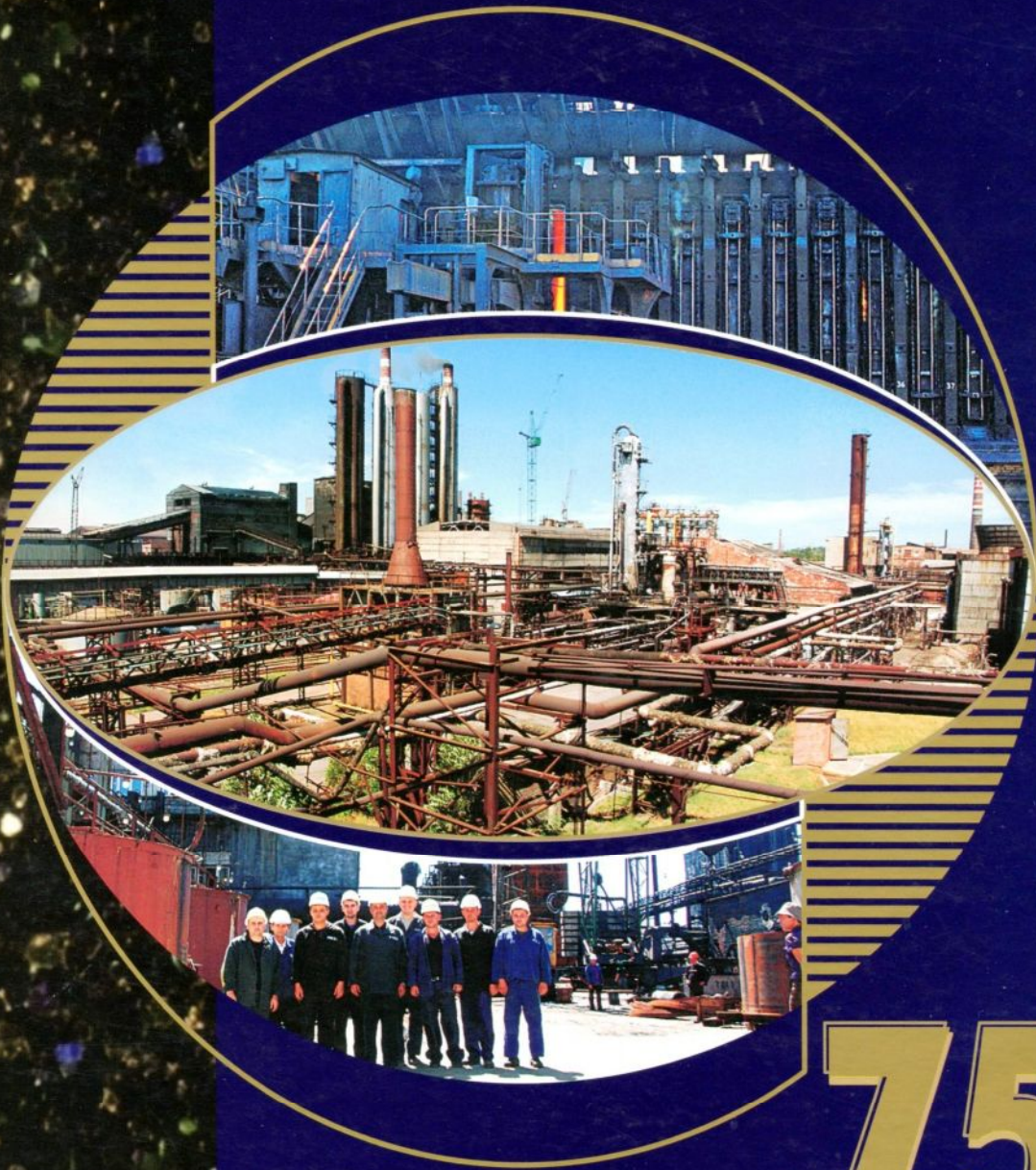


ISSN 1681-309X

УХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ



75 лет

**Макеевскому
коксохимическому заводу**

УХИН - 2007

**Украинский государственный научно-исследовательский
углехимический институт - УХИН**

**У г л е Х и м и ч е с к и й
ж у р н а л**

**2007
№5**

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

Украинский
государственный
научно-
исследовательский
углехимический
институт
УХИН

Государственный
институт
по проектированию
предприятий
коксохимической
промышленности
ГИПРОКОКС

Журнал входит в перечень
утвержденных ВАК Украины
изданий для публикации трудов
соискателей ученых степеней.

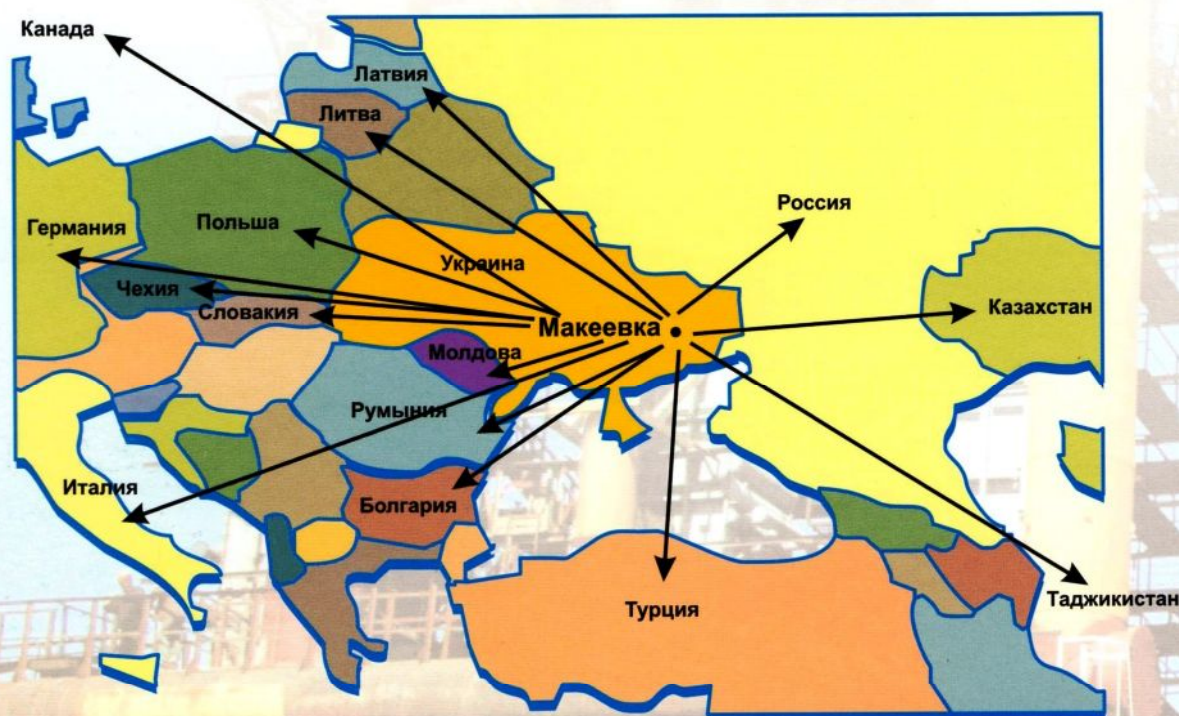
При перепечатке материалов
ссылка на журнал обязательна.
За содержание рекламных
материалов редакция журнала
ответственности
не несет.
Цена договорная.

Содержание

Стр.

<i>Коломийченко А.И.</i> Создание, становление и социально-экономическое развитие Макеевского коксохимического завода	4
<i>Горанский П.Ю., Давидзон А.Р., Дроздник И.Д.</i> Развитие сырьевой базы коксования ЗАО «Макеевкокс»	8
<i>Филатов Ю.В., Крикунов Б.П., Гордиенко А.И., Коломийченко А.И., Ковалев Е.Т., Шульга И.В.</i> Опыт производства доменного кокса улучшенного качества из украинских углей и испытание его в доменной печи с использованием ПУТ	11
<i>Ильинов М.А., Заглуценко Н.Ю., Саранчук В.И., Збыковский Е.И.</i> О необходимости совершенствования договорных показателей качества угольных концентратов	18
<i>Василенко С.Г., Бойко А.П., Никитин И.Н.</i> Флокуляционные методы обогащения углей	22
<i>Чумаченко И.И.</i> Оптимизация границ машинных классов винтовой сепарации и флотации с целью повышения качества и увеличения выхода угольного концентрата	30
<i>Король Г.В., Лобов М.И., Переварюха А.П.</i> Исследование геометрических параметров вагоноопрокидывателя углеподготовительного цеха в условиях действующего производства	33
<i>Золотарев И.В., Горанский П.Ю., Боровиков Г.Ф., Дембицкий В.Ю., Медянец С.А., Торяник Э.И.</i> Эффективность использования доменного кокса улучшенного качества (КД-1у) ЗАО «Макеевкокс» на ЗАО «Макеевский металлургический завод»	36
<i>Золотарев И.В., Педченко С.С., Ларионов В.В., Осинский В.И., Фейзуллаев Г.Х., Евтушенко С.А., Фомин Н.В., Карпов А.В., Торяник Э.И.</i> Модернизация тушильных башен коксового цеха для создания условий регулирования процесса тушения кокса	43
<i>Осинский В.И., Евтушенко С.А., Третьяков В.Т.</i> Увеличение высоты дымовой трубы на действующей коксовой батарее	48
<i>Коломийченко А.И., Золотарев И.В., Тамко В.А., Збыковский Е.И., Саранчук В.И., Шендрик Т.Г.</i> Улучшение качественных показателей CSR и CRI доменного кокса с помощью неорганических веществ	50
<i>Базов С.В., Медянец С.А., Дариенко Е.В., Ковалев Е.Т.</i> Основные направления развития химических производств ЗАО «Макеевкокс»	55
<i>Мушта В.Х., Дзюбак В.Г., Селин С.Е., Волков Е.Л.</i> Интенсификация процесса улавливания и дистилляции бензольных углеводородов	62
<i>Базов С.В., Тарасюк Ю.Я., Бука А.А., Питюлин И.Н., Цыгичко Э.Б.</i> Управление качеством электродного пека	67
<i>Василенко С.Г., Джузан Л.В., Костюченко А.И., Борисенко А.Л., Малыш А.С.</i> Пути снижения выбросов вредных веществ на Макеевском коксохимическом заводе	72
<i>Золотарев И.В., Ларионов В.В., Барков В.И., Янковская Э.В.</i> Водно-химический режим оборотного цикла водоснабжения КХП	76
<i>Селин С.Е., Ваксман Л.Н., Гапотченко Н.П.</i> 75 лет ЦЗЛ ЗАО «Макеевкокс»	80
<i>Умяров Ш.Р., Зайтов И.А., Камлюк С.В.</i> Организация железнодорожного транспорта коксохимического завода в условиях использования путей сторонних организаций	86
<i>Золотарев И.В., Кулик А.А., Король Г.В., Королёв В.П., Колесниченко С.В.</i> Создание системы управления технологической безопасностью объектов ЗАО «Макеевкокс»	90
<i>Базов С.В., Кулик А.А., Гловинский М.П., Гибаленко А.Н., Мацунова Н.Г.</i> Выбор систем покрытий и обеспечение долговечности противокоррозионной защиты в условиях коксохимического производства	94
<i>Елисеева И.В., Ставрицкая Л.Г.</i> Система стимулирования труда на предприятии	98

**Редколлегия «Углекимического журнала»
поздравляет славный коллектив МКХЗ и
ЗАО «Макеевкокс» с 75-летием и желает юбилярам
счастья, успехов и достижения новых высот в их
нелегком, но почетном труде.**



**ПРОДУКЦИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ-ЮБИЛЯРОВ ОТЛИЧАЕТСЯ
ВЫСОКИМ КАЧЕСТВОМ И ПОЛЬЗУЕТСЯ БОЛЬШИМ СПРОСОМ
НЕ ТОЛЬКО В УКРАИНЕ, НО И ДАЛЕКО ЗА ЕЕ ПРЕДЕЛАМИ**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор: докт.техн.наук Е.Т.Ковалев

Члены редколлегии: проф. докт. техн. наук В.Д.Барский, канд.техн.наук П.Н.Бондарчук, проф. докт. техн. наук Ю.С.Васильев, докт.техн.наук Г.А.Власов, Б.И.Войтенко, Ю.Е.Зингерман, проф. докт. техн. наук И.Г.Зубилин, канд.техн.наук И.Г.Крышень, канд.техн.наук А.Н. Лихенко, С.А.Скачков, проф. докт. техн. наук С.И.Пинчук, докт.техн.наук И.Н. Питюлин, канд.техн.наук М.И.Рудкевич (зам. главного редактора), канд.техн.наук В.Н. Рубчевский, В.И.Рудыка, проф. докт. техн. наук С.А.Слободской, докт. техн. наук А.Г.Старовойт (зам. главного редактора), канд.техн.наук Ф.Ф.Чешко (отв. секретарь), проф. докт. техн. наук Ю.Б.Тютюнников, канд.техн.наук В.В.Кривонос, проф. докт. техн. наук В.И.Шустиков.

ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ОБОРОТНОГО ЦИКЛА ВОДОСНАБЖЕНИЯ КХП

© 2007 Золотарёв И.В., Ларионов В.В.,
Барков В.И. (ЗАО «Макеевкокс»),
Янковская Э.В., к.х.н. (ДонНТУ),

Изложены теоретические предпосылки и производственный опыт стабилизационной обработки воды оборотных систем охлаждения оборудования. Показаны преимущества «МИОР-О», в состав которого входят фосфонаты, полидисперсанты и поверхностно-активные вещества многоцелевого синергетического действия. Реагент позволяет проводить стабилизационную обработку воды в дозах меньших, чем при использовании монорастворов фосфонатов, а также способен при определённых условиях производить удаление ранее образованных отложений.

Theoretic presuppositions and factory floor experience of the water stabilization treatment of the equipment cooling system circulating cycle are stated. The "MIOR-O" advantages are shown. It consists of phosphonates, polydispersants, water surface tension active substances for the multi-purpose synergetic effect. The reagent gives possibility to realize water stabilization treatment in smaller doses, than with mono phosphonates solution usage. The reagent also gives possibility for the removing of previous precipitation under definite condition.

Ключевые слова: оборотные систем охлаждения, отложения, стабилизационная обработка, ингибирование коррозии.

Одним из основных условий работы оборотного цикла охлаждения коксового газа в первичных газовых холодильниках (ПГХ) является наличие достаточного количества воды в обороте и правильная организация его водно-химического режима.

Работа оборотных систем охлаждения оборудования промышленных предприятий Донбасса значительно осложняется из-за высокой общей и карбонатной жесткости воды. Высокая жесткость воды способствует образованию плотных карбонатных отложений на теплообменных поверхностях аппаратов. Расчеты показывают, что увеличение на них толщины слоя CaCO_3 с 0,2 до 2,0 мм приводит к снижению теплопередачи на ~20 %, и, как следствие, к повышению температуры охлаждаемого коксового газа (на 8-10 °С). Повышение же температуры коксового газа выше уровня 35 °С на 1-2 °С снижает выход ряда химических продуктов коксования на 5-6 %.

Одним из основных потребителей охлажденной воды на ЗАО «Макеевкокс» является цех улавливания – для охлаждения ПГХ. Этот процесс занимает определяющее положение в последующих технологических процессах, способствуя эффективному выделению из газа ценных продуктов улавливания, в значительной степени влияя на режим работы коксовых батарей (за счет их обеспечения качественным топливом), а также существенно воздействуя на экологическую ситуацию на предприятии. Так, например, степень охлаждения коксового газа в ПГХ сказывается на извлечении фенолов и аммиака из газа, а, следовательно, и на содержании их в сточных водах. Кроме того, глубокое охлаждение коксового газа в ПГХ обеспечивает более полное извлечение из него нафталина.

Природные воды в своём большинстве характеризуются бикарбонатной формой щёлочности. Многократные процессы нагрева-охлаждения воды в теплообменниках и градирнях сопровождаются распадом бикарбонат-ионов HCO_3^- , что, в свою очередь, приводит к обогащению воды карбонат-ионами CO_3^{2-} .

Процесс диссоциации бикарбонатов можно представить следующим уравнением:



Если в растворе, находящемся в состоянии углекислотного равновесия, уменьшить концентрацию свободной углекислоты (что имеет место при аэрации воды в градирне), равновесие в уравнении (1) сдвинется вправо, т. е. произойдёт распад части бикарбонат-ионов с образованием карбонат-ионов и углекислоты. В присутствии ионов кальция начнёт образовываться мелкодисперсный труднорастворимый карбонат кальция CaCO_3 , растворимость которого уменьшается с повышением температуры.

Возрастание в нагреваемой среде концентрации ионов кальция (имеющее место при упаривании воды в оборотной системе) в условиях практически полного отсутствия свободной углекислоты вследствие её десорбции

и диссоциация бикарбонатов с образованием CO_3^{2-} приводят к интенсификации процесса образования карбонатных отложений.

В результате происходит инкрустация теплообменных поверхностей прочно сцепленным с поверхностью металла соединением CaCO_3 , обладающим очень малой теплопроводностью по сравнению с теплопроводностью стали, из которой выполнено водоохлаждаемое оборудование. Так, при теплопроводности углеродистой стали 37-39 ккал/(м·ч·°С) и стали нержавеющей 14-20 ккал/(м·ч·°С), теплопроводность CaCO_3 составляет всего 0,8 ккал/(м·ч·°С).

Важным фактором, влияющим на интенсивность коррозионных процессов, является содержание в воде хлорид- и сульфат-ионов, концентрация которых в оборотных системах охлаждения увеличивается вследствие упаривания воды.

До недавнего времени для предотвращения образования отложений в оборотных системах применяли, в основном, фосфатирование воды неорганическими полифосфатами и подкисление серной или соляной кислотой.

Недостатками традиционных методов являются:

- низкий уровень стабилизируемой карбонатной жесткости, требующей в большинстве случаев подкисления;

- подверженность полифосфатов гидролизу с образованием фосфатов, что приводит к получению фосфатного шлама $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и появлению биогенных соединений фосфора с образованием биоотложений и биокоррозии;

- большие расходы реагентов, а также интенсификация коррозионных процессов при нарушении режима подкисления и пр.

В настоящее время для стабилизационной обработки воды оборотных систем охлаждения оборудования используются реагенты нового поколения – фосфонаты и композиции на их основе [1-4].

Фосфорсодержащие комплексоны (фосфонаты) в концентрациях, значительно меньших, чем стехиометрические, способны предотвращать образование накипи в насыщенных растворах малорастворимых солей. Механизм их стабилизирующего действия заключается в адсорбции на активных центрах зародышей кристаллизующей соли [5]. Число таких центров невелико, и располагаются они, по-видимому, на гранях и ребрах растущих кристаллов. В таком взаимодействии участвуют только атомы и ионы, принадлежащие кристаллической решетке и находящиеся в поверхностном слое кристалла. Результатом этого взаимодействия является гидрофилизация поверхности, в результате чего рост кристалла прекращается, и отложения не образуются.

Для более эффективной стабилизационной обработки воды корпорацией «Экологические ресурсы» разработан многокомпонентный реагент «МИОР-О», в состав которого входят фосфонаты, полидисперсанты и поверхностно-активные вещества многоцелевого синергетического действия [3]. Реагент позволяет проводить стабилизационную обработку воды в дозах меньших, чем при использовании монорастворов фосфонатов. Главным преимуществом реагента является его способность при определенных для каждого конкретного случая условиях производить удаление ранее образованных отложений, так сказать, «на ходу».

Потребителями охлаждающей воды оборотной системы «закрытой» теплообменной аппаратуры ЗАО «Макеевкокс» являются:

Цех улавливания:

- охлаждение первичного газа в ПГХ;
- охлаждение конечного газа в кожухотрубчатых хо-лодильниках скрубберного отделения;
- конденсация паров бензола (бензольное отделение).

Цех ректификации:

- охлаждение дефлегматоров и конденсаторов при переработке бензола.

В качестве первичных газовых холодильников используют ПГХ с горизонтальным расположением труб с диаметром 57 мм и длиной 3150 мм.

Стабилизационная обработка воды оборотной системы охлаждения «закрытой» теплообменной аппаратуры на ЗАО «Макеевкокс» не производилась. В результате все теплообменные поверхности заросли отложениями толщиной более 9 мм.

Было принято решение об испытании разработанной программы ввода реагента «МИОР-О» с удалением отложений «на ходу» в беспродувочном режиме.

С вводом реагента «МИОР-О» (с 23 июня 2003 г.) наблюдалось увеличение жесткости и щелочности воды соответственно с 5,7 до 25,7 мг-экв./дм³ и с 4,0 до 9,6 мг-экв./дм³.

В августе 2003 г. при плановой остановке теплообменников бензольного отделения на очистку обнаружилось, что отпала необходимость в рассверливании отложений, т. к. они имели рыхлую структуру и легко отделялись от стенок теплообменников вводно-вращательной очисткой.

Вскрытие холодильников цеха ректификации в январе 2004 г. показало полное отсутствие отложений на теплообменных поверхностях.

Результаты систематических химических анализов оборотной и подпиточной воды свидетельствовали о полной стабилизации системы. Коэффициенты упаривания и жесткости соответствовали расчетным.

В начале марта 2004 г. был вскрыт верхний, наиболее теплонапряженный ПГХ. Было установлено, что толщина отложений уменьшилась до 4 мм, в том

числе ~2 мм составляли плотные отложения и ~2 мм – рыхлые, легко смываемые оборотной водой.

При расходе в отмывочном режиме 207 кг в месяц реагента «МИОР-О» и расходе оборотной и подпиточной воды соответственно 3200 м³/ч и 60 м³/ч стоимость обработки оборотной воды составила 6,9 грн./ч или 11,5 коп за 1 м³ подпиточной воды. Во время обработки в отмывочном режиме значения коэффициентов упаривания K_u колебались от 2,4 до 5,2.

В дальнейшем, в связи с производственной необходимостью, оборотная система «закрытой» теплообменной аппаратуры работала практически на прямотоке с K_u ~1,1-1,2 без стабилизационной обработки. Результатом явилось зарастание теплообменных поверхностей плотными карбонатными отложениями.

Руководством завода было принято решение о возобновлении стабилизационной обработки воды реагентом «МИОР-О»

Подача реагента «МИОР-О» в оборотную систему ЗАО «Макеевкокс» началась в мае 2006 г. С вводом реагента наблюдалось увеличение щелочности оборотной воды с 5,6 до 9,7 мг-экв./дм³. Создались условия стойкого перенасыщения воды карбонатными ионами, о чём свидетельствовало появление фенолфталеиновой щелочности порядка 1,8 мг-экв./дм³ при рН равном 8,5. Распад бикарбонатов замедлился. Согласно расчетным данным, в оборотной воде в присутствии «МИОР-О» может находиться более 90 мг/дм³ СаСО₃ (в обычных условиях его растворимость составляет 7 мг/дм³). Таким образом, благодаря присутствию комплексного реагента в системе растворимость СаСО₃ увеличивается примерно в 13 раз.

При правильной организации водно-химического режима и ингибирования оборотной воды образующийся карбонат кальция почти не осаждается на поверхностях теплообмена и находится во взвешенном состоянии, образуя вместе с другими взвешенными веществами рыхлый шлам, частично выпадающий в градирне.

Анализ вскрытия кожухотрубчатых холодильников показал отложение рыхлых загрязнений (солей жесткости) на входе в узкие трубки холодильников до полного их перекрытия. Было ясно, что задержка выпадения солей жесткости, находящихся в обороте, все равно приводит к их последующему отложению.

На напорной линии оборотной воды после насосной оборотного водоснабжения был смонтирован гидродинамический сетчатый фильтр воды ОВГД 3100/2800-17/05 производительностью до 3000 м³/ч (см. рис. 1).

Оборотная вода из центральной насосной 1 насосом 2 через гидродинамический фильтр 3 подается на ПГХ с горизонтальными трубами 4, откуда поступает на пять секций градирен 6 и 7 (с пластиковой насадкой и вентиляторами ВГ-70), после которых по перетоку 8 попадает в приемный бассейн 9 насосной оборотного водоснабжения и снова возвращается в цикл.

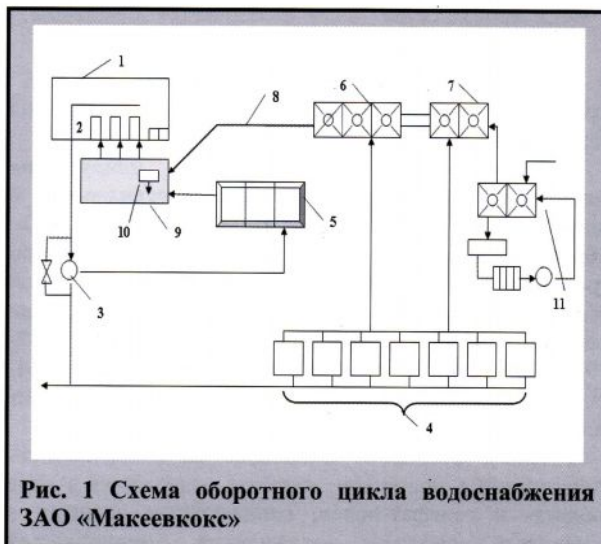


Рис. 1 Схема оборотного цикла водоснабжения ЗАО «Макеевкокс»

Для смыва загрязнений с сетки фильтра 10 % оборотной воды в количестве 250-300 м³/ч сбрасывается в открытый бассейн 5 объемом 900 м³, разделенный перекатами на три секции. В этом бассейне идет 3³-часовая выдержка сбросной воды для оседания загрязнений на дно бассейна. Над приемком насосной установлен бак 10 для дозирования реагента «МИОР-О» (либо других реагентов, типа, например, СиО) в оборотную воду. Параллельно функционирует закрытый оборотный цикл конечного охлаждения с градирней 11 (БВГ-600).

Система находится в стадии исследовательских работ. В частности, изучено влияние на работу системы изменения диаметра проходных отверстий сетки фильтра в диапазоне 1-4 мм. При этом отмечено следующее:

- при диаметре отверстий, равном 1 мм, соли жесткости выпадают не только в бассейне, но и на сетке фильтра; при этом фильтр работает две недели, после чего требуется очистка сетки вручную, с остановкой фильтра;
- при увеличении диаметра отверстий до 1,6-2,0 мм фильтр работает месяц, после чего требует остановки для ручной очистки сетки от смеси водорослей и солей жесткости.
- при увеличении диаметра отверстий до 4 мм фильтр работает на очистке воды от мусора, а выпадение солей жесткости, грязи и водорослей происходит в 3³-секционном бассейне.

Результаты испытаний солеотложения на индикаторных пластинах показали, что если в начальный период подачи реагента «МИОР-О» в оборотную систему скорость образования отложений составила 0,27-0,29 г/м²ч, а скорость коррозии – 0,073-0,099 г/м²ч (характер коррозии равномерный), то после стабилизации системы скорость образования отложений составила уже 0,098-0,252 г/м²ч, а скорость коррозии – 0,067 г/м²ч. Дозировка реагента «МИОР-О» не превысила 10 г/м³ по товарному продукту.

Колебания дозировки в зависимости от K_y составляли 4,7-10 г/м³ подпиточной воды.

Таким образом, применение реагента «МИОР-О», в состав которого входят фосфонаты, полидисперсанты и ПАВ, способствует стабилизации работы оборотной системы «закрытой» теплообменной аппаратуры. В период опытно-промышленного испытания композиции «МИОР-О» наблюдалось взрыхление, расслоение и растворение старых отложений «на ходу», с уменьшением интенсивности коррозионных процессов.

Правильная организация вводно-химического режима первичного охлаждения коксового газа с применением реагента комплексного действия «МИОР-О» способствует снижению температуры первичного охлаждения и обеспечивает увеличение межремонтного периода ПГХ и другого оборудования, входящего в состав оборотной системы охлаждения «закрытой» теплообменной аппаратуры ЗАО «Макеевкокс».

Выводы

1. В настоящее время имеется достаточно широкий ассортимент ингибиторов коррозии и реагентов для стабилизации оборотной воды в целях снижения выпадения солей жесткости на нагретых поверхностях. Наше предприятие использует реагент «МИОР-О».

2. Без наличия фильтров и отстоя солей жесткости, загрязнений и мелких водорослей из оборотной воды, последние все равно будут выпадать в нерегулируемых зонах системы оборотного водоснабжения.

3. Для создания резерва охлаждения коксового газа в особо жаркие периоды или форсирования работы завода необходимо иметь полуторный запас объемов

воды в обороте, чтобы исключить внезапное интенсивное отложение солей жесткости на внутренних поверхностях теплообменной аппаратуры.

Библиографический список

1. Янковская Э.В., Бойкова Л.Г., Гостев Ю.А., Олейников В.В., Дороднев Н.И. Поддержание эффективной работы первичных газовых холодильников // Кокс и химия. – 1995. – №9. – С. 23-26.

2. Янковская Э.В., Саленко И.Г., Чаленко В.И., Черников В.М., Куценко М.Н. Современные технологии ингибирования солеотложения // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічні технології. – 2004. – Вып. 77. – С. 51-56.

3. Янковская Э.В. Об эффективности действия ингибиторов солеотложений для оборотных систем охлаждения оборудования // Вода и водоочистные технологии. – 2005. – №4(16). – С. 36-40.

4. Салашенко И.Г., Янковская Э.В. Эколого-экономический взгляд на использование нового поколения в стабилизационной обработке воды / Материалы научно-практических конференций 3-го международного водного форума Аква-Украина. – 2005. – С. 164-165.

5. Дрикер Б.Н., Смирнов С.В. О механизме ингибирования минеральных отложений органическими фосфатами. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2003. – №1. – С. 39-41.

Рукопись поступила в редакцию 25.09.2007

