

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ КОКСОХИМИИ

Волкова Т.П., Зуева Ю.С.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

Чрезвычайно важным фактором, существенно влияющим на территориальную организацию всей социально-экономической жизни и эффективность производства, является экологическая обстановка. В последние десятилетия в Украине она существенно ухудшилась. Одним из основных факторов, повлиявших на экологическую обстановку, является использование горнодобывающей и перерабатывающей промышленностью устаревших технологий. Коксохимия - одна из отраслей промышленности, значительно загрязняющая окружающую среду. В Донецкой области инфраструктура коксохимической промышленности представлена 7 крупными предприятиями из 13 функционирующих на Украине: ОАО "Авдеевский коксохимический завод", ОАО "Донецккокс", ОАО "Маркохим", ОАО "Енакиевский коксохимический завод", ОАО "Макеевский коксохимический завод", ОАО "Ясиновский коксохимзавод", АОЗТ "Коксан". Состав выбросов отличается широким спектром загрязнителей. Авдеевский коксохимический завод относится к числу крупнейших коксохимических предприятий Европы. Он входит в десятку самых экологически опасных предприятий Донецкой области [1].

Процесс производства кокса сопровождается образованием твердых и жидких отходов, сточных вод и газообразных выбросов в атмосферу, являющихся источниками загрязнения окружающей среды. Целью данной работы является изучение взаимосвязи состава и интенсивности загрязнения от технологии и качества перерабатываемых углей.

На Авдеевский КХЗ поступают рядовые угли марок ДГ, Г, Ж, К, ОС и Т из различных угленосных районов Донбасса, содержание серы которых колеблется в больших пределах – от 0,7 до 5,2 % (табл.1).

Табл. 1. Качественные показатели углей поступающих на Авдеевский КХЗ

Марка угля	Зольность, $A^d, \%$	Среднее значение зольности, %	Массовая доля общей серы $S^d_t, \%$	Средняя массовая доля общей серы $S^d_t, \%$
Марка ДГ	32,1-44,0	38,0	1,1-1,7	1,4
Марка Г	25,5-50,0	37,8	1,1-4,7	2,9
Марка Ж	22,6-54,0	38,3	1,0-5,2	3,1
Марка К	30,5-45,0	37,8	0,7-3,2	2,0
Марка ОС	37,0-46,0	41,5	2,3-3	2,7
Марка Т	38,0-42,0	40,0	1,5-2,2	1,9

Основным свойством коксующихся углей является спекаемость. Это - способность угля при нагревании без доступа воздуха образовывать из разрозненных зерен твердый остаток. Это свойство определяется с помощью специального показателя – толщина пластического слоя, измеряется в мм. Расчет этого показателя для определения марки углей выполняют пластометрическим методом (метод Сапожникова Л.М. и Базилевич Л.П.) [2].

Наиболее высокий показатель коксуетности имеют угли марки Ж (толщина пластического слоя 25-35мм). Они являются главным компонентом шихты, обеспечивая хорошую спекаемость и прочность кокса. Однако при повышенном их содержании кокс получается трещинный и мелкокусковый. Угли марки К, также характеризуются хорошей спекаемостью. Толщина пластического слоя составляет 18-24 мм. Коксовые угли в шихте придают коксу высокую механическую прочность и однородную кусковатость. Отощено-спекающиеся угли (марка ОС) – одна из лучших отощающих компонентов в коксовых шихтах. Толщина пластического слоя составляет 6-12 мм. Для газовых углей (марка Г) характерна небольшая толщина пластического слоя 10-15мм. Применение газовых углей в шихтах коксохимических заводов, производящих металлургический кокс, повышает конечную усадку коксового пирога и способствует легкой выдаче его из печи, а также увеличивает выход газа и химических продуктов. При повышенном содержании газовых углей в шихте выход кокса уменьшается. Угли длиннопламенные газовые (марка ДГ) являются переходными между углями марок Д и Г. От

длиннопламенных углей они отличаются наличием спекаемости (толщина пластического слоя 6-9 мм), а от газовых – более незначительной хрупкостью и повышенной механической прочностью. Угли марки ДГ относят к группе энергетических углей. Для участия в коксовых шихтах они мало пригодны, т.к. образующийся кокс отличается низкой механической прочностью и повышенной реакционной способностью. Длиннопламенные угли (марка Д) не спекаются или имеют небольшую спекаемость ($y=0-5$ мм). Они относятся к энергетическим углям. Угли тощие (марка Т) характеризуются отсутствием спекаемости. Используются в качестве отошающей добавки в шихте.

Изменение толщины пластического слоя от марок углей показано на рис. 1.

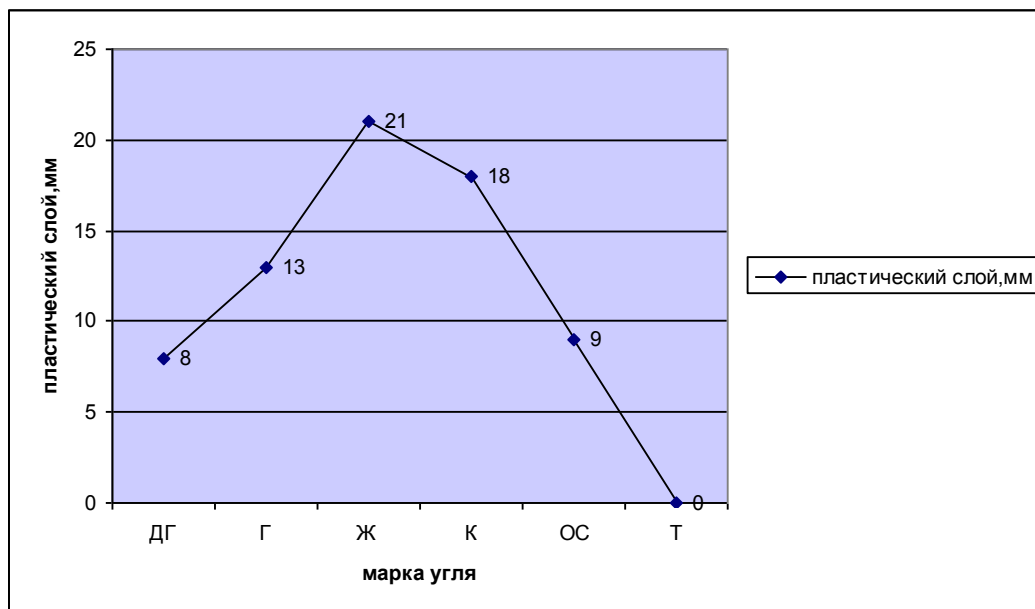


Рис. 1. Зависимость толщины пластического слоя от марки угля

Дозирование углей различных марок имеет большое значение для последующего составления угольной шихты заданного состава. Соотношение марок углей в шихте зависит от качества выплавляемой руды. Для получения высококачественного кокса необходимо производить шихтовку (смешивая угли марок ДГ, Г, Ж и ОС). Измельчение шихты проводится для повышения её однородности, что способствует улучшению качества кокса. При этом отошенные спекающиеся угли являются отошающим компонентом шихты, снижающим трещиноватость кокса, способствуют увеличению его крупности.

После шихтования углей ДГ, Г, Ж и ОС смесь должна иметь содержание серы не более 2,2%. Это достигается путем шихтования в пределах одной марки. Таким образом, качество получаемой шихты для коксования зависит не только от точной дозировки компонентов шихты, но и от постоянства качества углей (сернистость, зольность).

Основной экологической проблемой при использовании углей является содержание серы. Это является и одним из важнейших критериев пригодности угля для коксования. В шихте содержание серы не должно превышать 2,2%.

В углях Донецкого бассейна содержание серы колеблется в широких пределах. Малосернистые (S_t^f 1,5%) среднекарбоновые угли распространены преимущественно в юго-западной части бассейна, в центральных и северных районах преобладают сернистые (S_t^f 2,5-3,5%) и высокосернистые (более 3,5%) угли [3].

Различают следующие разновидности серы в углях: сульфатная, колчеданная (пиритная), органическая и элементарная. Сульфатная сера в углях Донецкого бассейна содержится в небольшом количестве (до 0,2%). Она представлена главным образом сульфатом кальция ($CaSO_4$), в небольшом количестве сульфатом железа ($FeSO_4$) и сульфатами других металлов. Встречаются сульфаты в виде тонких пленок по плоскостям напластования угля. Пиритная (колчеданная) сера – основной вид минеральной серы в углях, на её долю в среднем приходится 62 % общего содержания серы. Пирит представляет включения в угле в виде примесей, доступных для обогащения механическим способом. Формы включений пирита в угольные пласты различны. Пирит, образовавшийся в период угленакопления, распределён по угольному веществу равномерно, в тонкодисперсной форме и, как правило, связан с органической массой угля. Пирит, образовавшийся после прекращения процесса

угленакопления путём инфильтрации, распределён по трещинам усыхания грубодисперсно, локализовано – в виде линз, желваков, зёрен, гнёзд [4]. Органическая сера равномерно распределена по всему угольному веществу, ее невозможно выделить. При обогащении диапазон содержания органической серы в углях 0,3—0,5%, но встречается 2,5—3%. Такое бывает даже в пределах одного пласта на близлежащих участках. Это говорит о том, что органическая сера образовалась не только за счет серы исходного растительного материала. Полагают, что источниками образования вторичной серы была элементарная сера, которая при соответствующих условиях переходила в органическую составляющую углей.

А.З.Юровский установил следующую зависимость между содержаниями общей и пиритной серы в углях Донецкого бассейна (при условии содержания общей серы не более 5%):

$$S_{\text{пир}} = - 0,38 + 0,737 S_{\text{общ}}$$

Общее количество серы в углях распределяется почти поровну между пиритной и органической серой, а удельное количество сульфатной серы не превышает 10-15% от общей серы [5]. В углях малосернистых количество органической серы превышает количество колчеданной. С увеличением содержания колчеданной серы повышается и количество серы органической, но темпы нарастания содержания последней заметно ниже. В углях многосернистых и высокосернистых колчеданная сера определенно доминирует над органической [6].

Технологический процесс производства кокса и улавливания химических продуктов коксования включает следующие стадии:

- подготовительную;
- термическую;
- улавливающую и перерабатывающую.

Каждая стадия имеет как общие с другими, так и характерные только для неё загрязняющие вещества (табл.2).

Табл. 2. Элементы загрязнители по стадиям технологического процесса

Стадии	Элементы загрязнители	
	Общие	Специализированные
Подготовительная	Диоксид серы Оксид азота Оксид углерода	Пыль
Термическая		Бенз(а)пирен, пыль, цианистый водород, фенолы, аммиак
Улавливающая и перерабатывающая		Пиридин, аммиак, бензол, фенолы, пары нафталина, цианистый водород, сероводород

На подготовительной стадии готовится шихта для коксования. После приема угля в углеподготовительном цехе производится усреднение состава и обогащение углей. Здесь же осуществляется составление и измельчение шихты. С целью стабилизации качества производится усреднение состава угольной шихты.

Обогащение углей для понижения содержания в них минеральных примесей проводится методами отсадки, сепарации и флотации. Методом отсадки обогащается до 50% углей, флотации – 15%, сепарации – 35%. При переработке угля на обогатительных фабриках достигается значительное снижение серы: до 20% при обогащении на концентрационных столах и до 20—22% на отсадочных машинах. В основном удаляется колчеданная сера, содержащаяся в многосернистых углях, причем максимальный эффект обессеривания дают угли марки Ж. В углях Донецкого бассейна преобладающее количество пирита представлено зернами размером до 15 мк, поэтому при обогащении физическими методами, используемыми в промышленном масштабе (отсадка, тяжелосредние сепараторы, гидроциклоны, противоточная сепарация и др.), снижение содержания серы в концентратах невелико. Для глубокого обогащения по сере необходимо раскрытие лиридных зерен путем дробления угля до 3 мм и менее. Эффективное обогащение по сере дробленого угля осуществляется химико-гравитационным и центробежным методами десульфурации. Однако они отличаются сложной технологией, большой энергоёмкостью и высокой себестоимостью. Кроме того, существуют химический и бактериологический методы обессеривания угля [4]. Однако эти методы у нас не применяются ввиду их дороговизны. На Авдеевском коксохимическом заводе применяется метод магнитной сепарации.

Все перечисленные стадии коксохимического процесса сопровождаются организованными выбросами в атмосферу соответствующих загрязнителей (см.табл. 2). Основное загрязнение поступает из организованных источников. Кроме этого возникают неорганизованные выбросы, возникающие в результате негерметичности технологического оборудования, газоотводящих устройств, открытых источников.

Наиболее остро стоит проблема выбросов диоксида серы и сероводорода. Так в 2009 году выбросы SO₂ составили 1854,371 т/год, а выбросы H₂S – 27,393 т/год. Количество выбросов зависит от качества углей поступающих на коксование, технологии производства продукции завода. Трубы коксохимического завода имеют большую высоту, обеспечивающие их оседание на значительном расстоянии от источника. Воздействие выбросов завода на окружающую среду распространяется на прилегающий район на расстояние до 20-25 км.

Нами установлено, что содержание органической серы после шихтовки в пределах марок практически не снижается. Поскольку большое содержание органической серы связано с жирными углями, являющимся основным составляющим компонентом шихты, то следует контролировать район поступления угля. Для улучшения экологической ситуации рекомендовано ограничить поступления углей марки Ж из северных и центральных районов Донецкого бассейна, (Краснодонский угленосный район) имеющих высокосернистые угли.

Библиографический список:

1. Аналітична довідка про підприємства, які є найбільшими забруднювачами навколишнього природного середовища Донецької області.//Наш край, 2008.- №16.- С.2
2. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства/ Р.Е.Лейбович, Е.И. Яковлева, А.Б. Филатов. – М.: Металлургия,1982. – 360с.
3. Миронов К.В. Справочник геолога-угольщика/ К.В. Миронов. – М.: Недра, 1991. - 363с.
4. Долгий В. Я. Содержание общей серы в угольных пластах на шахтах Украины/ В.Я.Долгий, А.А. Кривченко, М.Д. Шамало - «Уголь Украины», 2000. - №1- с.44-47
5. Буцик Ю.В. Методика разведки угольных месторождений Донецкого бассейна/ Ю.В. Буцик. – М.: Недра, 1972. – 340с.
6. Методика разведки угольных месторождений Донецкого бассейна/ Ю.В. Буцик и др.; под редакцией Ю.В. Буцик. - М.:Недра, 1972. - 340с.