

Новый подход к улучшению качества доменного кокса

Золотарев И.В.¹, Тамко В.А.², Шендрик Т.Г.², Збыковский Е.И.³

¹ ЗАО «Макеевкокс», Макеевка

² Институт физико-органической химии и углехимии НАН Украины, Донецк

³ Донецкий национальный технический университет

Разработаны способы улучшения качества кокса различного происхождения при помощи его послепечной обработки растворами боратов щелочных металлов с применением (или без) поверхностно-активных веществ. Представлены результаты влияния реагентов на основные показатели качества кокса: индекс реактивности (CRI) и горячую прочность (CSR). Выполнена предварительная оценка экономической эффективности применения предложенных способов.

Ключевые слова: кокс, индекс реактивности, горячая прочность, бораты.

Розроблено способи поліпшення якості коксу різного походження за допомогою його післяпечної обробки розчинами боратів лужних металів з використанням (або без) поверхнево-активних речовин. Представлено результати впливу реагентів на основні показники якості коксу: індекс реактивності (CRI) та гарячу міцність (CSR). Зроблено попередню оцінку економічної ефективності застосування запропонованих способів.

Ключові слова: кокс, індекс реактивності, гаряча міцність, борати.

Горно-металлургический комплекс (ГМК) нашей страны является одной из ведущих отраслей экономики, обеспечивая около 27 % ВВП и более 40 % валютных поступлений [1]. При этом он был и остается одной из наиболее энергоемких отраслей экономики. Коксохимические предприятия используют почти 14 % топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) страны, металлургические предприятия около 80 % [2]. Кокс и природный газ являются основными видами топлива, потребляемого на предприятиях ГМК. Благодаря политике энергосбережения в ГМК за последние 5–6 лет достигнуто 30 %-е снижение удельного потребления ТЭР на 1 т проката (рис.1).

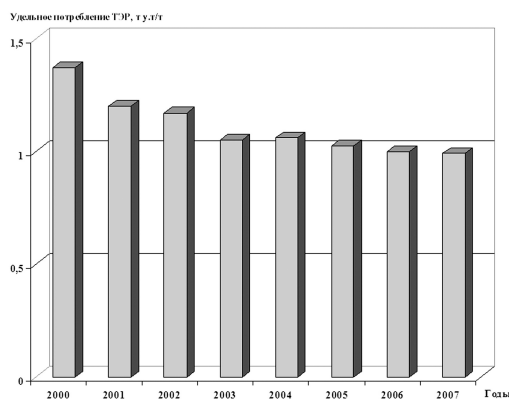


Рис.1. Изменение удельного потребления ТЭР на предприятиях ГМК Украины.

Несмотря на это, Украина все еще сильно отличается от других стран по структуре и уровню потребления ресурсов на единицу металлопродукции (рис.2) [3].

Технико-экономические показатели выплавки чугуна во многом определяются качеством и стоимостью кокса. Именно поэтому в доменном производстве разрабатываются и применяются новые эффективные технологии, направленные на замену дефицитных и дорогостоящих энергоносителей (газ, нефтепродукты, кокс) более дешевыми и доступными видами топлива. Одним из таких топлив является пылеугольное топливо (ПУТ). Однако, за-

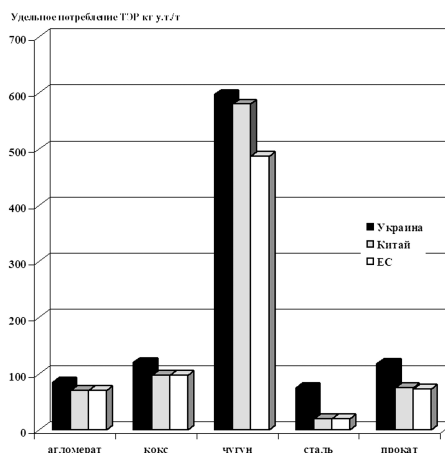


Рис.2. Удельное потребление ТЭР на производствах ГМК разных стран (2007 г.).

мена в домне части кокса на ПУТ выдвигает новые требования к качеству кокса.

К важнейшим характеристикам качества кокса на заводах Европы, Азии, Америки и Австралии в настоящее время относят горячую прочность (CSR) кокса, которая тесно связана с его индексом реактивности (CRI) [4]. Требования металлургических заводов к качеству доменного кокса по этим показателям очень высоки: CSR > 55–70 %; CRI < 22–30 % [5, 6]. На многих металлургических заводах расход кокса снижен до 280–300 кг/т чугуна [6] за счет использования ПУТ, а доменный кокс используется с очень высоким показателем CSR = 65–70 %. Горячая прочность кокса прямо связана также с общим расходом топлива в доменной печи.

Для получения доменного кокса с высокими качественными показателями необходимы высококачественные коксующиеся угли. В связи с их дефицитом в Украине основное количество кокса, выпускаемого коксохимическими заводами (КХЗ) страны, имеет низкое качество, особенно по международным стандартам CSR и CRI. Это отрицательно сказывается на технико-экономических показателях металлургических и коксохимических заводов, качестве и стоимости выпускаемой ими продукции, а также существенно снижает вероятность экспорта выпускаемой продукции.

Улучшения качества доменного кокса, в том числе и по показателям CSR и CRI, коксохимики добиваются различными способами, которые основаны на совершенствовании подготовки угольной шихты для коксования и на варьировании технологических факторов производства кокса. К таким способам можно отнести следующие: избирательное измельчение углей перед коксованием; глубокую сушку и предварительную термическую подготовку углей; частичное или полное брикетирование шихты с применением связующих веществ, трамбование шихты, обработку шихты органическими и неорганическими добавками, подбор дифференцированного состава шихты, обработку поверхности кусков кокса разными веществами для создания защитного слоя и др. [7–12].

Разработан и запатентован в Украине и в России новый способ послепечной обработки доменного кокса водными растворами неорганических солей [13–15], что приводит к снижению реакционной способности (CRI) и увеличению горячей прочности (CSR) кокса.

В основу разработки положена идея воздействия на доменный кокс неорганическими веществами, способными при высоких температурах плавиться без разложения и испарения и не ухудшать качества металлургической продукции. Растекаясь по поверхности кокса, а так-

же проникая в поры и трещины, эти вещества должны быть способными образовывать защитный слой, устойчивый к действию окислительных газов (O_2 , CO_2 и др.) при температурах более 1100 °С.

Образующийся на поверхности куска кокса защитный слой должен проявлять устойчивость к окислительным газам и препятствовать свободному их проникновению внутрь куска кокса, тем самым снижая возможность протекания реакций между веществом кокса и окислительными газами. Это предотвратит преждевременное разрушение структуры кокса и соответственно повысит его CSR. Наличие такого кокса в доменной печи позволит использовать при выплавке чугуна значительное количество ПУТ, решать другие технико-экономические задачи, управляя при этом качеством чугуна и стали.

При выборе неорганического вещества для обработки кокса важным требованием является отсутствие отрицательного влияния используемого вещества на качество чугуна и стали, а также на окружающую среду.

Основываясь на результатах проведенных ранее исследований [13–16], можно предположить, что важным элементом для решения поставленных задач может быть бор, точнее его неорганические соединения. Даже небольшая $(1-3) \cdot 10^{-3}$ % (мас.) добавка бора к стали значительно повышает ее механические свойства и коррозионную устойчивость [17, 18].

Особый интерес для обработки доменного кокса могут представлять ортоборная кислота и ее соли — бораты. Наиболее важными и доступными соединениями являются тетраборат натрия $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ (бура) и $Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$ (ювелирная бура). Одним из отрицательных свойств H_3BO_3 является ее летучесть с парами воды даже при комнатной температуре. Поэтому использование для обработки доменного кокса растворов борной кислоты нецелесообразно. Этого недостатка H_3BO_3 лишены ее соли — тетрабораты, наиболее важным из которых является $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$. Тетраборат натрия — белое кристаллическое вещество, обезвоживается при 350 °С, плавится при 742 °С, кипит при 1575 °С. При охлаждении расплав образует аморфное стекло с плотностью 2,36 г/см³.

Внепечную обработку доменного кокса (то есть после выгрузки кокса из печи) водными растворами соединений бора осуществляли следующим образом: готовили раствор используемого вещества заданной концентрации, необходимое количество раствора наносили на горячую (60–80 °С) пробу кокса, разбрызгивая его через форсунку. Для обработки использовали образцы доменного кокса, полученные на Маке-

Влияние обработки доменного кокса водными растворами $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и H_3BO_3 на CSR и CRI

Концентрация раствора, % (мас.)	Расход сухого вещества, кг/т кокса	CSR, %	CRI, %
Исходный кокс			
	–	42,3	38,3
Кокс, обработанный раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$			
2,5	0,625	48,0	34,1
3,5	0,875	49,0	33,5
4,5	1,125	49,9	33,1
5,5	1,375	51,6	32,1
6,5	1,625	53,0	31,5
7,5	1,875	53,9	30,4
8,5	2,125	53,0	32,9
Кокс, обработанный раствором H_3BO_3			
6,5	1,625	47,3	34,9

Примечание. Расход раствора – 25 л/т кокса.

евском КХЗ (ЗАО «Макеевкокс»). CRI и CSR кокса определяли в соответствии с международным стандартом ISO 18894:2006.

Из результатов, представленных в таблице, следует, что при обработке кокса раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ из расчета 25 л раствора на 1 т кокса оптимальным является 6,5–7,5 %-й водный раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, то есть расход реагента на 1 т кокса составит 1,625–1,875 кг (в пересчете на сухое состояние). При этом CRS кокса повышается на 11,7 % (абс.), или на 27,7 % (отн.), а CRI снижается на 8,0 % (абс.), или на 20,9 % (отн.) по сравнению с CRS исходного кокса. При обработке исследуемой пробы 6,5 %-м раствором H_3BO_3 качественные показатели CRS и CRI также улучшились, но менее существенно, чем при обработке кокса раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Во время экспериментов было замечено, что при разбрызгивании водного раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на куски кокса не все капли растекаются по его поверхности и быстро впитываются в объем образца. В силу гидрофобности кокса для смачивания его поверхности требуется довольно большой промежуток времени. Поэтому при обработке кокса в процессе его перемещения по конвейеру часть капель раствора реагента стекает с куска кокса и не участвует в образовании на его поверхности защитного слоя. Для улучшения смачивания поверхности кокса раствором реагента нами предложено использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), определенное количество которых добавляется в раствор реагента.

Эффективность действия ПАВ обусловлена снижением поверхностного натяжения и краевого угла смачивания между смачиваемой поверх-

ностью и каплей раствора. Это позволяет раствору более свободно растекаться по поверхности, быстрее проникать по микротрещинам в объем кокса, обеспечивать возможность молекулам $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ реагировать с большей поверхностью куска кокса.

В качестве смачивателей использовались неионогенные ПАВ марок «ДБ» и «ОП-10» в силу их химической природы, доступности, относительно невысокой стоимости и высокой эффективности. Они добавлялись в раствор $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ для получения 0,1–0,2 %-й концентрации. Опытным путем установлено, что время смачивания куска кокса каплей раствора $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ без ПАВ составляет 15–25 с, в случае использования смачивателя «ОП-10» – 8–10 с, «ДБ» – 1–2 с.

На рис.3 приведены показатели CSR и CRI кокса доменного исходного, обработанного раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ без ПАВ, и обработанного реагентом с добавкой «ДБ» 0,2 % (мас.). Обработке подвергали пробу № 1 доменного кокса с неудовлетворительными исходными качественными показателями (CSR = 25,7 %, CRI = 49 %), и пробу № 2 с лучшими исходными показателями качества (CSR = 47,0 % и CRI = 37,1 %).

Из диаграммы видно, что обработка раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавкой 0,2 % (мас.) «ДБ» пробы № 1 доменного кокса значительно (на 11,3 % (абс.), или на 44,0 % (отн.)) повышает показатель CSR и менее существенно (на 5 % (абс.), или 10,2 % (отн.)) снижает индекс CRI. Улучшение этих показателей по сравнению с коксом, обработанным раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ без «ДБ», составляет: CSR – 5,2 % (абс.), или 14,8 % (отн.); CRI – 3,0 % (абс.), или 6,7 % (отн.).

Обработка раствором $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с добавкой 0,2 % «ДБ» пробы № 2 увеличивает CSR на

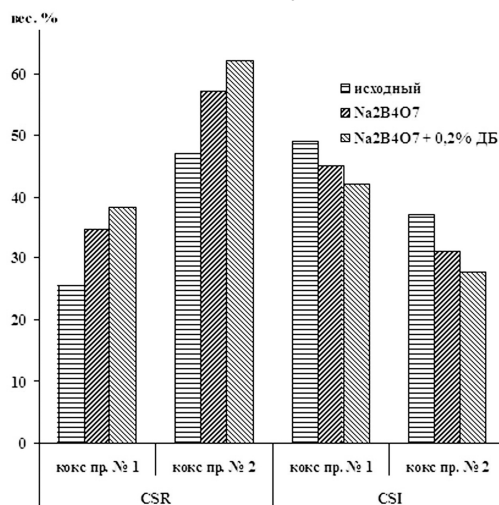


Рис.3. Диаграмма изменения качественных показателей CSR и CRI доменного кокса (пробы № 1 и №2).

15 % (абс.), или 32 % (отн.), а CRI снижает на 9,4 % (абс.), или 25,4 % (отн.). В последнем случае достигнуты показатели, требуемые европейскими стандартами.

Экономический эффект от использования технологии внепечной обработки доменного кокса водным раствором тетрабората натрия в присутствии ПАВ рассчитывался методом преимущества в себестоимости, то есть как разница в операционной прибыли предприятия до и после внедрения оцениваемой технологии. Расчет проведен по данным лабораторных исследований улучшения горячей прочности рядового кокса Макеевского КХЗ. При обработке кокса 7,5 %-м раствором тетрабората натрия, в котором содержится 0,2 % (мас.) ПАВ, из расчета 45 л/т кокса, происходит улучшение показателя CSR на 11,3 %. В таком количестве раствора содержится 4,9 кг $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ и 0,09 кг ПАВ. Цены на используемое сырье для получения кокса взяты по состоянию на 01.06.07.

Расчет экономического эффекта показал, что удельная эффективность от внедрения данной технологии составит 34,7 грн/т кокса.

Выводы

Повысить качество доменного кокса по показателям CRI и CSR можно с помощью послепечной его обработки водными растворами солей — тетраборатов металлов — с добавкой ПАВ. При такой обработке кокса можно достичь увеличения горячей прочности на 10–15 % и снижения индекса реактивности на 5–10 %.

Внедрение технологии обработки кокса тетраборатами на коксохимзаводах Украины позволит получать доменный кокс, соответствующий международным стандартам качества по показателям CSR и CRI, а также обеспечит дополнительный экономический эффект за счет снижения расхода кокса при выплавке единицы металлопродукции.

Список литературы

1. Грищенко С.Г. Підсумки роботи ГМК України в 2007 році та плани галузі на 2008 рік // *Металлург. и горноруд. пром-сть.* — 2008. — № 1. — С. 3–4.
2. Амелинг А., Эндерманн Г. Эффективное использование ресурсов — хороший аргумент для стали // *Черн. металлы.* — 2008. — № 1. — С. 73–81.
3. Грищенко С.Г., Сталинский Д.В., Каневский А.Л. и др. Основные направления реализации государственной промышленной политики в области энергосбережения // *Сб. науч. ст. XVII Междунар. науч.-практ. конф. «Экология, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды и*

здоровье человека, утилизация отходов» (Щелкино, АР Крым, 1–5 июня 2009 г.). — Харьков, 2009. — Т. 1. — С. 284–290.

4. Bertling H., Lunner W., Lungen H.B. Coke quality and behavior at coke in bluest finiculate // *La Revue de Metallurgie CIT.* — 1999. — № 5–7. — P. 295–397.
5. Рамп А.Н. Современный доменный процесс. — М. : *Металлургия*, 2000. — 303 с.
6. Курунов И.Ф. Качество кокса и возможности снижения его расхода в доменной печи // *Металлург.* — 2001. — № 11. — С. 39–41.
7. Глущенко И.М., Литманович И.М., Мельничук А.Ю. Повышение эффективности использования коксующихся углей. — М. : *Недра*, 1987. — 142 с.
8. Зашквара В.Г., Дюканов А.Г., Лозовской И.М., Шелков А.К. Возможные направления развития технологии и техники подготовки углей к коксованию // *Кокс и химия.* — 1976. — № 2. — С. 43–46.
9. Давидзон А.Р., Дроздник И.Д., Улановский М.Л. Разработка рационального состава шихт для коксования на основе угля шахты «Красноармейская Западная № 1» // *Углехим. журн.* — 2005. — № 1–2. — С. 23–29.
10. Васильев Ю.Б., Семисалов Л.П., Скорнякова Л.Г., Долгарев П.В. Термическая подготовка шихты и качество кокса // *Кокс и химия.* — 1985. — № 3. — С. 7–12.
11. Тютюнников Ю.Б., Гречко Ю.И., Каширская Л.П., Ромоданов Ю.С. Улучшение качества кокса путем добавок к угольной шихте органических веществ // *Там же.* — 1971. — № 5. — С. 19–25.
12. А.с. 1748434 СССР. Способ подготовки угольной шихты к коксованию / В.А.Тамко, В.И.Саранчук, В.Н.Шевкопляс. — *Опублик.* 1997. — Бюл. № 26.
13. Пат. 2336297 РФ. Способ обработки доменного кокса / В.А.Тамко, Е.И.Збыковский, В.И.Саранчук, Т.Г.Шендрик. — *Опублик.* 2008, Бюл. № 29.
14. Пат. 31186 Укр. Спосіб поліпшення якісних показників доменного коксу / В.О.Тамко, В.І.Саранчук, Є.І.Збиковський, Т.Г.Шендрік. — *Опублик.* 2008, Бюл. № 6.
15. Коломийченко А.И., Золотарев И.В., Тамко В.А. Улучшение качественных показателей CSR и CRI доменного кокса с помощью неорганических веществ // *Углехим. журн.* — 2007. — № 5. — С. 50–55.
16. Пат. 23560 Укр. Спосіб обробки доменного коксу / О.І.Коломійченко, І.В.Золотарьов, С.С.Педченко. — *Опублик.* 2007, Бюл. № 7.
17. Самсонов Г.В., Жигау А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. — Киев : *Изд-во АН УССР*, 1960. — 50 с.
18. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я. Химия боридов. — М. : *Успехи химии*, 1956. — 190 с.

Поступила в редакцию 02.12.09

The New Approach for Blast-Furnace Coke Quality Increase

Zolotariov I.V.¹, Tamko V.A.², Shendrik T.G.², Zbykovsky E.I.³

¹ Close JSC «Makeevkoks»

² The Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of NASU, Donetsk

³ Donetsk National Technical University

The methods of different type coke quality increase by coke post-furnace treatment by alkaline metals borates solutions with (or without) surface-active materials are developed. The results of reagents influence on the main quantity indexes of coke: reactivity index (CRI) and hot strength (CSR) are presented. Preliminary estimation of the proposed methods application and economical efficiency is performed.

Key words: coke, reactivity index, hot strength, borates.

Received December 2, 2009

УДК 621.577+697.1

Енергетический анализ теплонасосной системы отопления

Безродный М.К., Дроздова О.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Проведен сравнительный энергетический анализ теплонасосной и традиционной систем отопления. Определена эффективность использования теплонасосной установки в качестве источника теплоты в сравнении с теплоснабжением от отопительной котельной. Проанализирована целесообразность установки низкотемпературных отопительных приборов при организации теплонасосной системы отопления.

Ключевые слова: теплонасосная установка, система отопления, отопительная котельная, низкотемпературные отопительные приборы.

Проведено порівняльний енергетичний аналіз теплонасосної та традиційної систем опалення. Визначено ефективність використання теплонасосної установки як джерела теплоти у порівнянні з теплопостачанням від опалювальної котельні. Проаналізовано доцільність встановлення низькотемпературних опалювальних приладів при організації теплонасосної системи опалення

Ключевые слова: теплонасосна установка, система опалення, опалювальна котельня, низькотемпературні опалювальні прилади.

Проблема рационального использования природных энергоресурсов может быть решена за счет снижения тепловых потерь и внедрения современной техники генерации, распределения, регулирования и потребления теплоты. Одним из наиболее эффективных видов современной техники, которые позволяют значительно снизить затраты энергии в низко- и среднетемпературных системах, являются тепловые насосы.

Теплонасосные технологии получили широкое развитие в мире, зарекомендовав себя как наиболее перспективные технологии теплоснабжения XXI ст. В последние годы в мире в целом и особенно в Европе наблюдается стреми-

тельное развитие этих технологий. Это говорит о том, что в ближайшем будущем тепловые насосы заместят большую часть традиционных технологий получения низкотемпературной теплоты.

По данным международного Энергетического Агентства, в развитых странах до 2020 г. доля теплонасосных систем в общих затратах теплоты на отопление и горячее водоснабжение составит 75 % [1]. Широкое внедрение тепловых насосов в системах теплоснабжения также предусмотрено в «Основных положениях энергетической стратегии Украины на период до 2030 года».

Отечественный и зарубежный опыт подтверждает, что для эффективного использова-