

Янин Е.П. Оценка эмиссии ртути в окружающую среду при производстве кокса в России // Экологическая экспертиза, 2005, № 1, с. 2–9.

Современное коксохимическое производство представляет собой сложный производственный комплекс, продукцией которого является не только кокс, но ряд других материалов. Коксохимия остается одним из основных поставщиков сырья для производства пластмасс, химических волокон, красителей и других синтетических материалов. Доля коксохимических продуктов в сырьевой базе промышленности основного органического синтеза составляет до 50%, а таких важных продуктов, как бензол, достигает 80%, нафталин и креозолы – почти 100%. Цветная металлургия является потребителем малозольного пекового кокса и связующего, получаемых из каменноугольной смолы. Коксы используются для приготовления анодной массы, применяемой при выплавке алюминия. На базе водорода коксового газа и азота кислородных станций металлургических комбинатов производятся азотистые удобрения. Химические продукты коксования используются также для изготовления химических средств защиты растений и животных. Производство кокса неизбежно сопровождается эмиссией в окружающую среду различных поллютантов, среди которых особое место принадлежит ртути, присутствующей в тех или иных количествах в коксующихся углях. Имеющиеся сведения указывают на необходимость учета ее поставки в среду обитания коксохимическими предприятиями страны.

Производство кокса в России

В табл. 1 указаны производители кокса в России и объемы его производства в 2001 г. К началу 2002 г. в российской коксовой промышленности действовали 12 коксохимических предприятия, в составе которых 62 работоспособных коксовых батареи (3851 печь) общей проектной мощностью 39066 тыс. т кокса (6%-ной влажности) в год [2]. В постоянной эксплуатации находились 59 батарей мощностью 36,9 млн. т кокса (3 батареи – на консервации).

Таблица 1. Производство кокса в России в 2001 г. [4, 10, 11, 16, 19-21].

Предприятие	Местонахождения	Кокс, тыс. т
ОАО «Алтай-Кокс»	г. Заринск, Алтайский край	3176,3*
ОАО «Кокс»	г. Кемерово	1705,5
ОАО «Московский коксогазовый завод»	г. Видное, Московская обл.	200**
ОАО «Губахинский кокс»	г. Губаха, Пермская обл.	145,6
Коксохимическое производство ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»	г. Новокузнецк, Кемеровская обл.	3886,3
Коксохимическое производство ОАО «Кузнецкий металлургический комбинат»	г. Новокузнецк, Кемеровская обл.	1192
Коксохимическое производство ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	г. Магнитогорск, Челябинская обл.	4918
Коксохимическое производство ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат»	г. Нижний Тагил, Свердловская обл.	2892,7
Коксохимическое производство ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат»	г. Липецк	4349
Коксохимическое производство ОАО «Носта» (Орско-Халиловский металлургический комбинат)	г. Новотроицк, Оренбургская обл.	1311,4
Коксохимическое производство ОАО «Мечел» (Челябинский металлургический комбинат)	г. Челябинск	2257,1
Коксохимическое производство ОАО «Северосталь» (Череповецкий металлургический комбинат)	г. Череповец, Вологодская обл.	4020,8
Всего по России		29997,1

* В 2002 г.

** Оценка.

Необходимо отметить, что значительная часть оборудования российских коксохимических предприятий является устаревшим (средний возраст коксовых батарей в 2000 г. составлял 22 года). Как правило, практически все коксовые батареи недостаточно оборудованы эффективными пылегазоочистными устройствами.

Процессы и технологии

Производство кокса включает следующие стадии: обработку и хранение угля, загрузку угля в коксовую печь, тушение кокса, очистку коксового газа [14]. В России широкое распространение получили две схемы подготовки углей к коксованию: схема «ДШ» (дробления шихты) и схема «ДК» (дробления компонентов). Выбор схемы подготовки углей зависит от качества применяемых для приготовления шихты углей и от имеющегося на предприятии технологического оборудования.

Кокс получают сухой перегонкой каменных углей в коксовых печах, собранных в коксовые батареи (в каждой из которых – по 40-70 печей). Коксовая печь представляет собой камеру шириной 0,4-0,45, длиной около 15 и высотой около 5 метров. Полезный объем камеры составляет 30 м³, а масса загружаемой шихты – 22 т. Угольную шихту, нередко представляющую собой смесь углей из различных шахт, перед спеканием измельчают в дезинтеграторе, затем загружают в коксовые печи (сверху), где разогревают до 1000°С (без доступа воздуха) и выдерживают в течение 15-16 часов. В процессе нагрева уголь теряет около 30% своей массы за счет образования газов и смолы. Полезными продуктами процесса являются кокс и газ средней калорийности.

Производительность современной батареи достигает 1500 т/сут. После коксования коксовывалкатель выгружает кокс (коковый пирог) из печи в тушильный вагон для подачи его в тушильную башню. Здесь кокс охлаждают водой (мокрое тушение) или инертным газом (сухое тушение).

Сырье и уровни содержания в нем ртути

Исходным сырьем для получения кокса являются особые сорта каменных углей. Для коксования обычно используют смесь углей, взятую в определенном соотношении. В основном применяют коксовые, паровично-жировые, паровично-спекающиеся и газовые угли. Из 1 т сухой шихты получают 750-800 кг кокса и 320-330 м³ коксового газа.

Основу угольной сырьевой базы коксования России на 85% определяет Кузнецкий угольный бассейн. Например, только в Кемеровской области добывается почти 70% всех российских коксующихся углей, а по группе марок особо ценных коксующихся углей – 100%. Среднее содержание ртути в углях Кузнецкого бассейна, рассчитанное по данным [17], составляет 0,08 г/т. В коксующихся угля Печорского бассейна уровни содержания ртути изменяются от 0,01 до 0,1 г/т (среднее 0,05 г/т). На некоторых производствах в Сибири иногда используются коксующиеся угли Карагандинского угольного бассейна. Содержания ртути в товарном концентрате обычно ниже, чем в рядовых углях.

Источники и характеристика пылегазовыделений

Основными источниками пылегазовыделений при производстве кокса являются обработка и хранение угля, коксование угля и его гашение. Коксовая пыль образуется при выдаче кокса из печных камер, транспортировке, рассеве, дроблении и отгрузке кокса, а при наличии установок сухого тушения кокса - из свечей форкамеры и дымососа. Возможно выделение сажи из дымовых труб, образование которой происходит в отопительных системах коксовых батарей при их разгерметизации и попадании сырого коксового газа в отопительные каналы [12].

Неорганизованные выбросы образуются при загрузке угольной шихты в печные камеры, выдаче и тушении кокса. Организованные выбросы происходят из выхлопных труб систем аспирации объектов транспортирования, измельчения, сепарации, сушки шихты, при перегрузках и рассеве кокса. Максимальное выделение пыли отмечается при сухом тушении кокса, при загрузке бункеров коксом и от свечи дожигания, а также при выгрузке раскаленного кокса в вагон. Выбросы во время коксования, в ходе которого выделяется основная часть летучих веществ, возникают из-за утечек через двери печной камеры, крышки люков и т.п. Запыленность инертного газа после тушильного бункера

составляет 4-10 г/м³ [13]. При выгрузке кокса из печей и вследствие неплотности дверей в процессе эксплуатации на коксовой стороне батареи выделяется до 35% от выбросов коксового цеха [1].

Пылегазоочистка

Обязательную очистку проходит коксовый газ, в процессе обработки которого конденсируются пары и смолы и воды, улавливаются аммиак и бензолные углеводороды. Аспирационные системы угледопготовительного и коксового цехов, как правило, оборудованы циклонами и мокрыми пылеуловителями, эффективность которых составляет 96-98%. Наиболее эффективным методом снижения выбросов при загрузке шихты является бездымная загрузка: образующиеся пылегазовыделения отсасываются с помощью парового или гидравлического инжектора в коллектор, по которому направляются в газоочистку. При сухом способе тушения кокса пыль улавливают сначала в инерционном пылеуловителе, а затем в циклоне. При выгрузке кокса пыль, как правило, не улавливается.

В среднем при производстве кокса на тонну продукта выделяется от 0,055 до 3,2 кг угольной и коксовой пыли [8, 9]. Удельные выбросы собственно коксовой пыли варьируются от 0,05 до 2,5 кг/т кокса. В свое время Министерством черной металлургии СССР были разработаны среднеотраслевые удельные выбросы пыли в коксохимическом производстве, составившие 2 кг/т кокса [15]. Для сравнения, в Западной Европе на коксовых предприятиях выбросы пыли при тушении кокса не превышают 10 г/т кокса, а остаточное содержание пыли в целом по заводу составляет 5 г/т кокса [7].

Инвентаризация на ряде коксовых заводов России показала, что пылевые выбросы от организованных источников составляют 30% всех выбросов, а на предприятиях с сухим тушением – до 70% [12]. Широкое использование в системах газоочистки и аспирации получили центробежные инерционные пылеуловители – цилиндрические и конические циклоны (степень очистки 93-98%). Но особенно распространены мокрые пылеуловители, которые часто применяются для обеспыливания аспирационного воздуха и газов сушки угля (это создает проблему переработки и утилизации шламовых вод). Из мокрых пылеуловителей наибольшее распространение получили центробежные скрубберы с орошаемой прутковой решеткой во входном патрубке и обычного типа. Степень улавливания угольной пыли в центробежных скрубберах составляет от 85 до 98% (в среднем 90%), при улавливании коксовой пыли 30-97% (в среднем 90%). Применяются также циклоны с водяной пленкой (степень улавливания угольной пыли 89-97%, коксовой 88-90%), скоростные промыватели, или прямоточные мокрые циклоны (степень улавливания угольной пыли 80-98%, коксовой 85-95%). Разброс показателей связан с разным уровнем обслуживания аппаратуры на заводах. На ряде отечественных предприятий используются газопромыватели с трубами Вентури. В целом эффективность пылегазоочистных сооружений в коксовом производстве стран СНГ оценивается примерно в 90% [3].

Ртуть в коксохимическом производстве

Распределение ртути в продуктах коксования в свое время было изучено украинскими специалистами [6]. Рядовой уголь, выдаваемый на поверхность из шахт и карьеров, подвергается обогащению с целью удаления породы, высокозольных разностей и пиритных конкреций (обычно отличающихся повышенным содержанием ртути). Ртуть в ходе обогащения распределяется следующим образом (рис. 1): основное ее количество переходит в концентрат (до 58-62%) и в отходы – в идущие в отвал породу и хвосты (до 24-26%). Показательно, что по данным [18], в товарной продукции Печерского бассейна (месторождения Воркутское и Воргашское) среднее содержание ртути составляло: в рядовом угле – 0,073 г/т, в концентрате – 0,04 г/т, в отсеве – 0,039 г/т, в промпродукте – 0,05 г/т. Такое (в данном случае удельное) распределение ртути, в сущности, соотносится с выше приведенными сведениями (содержание ее в концентрате составляет примерно 55% от содержания в рядовом угле, в промпродукте – около 68%).

Как уже отмечалось, температура в печах коксования достигает 1000°C и более, что приводит практически к полному переходу ртути из шихты в прямой коксовый газ, а затем в разнообразные продукты твердой, жидкой и газовой фаз коксохимического процесса [6]. Накопление ртути происходит в продуктах конденсации, образующихся при охлаждении сырого коксового газа, в частности в каменноугольной смоле. Далее, при разгонке смолы, она осаждается в сепараторе и сборнике легкого

масла. В сульфатном отделении ртуть не обнаружена в сульфате аммония; в скрубберном отделении ртуть не обнаружена в обратном газе, но в значимых количествах присутствовала в насыщенном растворе сероочистки, в сыром бензоле, в полимерах; ртуть также была обнаружена в заметных количествах в целом ряде продуктов ректификации – в тяжелом бензоле, в ксилоле, в толуоле, в чистом бензоле. Она также присутствовала в некоторых продуктах и отходах процесса смолоразгонки (в фусах, в нафталиновом масле, в антраценовой фракции, в пеке).

Среднее содержание ртути в шихте примем в 0,076 г/т. Таким образом, в 1 млн. т шихты содержится 76 кг ртути. Известно, что из 1 т сухой шихты производят до 800 кг кокса (т. е. из 1 млн. т шихты будет получено 850 тыс. т кокса). В ходе коксохимического производства указанное количество ртути распределяется примерно следующим образом (табл. 2).

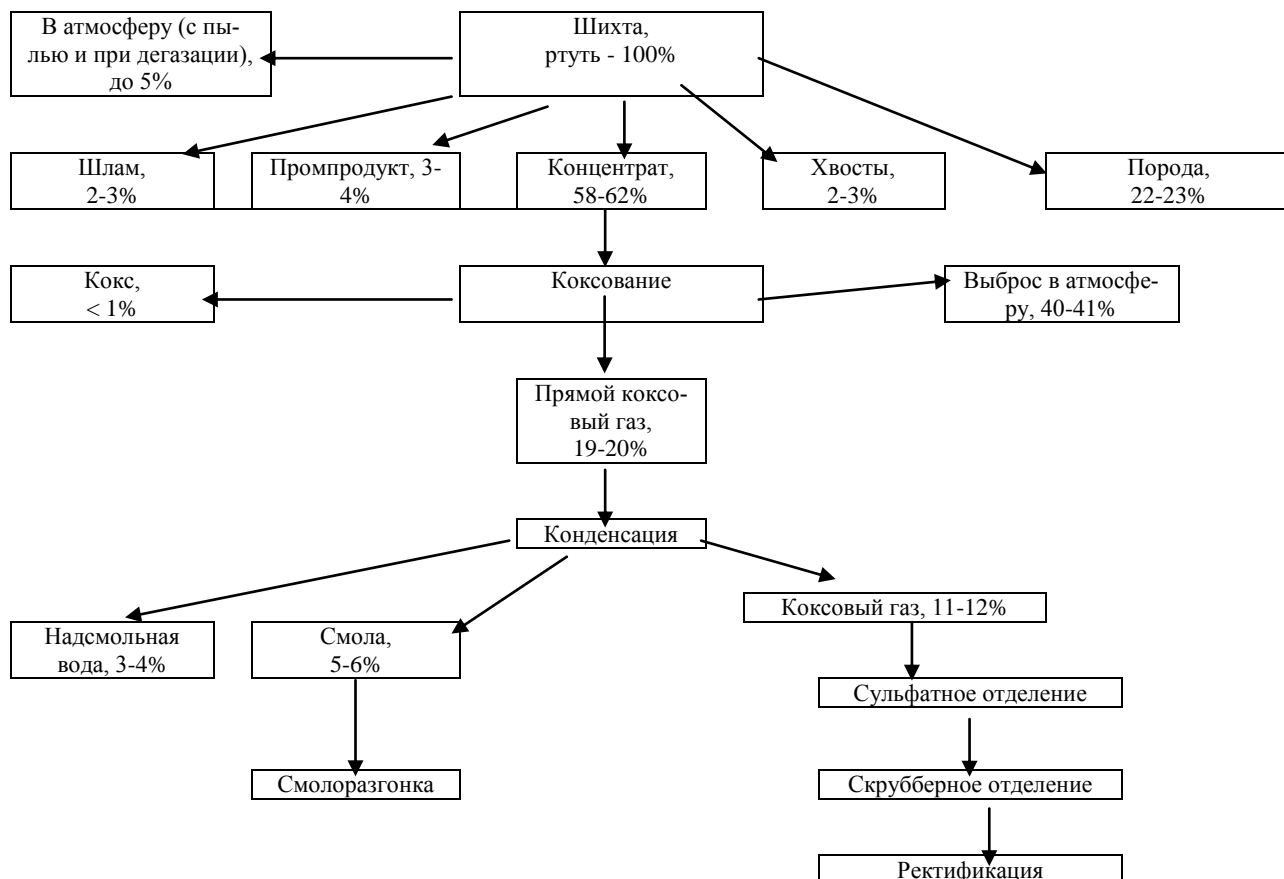


Рис. 1. Схема относительного распределения (баланса) ртути в продуктах переработки и отходах коксохимического производства (составлено по данным [6], с дополнениями и уточнениями).

Таблица 2. Примерное распределение ртути в ходе коксохимического производства (при переработке 1 млн. т шихты)

Распределение	Доля, %	кг	г Hg/т кокса
В атмосферу при шихтовке	~ 5	3,8	0,0047
В шлам	~ 2,5	1,9	0,0023
В промпродукт	~ 3,5	2,7	0,0033
В хвосты	~ 2,5	1,9	0,0023
В породу	~ 22,5	17,1	0,0213
В атмосферу при коксовании	~ 40,5	30,8	0,0385
В кокс	~ 0,5	0,4	0,0004
В надсмольные воды	~ 2,5	2,7	0,0033
В конечную химпродукцию	~ 17	12,9	0,0161

Согласно [5], в 2001 г. в России на коксование поступило порядка 42,9 млн. т угля. При принятом среднем содержании ртути в 0,076 г/т общая масса ее в переработанных углях составит 3260 кг. Если исходить из данных табл. 2, то в коксохимическом производстве участвовало (вернее, перераспределялось в ходе технологических процессов) 2766 кг ртути. Разница, составляющая 494 кг (или 15% от 3260 кг), с одной стороны, вполне допустима при таких оценках, с другой стороны, может быть отнесена на ртуть, которая улавливалась имеющимися на коксохимических предприятиях (производствах) очистными установками. С учетом сказанного, можно рассчитать ориентировочный баланс распределения ртути в коксохимическом производстве России в 2001 г. (табл. 3).

Таблица 3. Примерное распределение ртути при производстве кокса в России в 2001 г.

Распределение ртути:	кг	%
Поступило ртути с углем	3250	100
в том числе уловлено очистными установками:	494	15
Общая эмиссия ртути в окружающую среду	2766	85
в том числе:		
В атмосферу при шихтовке	141	4,3
В шлам	69	2,1
В промпродукт	99	3,1
В хвосты	69	2,1
В породу	639	19,6
В атмосферу при коксовании	1155	35,4
В кокс	12	0,4
В надсмольные воды	99	3,1
В конечную химпродукцию	483	14,9

Удельный выброс ртути в атмосферу в целом составит 0,043 г металла на 1 т полученного кокса, в том числе 0,0385 г/т непосредственно в ходе коксования. Существенная масса ртути эмитирует в атмосферу главным образом с отходящими газами коксования (табл. 3, 4).

Таблица 4. Эмиссия ртути в атмосферу в России при производстве кокса, 2001 г.

Предприятие	Местонахождения	Эмиссия Hg, т
ОАО «Алтай-Кокс»	г. Заринск, Алтайский край	0,137
ОАО «Кокс»	г. Кемерово	0,073
ОАО «Московский коксогазовый завод»	г. Видное, Московская обл.	0,009
ОАО «Губахинский кокс»	г. Губаха, Пермская обл.	0,006
Коксохимическое производство ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»	г. Новокузнецк, Кемеровская обл.	0,167
Коксохимическое производство ОАО «Кузнецкий металлургический комбинат»	г. Новокузнецк, Кемеровская обл.	0,051
Коксохимическое производство ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат»	г. Магнитогорск, Челябинская обл.	0,212
Коксохимическое производство ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат»	г. Нижний Тагил, Свердловская обл.	0,124
Коксохимическое производство ОАО «Новолипецкий металлургический комбинат»	г. Липецк	0,187
Коксохимическое производство ОАО «Носта» (Орско-Халиловский металлургический комбинат)	г. Новотроицк, Оренбургская обл.	0,056
Коксохимическое производство ОАО «Мечел» (Челябинский металлургический комбинат)	г. Челябинск	0,097
Коксохимическое производство ОАО «Северосталь» (Череповецкий металлургический комбинат)	г. Череповец, Вологодская обл.	0,173
В целом по России		1,292

Таким образом, общая эмиссия ртути в атмосферу при производстве кокса в России в 2001 г. оценивается примерно в 1,3 т, в том числе около 1,2 т непосредственно в ходе коксования.

Литература

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.
- 7.
- 8.
- 9.
- 10.
- 11.
- 12.
- 13.
- 14.
- 15.
- 16.
- 17.
- 18.
- 19.
- 20.
- 21.