторного газа температура технологического газа после топки котла снизилась в среднем на 324 °С; по причине недостатка тепла конверсии при снижении содержания SO₂ температура газа после первого слоя реактора в среднем снизилась на 94 °С, а второго слоя – на 38 °С. Снижение тепла конденсации серной кислоты за счет уменьшения количества производимой кислоты привело к падению температуры после конденсатора ВСА на 7-10 °С. Таким образом, приведенные отклонения от технологического режима показывают закономерность снижения вырабатываемого тепла при производстве кислоты на всех стадиях процесса при снижении объемов перерабатываемого сероводородного газа и концентрации H₂S. Для снижения негативного эффекта на предприятии осуществлен ряд мероприятий на стадиях горения, конверсии и конденсации.

Стадия горения

Для стадии горения регенераторного газа разработан режим с подачей дополнительного количества топливного (коксового) газа. Паровой котел ПКС-Ц-12/26 первоначально был предназначен для двухступенчатого сжигания сероводородного газа и выработки пара (табл. 2).

Таблица 2

Характеристика котла	Значение
Теплонапряжение топочного объема, тыс. ккал/м ³	400
Теплонапряжение горизонтального циклона, тыс. ккал/м ³	2200
Объем циклонной топки, м ³	30,6
Объем горизонтального циклона, м ³	5,6
Расход воздуха в газогорелочное устройство, нм ³ /ч	7500
Расход сероводородного газа, нм ³ /ч	1500-3000
Коэффициент избытка воздуха в циклонной топке	0,97
Коэффициент избытка воздуха в камере дожигания	1,1
Количество подаваемого воздуха в камеру дожигания, нм ³ /час	2000

На основании расчета теплового баланса и характеристик котла вначале был применен двухступенчатый подвод воздуха, обеспечивающий снижение образования оксидов азота, с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 0,97$ в циклонной топке и $\alpha = 1,1$ в камере дожигания. Для этой цели АОЗТ НТП «Котлоэнергопром» разработал специальную горелку, рассчитанную на длительное совместное использование двух видов топлива (сероводородсодержащего и коксового газов) с применением алгоритма контроля горения топлив и минимизации образования CO и NO_x .



Практикой установлено, что содержание (по объему) оксидов азота в производственной серной кислоте при работе традиционного отделения серной кислоты коксохимического предприятия составляет:

- при одноступенчатом сжигании в печи-котле сероводородного газа (установки старого типа) 0,3-0,2 %;
- с камерой дожигания (режим А.П. Сергеева) – 0,03-0,09 % [1, 2].

Актуальность двухступенчатого сжигания сероводородного газа диктовалась как нежелательным содержанием оксидов азота в вырабатываемой серной кислоте, так и вновь вводимыми требованиями к содержанию выбросов NO_x на трубе ВСА в разрешительной документации. Температура газа в топке (1200-1250 °С) обеспечивает сгорание сероводорода до SO_2 и ограничивается термостойкостью огнеупоров. После котла температура снижается до 700-800 °С за счет функцио-

нирования теплообменных змеевиков. Практикой эксплуатации сернокислотных установок определена температура ТГ на входе в камеру дожигания не ниже 700 °С.

В условиях недостатка воздуха некоторое количество сероводорода не догорает с попутным образованием серы. Температура выше 700 °С обеспечивает полное сгорание цианистого водорода, а также серы и H_2S в камере дожигания. Температура на выходе из камеры дожигания должна соответствовать требованиям ПТЭ (715 °С и выше) исходя из необходимости снижения образования оксидов азота [3].

Практика эксплуатации, однако, показала, что существующий котел не может обеспечить двухступенчатое сжигание смеси коксового и сероводородного газов. Основной причиной этого является несоответствие конструктивных особенностей горизонтального циклона и топки, запроектированных под сгорание сероводородного газа, теплофизическим свойствам коксового газа как необходимого вспомогательного источника тепла. Вследствие такого несоответствия в период работы в двухступенчатом режиме сжигания смеси газов периодически наблюдались частичные обрушения футеровки котлов (несколько раз в области перехода продуктов горения из горизонтального циклона в топку, т. наз. «пережима»). По мнению разработчиков котлов (АОЗТ НТП «Котлоэнергопром»), причиной подобных разрушений является более высокая адиабатическая температура сгорания коксового газа по сравнению с температурой сгорания сероводородного газа.

Адиабатическая температура горения смеси заданного состава рассчитывается на основании предположения, что все тепло, выделяемое при горении, полностью тратится на нагрев продуктов сгорания. В промышленности многие процессы горения можно условно отнести к адиабатическим, особенно при оценке стойкости огнеупорных материалов и тепловой напряженности топочного пространства.

Различают несколько видов адиабатической температуры сгорания:

- жаропроизводительностью называется максимальная температура горения при стехиометрическом сгорании топлив, то есть при коэффициенте избытка воздуха $\alpha = 1$ и начальной температуре газа и воздуха 0 °С;

- калориметрической температурой называется температура при действительном коэффициенте избытка воздуха и действительной температуре смеси, подаваемой на горение;

– теоретической температурой учитывается, кроме того, теплота, затрачиваемая на диссоциацию CO_2 и H_2O .

На основании значений теоретической температуры при умножении ее на КПД топки можно получить действительную температуру горения.

Оценку условий горения в топке печи котла сероводородного газа провели на основе расчета теоретической температуры горения сероводородного газа, коксового газа и смеси сероводородного и коксового газа. Считается, что при температуре выше 1600°C необходимо учитывать тепловой эффект диссоциации CO_2 и H_2O , который снижает температуру горения.

Действительная температура горения, которая достигается в самой горячей точке факела, может быть приблизительно оценена путем умножения теоретической температуры на пирометрический коэффициент η (для экранированных топок котлов $\eta = 0,65-0,75$).

Анализ расчета показал, что расчетная адиабатическая температура горения смеси газов усредненного состава (табл. 3) составила $1732-1753^\circ\text{C}$ (рис. 1). Согласно верхней кривой, для коксового газа с соблюдением расчетного диапазона температуры $\approx 1700-1800^\circ\text{C}$ сжигание необходимо вести с коэффициентом избытка воздуха 1,2-1,3.

Таблица 3

Компоненты	Объемные доли, %		
	сероводородный газ	коксовый газ	смесь сероводородного и коксового газа
H_2	60,0		33,5
CH_4	24,4		13,6
CO	6,2		3,5
CO_2	2,1	22,3	10,0
C_2H_4	2,2		1,2
N_2	4,3	16,9	9,1
O_2	0,8	0,8	0,7
H_2S		49,6	19,6
HCN		10,4	4,1
H_2O	2,2	8,8	4,7

Исходя из результатов расчета, одноступенчатое сжигание для предтопка печи котла ПКС-Ц-12/26 является неприемлемым. В сложившихся условиях необходимо сжигание смеси сероводородного и коксового газов проводить с коэффициентом избытка воздуха 1,2-1,5. Эта вынужденная мера позволяет обеспечить также необходимое количество ТГ на первый по ходу газа контактный слой реактора с регламентной температурой $395-410^\circ\text{C}$.

Кроме повышения адиабатической температуры сгорания коксового газа относительно сероводородного, по нашему мнению также необходим учет показателя скорости распространения пламени.

Известно, что напряжение топочного пространства пропорционально теплотворной способности сжигаемого газа, его концентрации и скорости распространения пламени [4]:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Q_1 C_1 u_1}{Q_2 C_2 u_2} \quad (1),$$

где I_1, I_2 – напряжение топочного пространства при сгорании соответственно коксового газа и сероводорода, $\text{ккал}/\text{м}^3 \times \text{ч}$; Q_1, Q_2 – количество тепла, выделяющееся в топке при сгорании соответственно коксового газа и сероводорода, $\text{ккал}/\text{ч}$; C_1, C_2 – объемная концентрация сжигаемых газов в воздушной смеси, при которых достигается максимальная скорость распространения пламени, %; u_1, u_2 – максимальная скорость распространения пламени (для коксового газа и сероводорода), $\text{м}/\text{с}$.

Для сероводорода $Q_2 = 5580 \text{ ккал}/\text{ч}$; $C_2 = 11\%$; $u_2 = 0,336 \text{ м}/\text{с}$; для коксового газа $Q_1 = 4081 \text{ ккал}/\text{ч}$; $C_1 = 22,3\%$; $u_1 = 1,080 \text{ м}/\text{с}$, следовательно, $I_1/I_2 = 4,8$. Из этого следует, что напряжение топочного пространства при сгорании коксового газа в несколько раз выше напряжения при сгорании сероводорода. Это, по-видимому, является основной причиной разрушения кладки предтопка печи-котла при замене части сероводородного газа на коксовый.

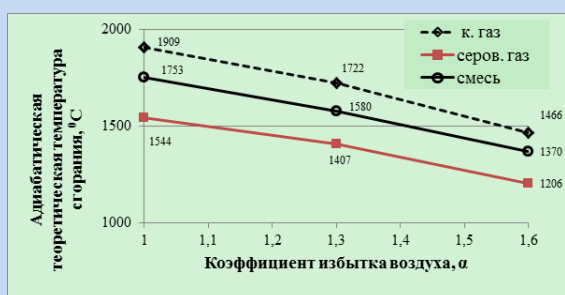


Рис. 1 Зависимость расчетных адиабатических температур сгорания от коэффициента избытка воздуха

Инструментальные замеры концентраций NO и CO в продуктах горения газоанализатором Testo 350 после печи-котла ПКС-Ц-12/26 при сжигании смеси газов с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 1,4$ показали, что при сгорании образуется 600-900 ppm NO и 0-18 ppm NO₂. После контактного аппарата при охлаждении газа примерно 300-500 ppm NO окисляется в NO₂. Причины окисления следующие:

- повышение коэффициента избытка воздуха при сгорании приводит к увеличению образования NO; скорость окисления NO в NO₂ увеличивается пропорционально квадрату концентрации NO в ТГ;

- с понижением температуры равновесие реакции $\text{NO} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ сдвигается вправо. Ниже температуры 150 °C реакция протекает полностью с образованием NO₂, выше температуры 600 °C реакция окисления NO в NO₂ не протекает;

Следовательно, нехарактерная для двухступенчатого метода реакция образования NO₂ протекает в конденсаторе ВСА, а причиной является вынужденное повышение коэффициента избытка воздуха. Так, при снижении расхода воздуха на печь-котел с 9000 до 6000 м³/ч произошло снижение концентрации NO с 800 до 500 ppm.

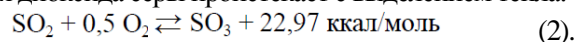
Стадия конверсии

Для проектного режима работы установки ВСА расход технологического газа на контактный аппарат должен составлять 35320 м³/ч. Если печь-котел будет работать на имеющемся количестве сероводородного газа (до 800 м³/ч) и с проектным коэффициентом избытка воздуха, то объем технологического газа составит всего 11 % от проектной величины. Недостаточный объем ТГ влияет на линейную скорость газов в свободном сечении контактного аппарата, которая по нормам отечественного проектирования принимается равной 0,3 м/с (объем газов при н.у.). При сжигании только имеющего-

ся количества сероводородного газа скорость прохождения газа составила бы 0,033 м/с, что недостаточно для обеспечения нормального гидравлического режима реактора.

Таким образом, существующий ресурс сероводорода в очищаемом газе (5,8÷7,6 г/м³) и перерабатываемый объем коксового газа (87-100 тыс. м³/ч) в цехе сероочистки не может обеспечить проектный режим в аппаратах установки ВСА. Поэтому объем ТГ увеличивается за счет сжигания дополнительного количества коксового газа, которое в свою очередь обеспечивает также дополнительный приход тепла в печь-котел. Значения показателей режима работы реактора ВСА при совместном сжигании газов при избытке воздуха приведены в табл. 4

Основная реакция стадии каталитического окисления диоксида серы протекает с выделением тепла:



В результате происходит разогревание слоя катализатора, согласно данным технологического регламента:

1 слой: с <410 до <450 °C;

2 слой: с <410 до <440 °C.

Таким образом, температурный режим контактного слоя является индикатором степени конверсии SO₂ в SO₃. Повышение температуры третьего слоя незначительно ввиду низкой концентрации SO₂ перед слоем. Результаты анализа показали, что независимо от температуры поступающего газа, среднее повышение температуры на первом слое (Δt_1) равно 53,2 °C, а среднее Δt_2 равно 15,3 °C. На рис. 2 приведено сравнение режимных и текущих значений температур по слоям реактора.

Причиной недостаточного повышения температур по слоям реактора является понижение ресурса сероводорода, поступающего в цех сероочистки.

При работе старого цеха сероочистки на полной загрузке третий слой катализатора разогревался на 4-5 градусов. При сжигании смеси коксового и сероводородного газов в топке печи котла концентрация диоксида серы существенно снизилась в сравнении с проектным значением. Поэтому необходимо было выяснить, находится ли третий слой в рабочем состоянии и способен ли он осуществлять каталитический процесс.

Проведенный анализ истории показаний температуры АСУ ТП показал, что в момент кратковременных сбоях температурного профиля на контактном аппарате происходит перераспределение функций второго и третьего слоя катализатора; при недостаточной высокой температуре на входе во второй слой происходило остывание газа. Так как каталитического процесса в этот момент на втором слое не было, концентрация диоксида

серы, поступающего на третий слой, кратковременно повышалась. Необходимо отметить, что температура второго слоя формально находилась в пределах нормы технологического регламента и выше точки росы конденсации серной кислоты. В результате такого отклонения в работу включался третий слой реактора, при этом Δt_3 повышалось максимально на 15-24 °С. Такая же нештатная ситуация предусматривается при проектирова-

нии реакторов. По данным производителей пятиступенчатого контактного аппарата, пятый слой катализатора является резервным и вступает в работу при снижении активности одного из слоев.

Определение концентраций диоксида серы по высоте реактора проводили йодометрическим методом. Результаты замеров приведены в табл. 5.

Таблица 4

Показатели	Значение
Температура продуктов горения (ПГ), °С	402
Давление ПГ, мбар	30
Давление воздуха на коллекторе воздухоудовки, мбар	68
Давление коксового газа после компрессора, мбар	58,5
Расход сероводородного газа, м ³ /ч	760
Расход воздуха, м ³ /ч	12456
Давление воздуха на горелку, мбар	69,3
Расход коксового газа, м ³ /ч	1138
Давление коксового газа после рубашки котла, мбар	59,4
Температура дымовых газов после камеры смешения, °С	473
Давление дымовых газов в топке, мбар	37
Температура ТГ на реактор, °С	402
Температура ТГ после 1 слоя, °С	454
температура ТГ на 1 слой, °С	394
Температура ТГ после 2 слоя, °С	411
Объем ТГ, нм ³ /ч	14119
Скорость в свободном сечении реактора ВСА, м/с	0,34

Таблица 5

Точка отбора	Объемная доля SO ₂ в ТГ, %, по замерам		Температура ТГ в реакторе, °С
	ГП «УХИН»	ЦЗЛ ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог»	
До слоя	1,66	1,69	404
После 1-го слоя	0,65	0,66	448
До 2-го слоя			391
После 2-го слоя	0,092	0,11	408
До 3-го слоя			372
После 3-го слоя	0,003	0,08	370

Приведенные данные показывают, что степень конверсии диоксида серы составляет: на первом слое катализатора – 61 %, на втором слое – 86 %, на третьем слое – 97 %. Общая степень конверсии составляет 99,8 %. С учетом того, что определение проводилось при содер-

жании кислорода в реакторе 12 %, а на трубе ВСА – 17 %, концентрация диоксида серы в отходящих газах составляет 28 мг/м³, что не превышает требования технологических нормативов (500 мг/м³).

Таким образом, технология процесса ВСА на стадии катализа обеспечивает высокую степень конверсии диоксида серы даже при существенном снижении нагрузки.

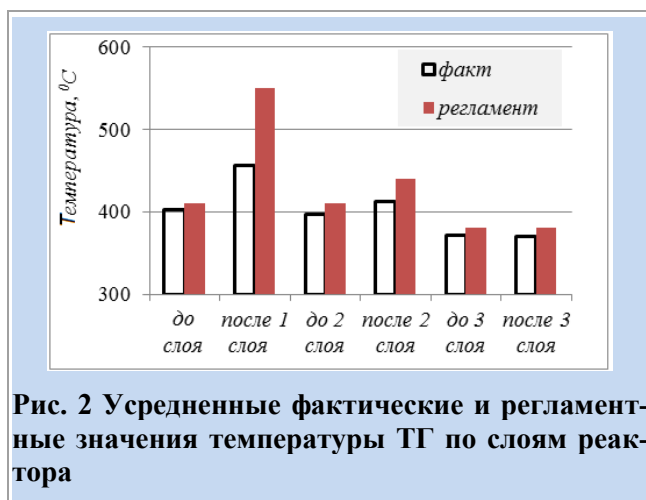


Рис. 2 Усредненные фактические и регламентные значения температуры ТГ по слоям реактора

Другими особенностями конверсии SO_2 в SO_3 в сложившихся условиях являются попутное окисление NO в NO_2 и наличие CO в технологическом газе. Результаты обследования реактора ВСА при помощи газоанализатора *Testo 350* показали, что приблизительно 10 % CO превращается в CO_2 на каталитических слоях, и 50-55 % NO окисляется до NO_2 . Вследствие этого на дымовой трубе ВСА виден коричневато-желтый туман (т. наз. «лисий хвост»).

Стадия конденсации

После реактора ВСА в ТГ производится впрыск силиконового масла для улучшения процесса конденсации серной кислоты. ВСА конденсатор состоит из четырех модулей; в связи с пониженной производительностью два модуля предполагается заменить на фальш-блоки.

Осмотр внутреннего пространства конденсатора ВСА при плановой остановке показал наличие «вздутия» полимерного покрытия (ПТФЭ) трубной решетки из-за сульфатации поверхности; также обнаружены подтеки раствора сульфата на уплотнении трубок. Компенсатор газохода был подвержен интенсивной коррозии и на отдельном участке разрушен. Химический анализ металла соответствовал марке стали 12Х18Н10ТЛ. Указанная сталь в данных условиях является нестойкой,

на основании испытаний ГП «УХИН» рекомендовано изготовление компенсатора из стали 10Х17Н13М2(3)Г (AISI 316).

Причиной повышенной коррозии оборудования является конденсация паров воды и кислоты, которая интенсифицируется при увеличении содержания паров воды и нарушениях целостности теплоизоляции. Основной причиной повышения опасности конденсации является недостаточная нагрузка оборудования. Увеличение содержания паров воды повышает точку росы конденсации кислоты, что вызвано сгоранием водорода коксового газа.

В период остановки была произведена замена теплоизоляции с применением материала, обладающего более низким коэффициентом теплопроводности ($\lambda = 0,08$ вместо $0,12$ Вт/м \times К), в результате чего в газоходе перед конденсатором ВСА количество сульфата железа существенно уменьшилось, также отсутствовали следы влаги. Существенно снизилось образование сульфата железа и у основания дымовой трубы.

При сгорании сероводородного и коксового газа в топке образуются оксиды азота (NO_x), содержание которых ограничивается в продукционной серной кислоте и в хвостовых газах на трубе ВСА. Повышенное образование NO_x отрицательно влияет на качество серной кислоты, способствует коррозии оборудования и увеличивает выбросы загрязняющих веществ.

Незначительная часть NO_2 может раствориться в серной кислоте с образованием нитрозной кислоты. При хранении такой кислоты в емкости из углеродистой стали кислота может приобретать легкий красноватый оттенок.

Растворимость NO существенно увеличивается при появлении оксида азота (IV). В этом случае образующаяся смесь оксидов азота $\text{NO} + \text{NO}_2$ лучше растворяется в продукционной кислоте и вызывает коррозию оборудования. Образование оксида азота NO_2 также происходит в результате окисления на ванадиевом катализаторе контактного аппарата.

На рис. 3 приведена растворимость монооксида азота в серной кислоте согласно данным [5].

Из этого следует, что растворимость оксида азота (II) в серной кислоте невелика и слегка увеличивается, начиная с концентрации кислоты 90

%. Серной кислотой оксид азота (II) в отсутствие оксида азота (IV) поглощается плохо.



Рис. 3 Растворимость NO в серной кислоте

Контроль содержания оксидов азота в продукционной серной кислоте при эксплуатации установки ВСА в период совместного сжигания коксового и сероводородного газов показал, что содержание оксидов в пересчете на N₂O₃ составляет 0,001-0,03 % с максимальным значением 0,04 %.

В зависимости от парциальных давлений оксидов азота в технологическом газе, в серной кислоте устанавливается условная молярная концентрация N₂O₃, которая рассчитывается по формуле [6]: $M_{N_2O_3} = 0,5 \times (P_{NO} + P_{NO_2} + 2P_{N_2O_4}) \times 1/RT$, моль/дм³ (3), где P_{NO} – парциальное давление азотистого ангидрида, атм; P_{NO₂} – парциальное давление диоксида азота, атм; P_{N₂O₄} – парциальное давление N₂O₄, атм; R – универсальная газовая постоянная, дм³×атм/(моль×град).

В процессе совместного сжигания образуется преимущественно оксид азота NO; в процессе абсорбции серной кислотой возможно частичное его окисление до NO₂; суммарно NO+ NO₂ образуют оксид N₂O₃.

При концентрации NO, равной 300-500 ppm и NO₂ – 150-250 ppm, общем давлении порядка 1 атм и плотности кислоты 1,83 г/см³ концентрация оксидов азота в продукционной кислоте меньше определяемой величины.

Ограничение в содержании оксидов азота в производимой на ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» серной кислоте технической по ГОСТ 2184-77 не предусматривается. Увеличение концентрации оксидов азота в серной кислоте приводит к

повышению ее коррозионной активности в сульфатном отделении.

Так как печь-котел сероводородного газа оборудован экранной системой для быстрого съема тепла, а также имеется система предварительного перемешивания воздуха с газом, фактическая температура факела ниже адиабатической, и роль механизма образования «термических» оксидов азота снижается. В связи с присутствием в регенераторном газе HCN в пределах 5-20 % по объему, возрастает роль топливного механизма образования NO_x. А.П. Сергеев, автор двухступенчатой схемы подачи воздуха в топку печи котла сероводородного газа, установил, что повышение температуры сгорания приводит даже к уменьшению образования NO_x [2]. Это положение подтверждает преимущественно топливный механизм образования NO_x.

Выводы

Снижение объемов перерабатываемого сероводородного газа и концентрации H₂S привело к уменьшению производимого тепла при получении кислоты на стадиях горения, конверсии и конденсации. Для функционирования установки ВСА в таких условиях осуществлен ввод тепла на стадии горения за счет подачи дополнительного количества коксового газа.

По причине конструктивных особенностей печи-котла ПКС-Ц-12/26, а также более вследствие высокой адиабатической температуры сгорания дополнительного коксового газа и более высокой скорости распространения пламени, реализовано одноступенчатое сжигание с коэффициентом избытка воздуха 1,3-1,4.

Процесс каталитического окисления диоксида серы при низких концентрациях осуществляется с высокой степенью конверсии, несмотря на снижение прироста температур по слоям реактора. Концентрация SO₂, CO и NO_x в отходящих газах не превышает требования технологических нормативов.

Снижение производительности установки ВСА привело к интенсификации образования сульфата железа за счет реакции тумана серной кислоты за конденсатором ВСА с конструкционными материалами, а также к увеличению образования NO₂.

Несмотря на существенное снижение объема технологического газа, концентрация получаемой серной кислоты находится в пределах требований

технологического регламента 90,0-92,5 % по мас-се.

Библиографический список

1. Литвиненко М.С. Очистка коксового газа от сероводорода : [вакуум-карбонатный метод] / Михаил Семенович Литвиненко. – М.: Металлургиздат, 1959. – 308 с.

2. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования / [Под общ. ред. Е.Т. Ковалева]. – Харьков: ИД «ИНЖЭК», 2009. – 450 с.

3. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.

4. Лиходиевский В.Л. Практическое руководство к выполнению курсовой работы и проведению практических занятий по курсу «Горение топлива и снижение вредных выбросов» для студентов специальности Т.01.02.00 «Теплоэнергетика» / В.Л. Лиходиевский, Н.В. Овсянник, Е.М. Иванова. – Гомель: ГГТУ, 2000. – 32 с.

5. Малина К.М. Справочник сернокислотчика / [Под общ. ред. К.М. Малина]. – М.: Химия. – 1971. – 744 с.

6. Амелин А.Г. Производство серной кислоты / Анатолий Гаврилович Амелин. – М.: Химия. – 1967. – 472 с.

Рукопись поступила в редакцию 23.03.2016

FEATURES OF THE WSA "HALDOR TOPSOE" SULPHURIC ACID PLANT OPERATING IN THE CASE OF H₂S DECREASING IN COKE OVEN GAS RESOURCES

© Sikan I.I., Skripiy Yu.N., Karenov R.V., Mukina N.V. (PJSC "ArcelorMittal Kryvyi Rih"), Bannikov L.P., PhD in technical sciences (SE «UKHIN»)

The article deals with the effect of reducing hydrogen sulphide resources on the WSA "HALDOR TOPSOE" sulphuric acid plant. The main problem in this case is associated with decreased amount of heat released on burning, conversion and condensation stages. The suitability of single-stage combustion in the conditions associated with the design features of the boiler furnace and changed the thermophysical characteristics of the fuel (a mixture of coke gas with hydrogen sulfide).

Keywords: coke oven gas, hydrogen sulphide gas, WSA "HALDOR TOPSOE" sulphuric acid plant, a one-stage combustion
