

УДК 662.741.351

ВЛИЯНИЕ СОЛЕСОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ МОКРОГО ТУШЕНИЯ НА ЗОЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОКСА

Хмелева Н.Ю. студент М-ХТ-17, второй курс
Бондаренко А.В. к.х.н, доцент,
Шиляков А.В.*, главный специалист по качеству продукции

Липецкий государственный технический университет
*КХЦ ПАО «НЛМК»
г. Липецк

Способ тушения кокса оказывает значительное влияние на его свойства, при этом мокрое тушение, несмотря на негативное влияние на качество продукта и на экологическую ситуацию, до настоящего времени применяется на многих коксохимических производствах России. Одним из параметров, подверженных изменению при мокром тушении, является зольность кокса. На КХЦ ПАО «НЛМК» ранее проводились исследования [1] по снижению солесодержания в цикле оборотного водоснабжения, в результате чего принято решение о снижении солесодержания в оборотной воде башни тушения №1 за счёт постоянного её обновления путём увеличения количества подаваемой воды в отстойник и слива избытка в ливнёвую канализацию. Благодаря этим мерам солесодержание в оборотной воде снизилось на 214 мг/л (от 1329 до 1115 мг/л), что привело к снижению зольности кокса на 0,2 % при использовании шихт с заданной зольностью 8,4 %. Другие исследователи [2] рассмотрели зависимость содержания в коксе хлора и натрия от состава воды тушения по их ионам: образцы кокса сухого тушения в реторте нагревали до 1000 °С в атмосфере азота, затем помещали в корзину и тушили водой с разными концентрациями ионов натрия и хлора. Исследование показало, что наблюдается линейная зависимость содержания этих ионов в коксе и охлаждающей воде.

Цель настоящего исследования - проанализировать влияние солей воды тушения на зольность, для чего решены следующие задачи:

- проанализировано влияние солесодержания на коэффициент озоления;
- исследован состав воды из отстойников тушильной башни до и после тушения;
- проанализировано влияние различных солей, растворённых в воде на зольность кокса;
- предложены мероприятия по снижению солесодержания воды для тушения.

В соответствии с данными, предоставленными КХЦ ПАО «НЛМК», установлена зависимость коэффициента озоления от солесодержания (рис.1).

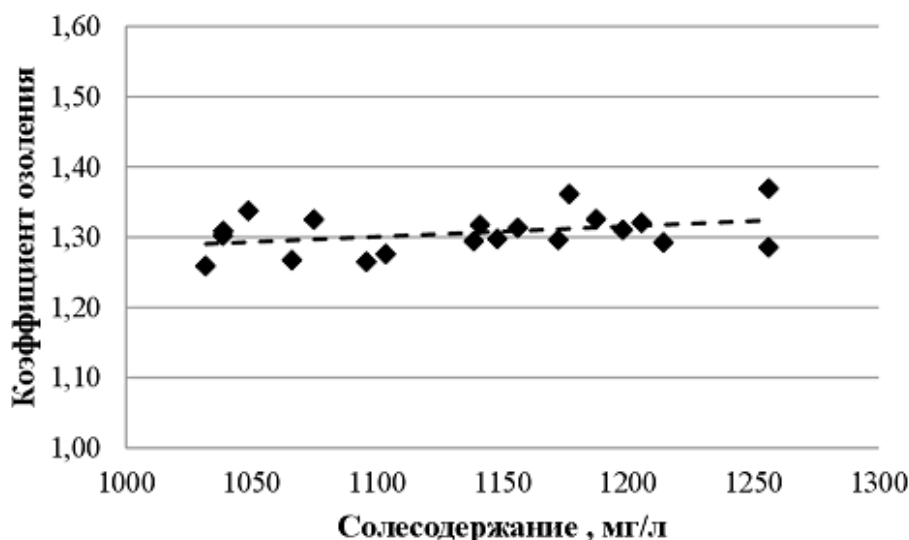


Рисунок 1 – Зависимость коэффициента озоления от солеcодержания воды в отстойнике башни тушения

Данные (рис.3) показывают, что несмотря на разброс результатов существует общий тренд: коэффициент озоления увеличивается при большем солеcодержании воды тушения, поэтому проведен более детальный анализ качественных показателей воды из отстойников башни тушения по следующим параметрам (табл. 1): содержание сухого остатка, содержание взвешенных веществ, жёсткость, содержание ионов калия, натрия, хлора и сульфатов.

Таблица 1 – Показатели качества оборотной воды башни тушения

Параметр	До цикла тушения	После цикла тушения
Сухой остаток, мг/л	1470	1400
Взвешенные, мг/л	75,8	63,1
Жёсткость, мгЭ/л	7,2	6,9
K ⁺ , мг/л	140	129
Na ⁺ , мг/л	298	275
Cl ⁻ , мг/л	370	333
SO ₄ ²⁻ , мг/л	403	443

После цикла тушения наблюдается следующее изменение состава: содержание сухого остатка уменьшилось на 70 мг/л или 4,7%, взвешенных веществ – на 12,7 мг/л или 16,7%, концентрация катионов калия уменьшилась на 11 мг/л или 7,8%, натрия – на 23 мг/л или 7,7%, концентрация анионов хлора уменьшилась на 37 мг/л или 7,9%, а концентрация сульфатов увеличилась на 40 мг/л или 9,9%. Исходя из этого проанализировали по видам солей их влияние на зольность кокса.

Как сказано выше, в воде тушения в значительных количествах содержатся анионы: SO₄²⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ и катионы: Na⁺, K⁺, Ca²⁺ (табл. 1). Однако, соли, содержащие данные ионы, могут по-разному вести себя при термическом ударе в начале тушения при попадании воды на кокс с температурой 800 °С. В таблице 2 представлены данные по температурам плавления и кипения

солей, имеющих в своём составе указанные ионы [3]. Согласно этим данным, из всех солей разлагается только NaHCO_3 ; NaCl , KCl и CaCl_2 имеют температуру кипения ниже или около $800\text{ }^\circ\text{C}$, остальные соединения остаются в твёрдом виде после испарения воды.

Таблица 2 – Температуры фазовых переходов солей

Соль	Температура фазового перехода, град.С:	
	Плавление	Кипение
K_2CO_3	900	
CaCl_2	772	1960
KCl	776	1430
Na_2SO_4	884	
NaHCO_3	разлагается при 50	
NaCl	801	1490
K_2SO_4	1069	1700

Для изучения влияния солей воды для тушения на зольность кокса в условиях термического удара был поставлен эксперимент, показывающий изменение зольности при тушении кокса раствором конкретной соли. Выбор солей был осуществлен на основе таблицы растворимости, для анионов Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} : из 9 солей растворимыми являются только 7, малорастворима CaSO_4 , нерастворима CaCO_3 . Для растворимых солей приготовлены растворы концентрацией 10 г/л. В качестве модельного кокса использовалась коксовая пыль с установки беспылевой выдачи кокса с характеристиками, представленными в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели качества коксовой пыли

Гранулометрический состав коксовой пыли, %								
>1,0мм	0,6-1,0мм	0,4-0,6 мм	0,25-0,4мм	0,1-0,25мм	<0,1мм			
0,4	1,0	4,0	6,9	26,6	61,8			
Элементный анализ золы								
SiO_2	Al_2O_3	Fe	Fe_2O_3	CaO	MgO	S	NaO	K_2O
48,7	20,4	9,9	14,3	6,1	2,9	1,3	1,1	11,26

Зольность исходного кокса [4] с учётом доверительного интервала:

$$\bar{A} \pm \Delta A = 10,95 \pm 0,25 \%$$

.Навеску коксовой пыли с модельным раствором в различных соотношениях, что соответствовало внесению 0,02, 0,04 и 0,06 граммов соли на 1 грамм кокса. Образцы высушивали на песчаной бане и прокаливали в муфельной печи при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение одной минуты для имитации термического удара. Затем определяли зольность по ГОСТ Р 55661-2013 [3].

Таблица 4 – Результаты эксперимента

Раствор	Зольность при внесенном количестве соли, г/к кокса:		
	0,02	0,04	0,06
K ₂ CO ₃	12,66	13,11	13,25
CaCl ₂	12,76	12,64	14,07
KCl	11,96	12,53	13,88
Na ₂ SO ₄	11,91	13,42	14,05
NaHCO ₃	14,03	13,94	13,28
NaCl	14,16	13,69	13,20
K ₂ SO ₄	12,76	13,25	14,88

Таким образом, все полученные значения выходят за пределы доверительного интервала, что указывает на то, что изменение зольности произошло из-за внесения растворов солей к коксу.

Определим изменение зольности в зависимости от количества внесённой соли на 1 г кокса:

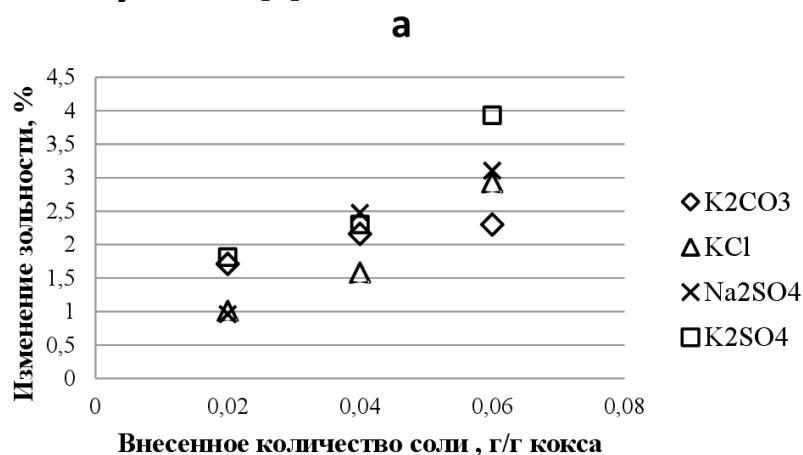
$$\Delta = A_c - A_{и}$$

где Δ – изменение зольности;

A_c – зольность после внесения соли, %;

$A_{и}$ – зольность исходного кокса, %.

Результаты изменения зольности для различных солей при добавлении раствора соответствующей соли представлены на рис.2 9(а, б). Большинство солей (карбонат калия, хлорид кальция, хлорид калия и сульфат натрия) увеличили зольность пропорционально внесённому количеству, причём значения увеличения для данных солей близки по величине. Сульфат калия также увеличивает зольность кокса, но в значениях, существенно превышающих остальные. Возможно это объясняется высокой температурой плавления данной соли. Гидрокарбонат натрия и хлорид натрия наоборот, уменьшаются при увеличении дозировки воды, что может быть следствием разложения гидрокарбоната натрия; для хлорида натрия такое влияние труднообъяснимо. Более того, эти результаты не согласуются с [2].



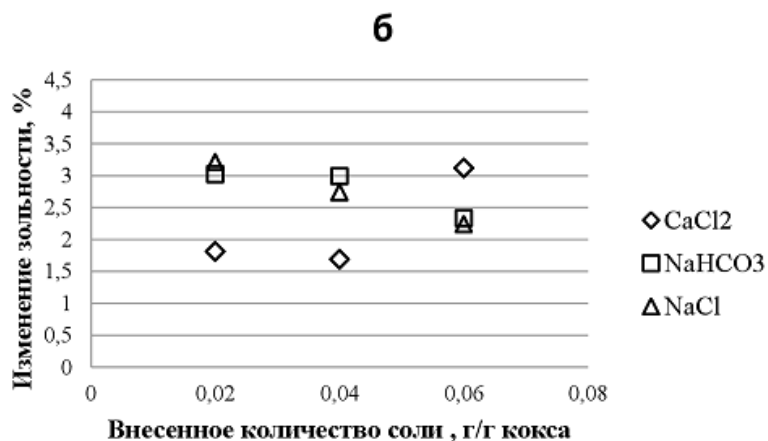


Рисунок 2 –Изменения зольности при тушении раствором соли 10г/л.

Таким образом, данный эксперимент подтверждает влияние солесодержания воды для тушения на зольность кокса. При необратимых потерях 0,5 м³/т кокса и солесодержании 1470 мг/л на коксе оседает 735 г/т кокса солей или 0,735 г/кг кокса, то есть зольность кокса увеличивается на 0,1% только за счёт испарившейся воды.

Снижение солесодержания возможно за счёт обработки воды в отстойниках башни тушения, а также за счёт опреснения воды, подаваемой на компенсацию безвозвратных потерь [5].

Список литературы:

1. Федотов Г. Г. Определение возможности снижения золы в коксе уменьшением содержания солей в оборотном цикле башни тушения [Текст]/Г. Г. Федотов, С. Н. Клюкин, А. В. Шиляков//Кокс и химия. – 2014. – №10. – С. 36-39.
2. Квецинска А. Влияние параметров охлаждающей воды при тушении кокса на его качество [Текст]/А. Квецинска, Я. Фига, С. Стельмах//Кокс и химия. – 2014. – №11. С. 15-18.
3. Инженерный справочник. Таблицы DPVA.ru [Электронный ресурс]. URL <https://www.dpva.ru> (Дата обращения: 01.11.2018).
4. ГОСТ Р 55661-2013. Топливо твёрдое минеральное. Определение зольности [Текст]. – Москва: Стандартинформ, 2014. – 11с.
5. Пат. 2322398. Российская Федерация, МПК С 02 F 1/66, С 02 F 1/58, С 02 F 103/16. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов [Текст]/М. П. Ким, Г. Л. Молодчик, А. Е. Агапов, Б. В. Азимов, А. М. Навитный; заявитель и патентообладатель ОАО «МНИИЭКО ТЭК». - №2006134812/15, заявл. 02.10.2006; опубл. 20.04.2008, Бюл. №11. – 8 с.