

Е.П. ЯНИН

**ЭМИССИЯ РТУТИ
В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КОКСА
В РОССИИ**

МОСКВА - 2004

УДК 550.4:546.49:504.06.002.5

Янин Е.П. Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса в России. – М.: ИМГРЭ, 2004. – 15 с.

Производство кокса сопровождается эмиссией в окружающую среду различных поллютантов, среди которых особое место принадлежит ртути, присутствующей в коксующихся углях. В предлагаемой работе рассматриваются особенности поведения ртути в коксохимическом производстве и дается оценка ее эмиссии в окружающую среду коксохимическими предприятиями России.

Табл. 4; рис. 2; список лит. – 21 назв.

© Янин Е.П., 2004

Предисловие

Современное коксохимическое производство представляет собой сложный производственный комплекс, продукцией которого является не только кокс, но и ряд других материалов. В частности, 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).

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.

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 «Северсталь» (Череповецкий металлургический комбинат)	г. Череповец, Вологодская обл.	4020,8
Всего по России		29997,1

* В 2002 г.

** Оценка.

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 (рис. 1). Полезный объем камеры составляет 30 м³, а масса загружаемой шихты – 22 т.

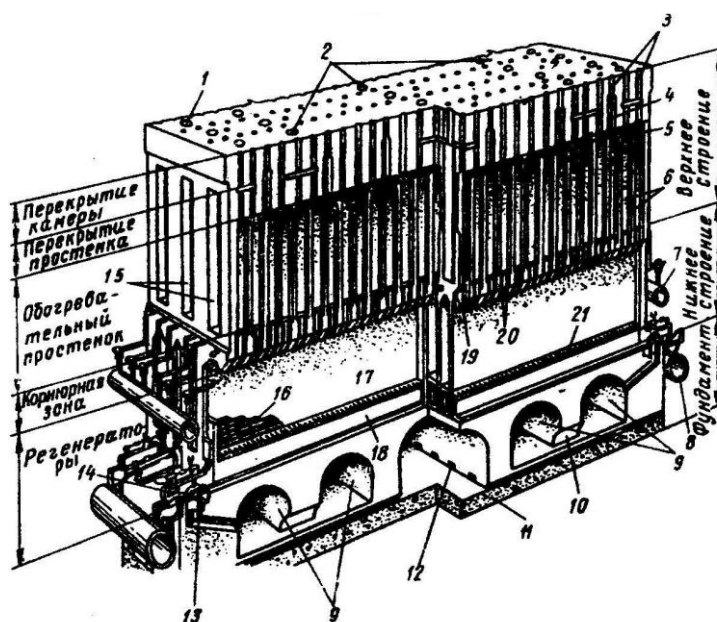


Рис. 1. Устройство коксовой батареи

1 – газоотводящие локи; 2 – загрузочные локи; 3 – смотровые шахточки; 4 – перекидной канал; 5 – сборный горизонтальный канал; 6 – вертикал; 7 – газопровод коксового газа; 8 – газопровод доменного газа; 9 – борова; 10 – соединительные окна; 11 – плита фундамента; 12 – вентиляционный канал; 13 – дымовой канал; 14 – газо-воздушный клапан; 15 – камера коксования; 16 – насадка регенератора; 17 – регенератор; 18 – подовый канал; 19 – корнюр; 20 – косые ходы; 21 – колосниковая решетка

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°C (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 (коксовый 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%.

Средняя концентрация ртути в углях Кузнецкого бассейна, рассчитанная 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 коксохимических производствах, расположенных в Сибири, иногда используются коксующиеся угли Карагандинского угольного бассейна, концентрации ртути в которых находятся на уровне выше названных. 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 гаше-

ние. 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. Не исключено также 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 смол и воды, улавливаются аммиак и бензолные углеводороды. Аспирационные системы угледготовительного 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 прямоочные 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 в 90% [3].

Поведение ртути 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. 2): основное ее количество переходит в концентрат (до 58-62%) и в отходы – в идущие в отвал породы 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%).

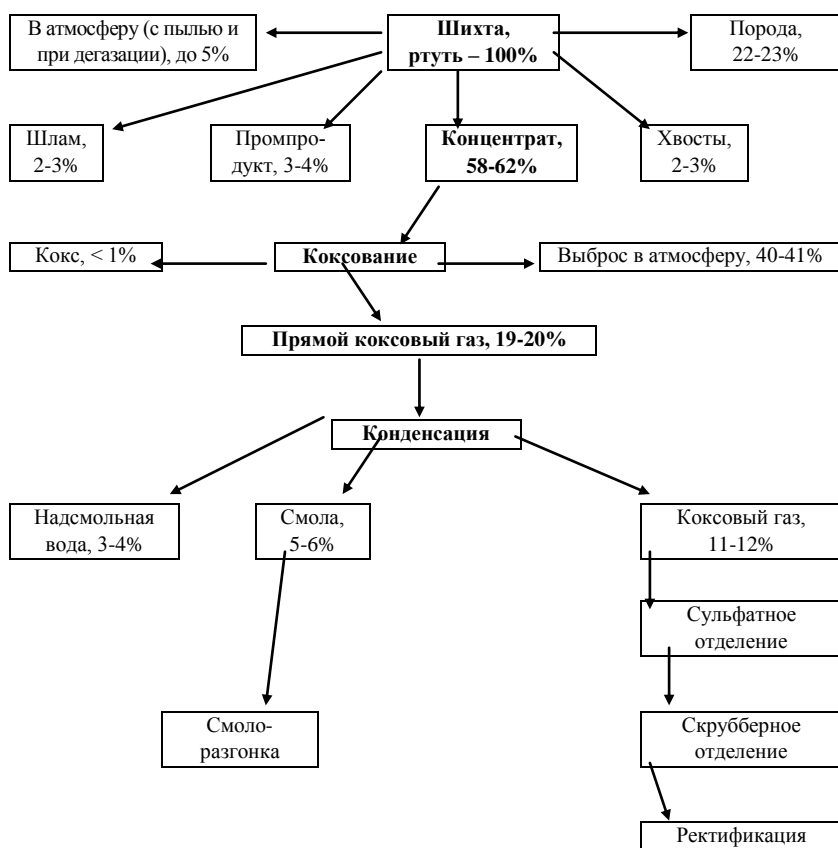


Рис. 2. Схема относительного распределения (баланса) ртути в продуктах переработки и отходах коксохимического производства (составлено по данным [6], с дополнениями и уточнениями).

Как уже отмечалось, температура в печах коксования достигает 1000°С 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].

Так, заметное накопление ртути было установлено в продуктах конденсации, образующихся при охлаждении сырого коксового газа, в частности в каменноугольной смоле.

На следующих этапах технологического процесса, при разгонке смолы, ртуть осаждалась в сепараторе и сборнике легкого масла. В сульфатном отделении ртуть не обнаружена в сульфате аммония; в скрубберном отделении она не фиксировалась в обратном газе, однако в значимых количествах присутствовала в насыщенном растворе серочистки, в сыром бензоле, в полимерах; ртуть также была обнаружена в повышенных содержаниях в целом ряде продуктов ректификации – в тяжелом бензоле, в ксилоле, в толуоле, в чистом бензоле. Кроме того, ртуть присутствовала в некоторых продуктах и отходах процесса смолоразгонки (в фусах, в нафталиновом масле, в антраценовой фракции, в пеке).

Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса

Среднее содержание ртути в шихте примем в 0,076 г/т. Отсюда следует, что 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 порядка 850 тыс. т кокса). В ходе коксохимического производства указанное количество ртути распределяется примерно следующим образом (табл. 2).

Согласно официальным сведениям [5], в 2001 г. на российские коксовые заводы и коксохимические производства на коксование поступило порядка 42,9 млн. т угля. При принятом среднем содержании ртути в перерабатываемой шихте в 0,076 г/т общая масса металла в использованных (переработанных) углях составит 3260 кг. Если исходить из данных табл. 2, то в коксохимическом производстве в целом для всей страны 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, она может быть отнесена на ту ртуть, которая в той или иной степени улавливалась имеющимися на коксохимических предприятиях (коксохимических производствах) пылегазоочистными установками и другим оборудованием.

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

В табл. 2 приведены также показатели, оценивающие удельное (на тонну произведенного кокса 6%-ной влажности) распределение ртути. В частности, расчеты показывают, что удельный выброс ртути в атмосферу (эмиссионный фактор) в коксохимическом производстве страны (уровень 2001 г.) в среднем составляет 0,043 г металла на 1 т полученного кокса, в том числе 0,0385 г Hg/т кокса непосредственно в процессе коксования.

С учетом выше сказанного, можно рассчитать ориентировочный баланс распределения ртути в коксохимическом производстве России в 2001 г., который представлен в табл. 3. Как видим, в общем случае существенная часть ртути (около 40%, поступающей в коксохимическое производство, в конечном счете эмитирует в атмосферу. Заметное количество ртути остается в отходах (породе) и, что представляется важным, переходит в конечную химпродукцию, которые, таким образом, являются вторичными источниками ее поступления в окружающую среду.

Остальная ртуть, поступающая с сырьем в производственный процесс, в сущности примерно в равных долях распределяется между промпродуктом, шламом, хвостами, надсмольными водами. Уровни содержания ртути в товарном коксе, судя по имеющимся данным и приведенным выше расчетам, – незначительны.

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

Распределение ртути:	кг	Доля, %
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

В табл. 4 приведена расчетная оценка эмиссия ртути в атмосферу при производстве кокса 6%-ной влажности на российских предприятиях. Еще раз отметим, что подавляющая масса ее поступает в атмосферный воздух с отходящими газами коксования.

Общая эмиссия ртути в атмосферу при производстве кокса в России в 2001 г., как следует из табл. 4, оценивается примерно в 1,3 т, в том числе около 1,2 т непосредственно в ходе коксования. Поскольку производство кокса в 2000-2003 гг. в стране оставалось примерно на одном уровне, то полученные показатели эмиссии ртути, очевидно, достаточно адекватно отражают ее общую ежегодную поставку в атмосферу в указанный период времени.

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 «Северсталь» (Череповецкий металлургический комбинат)	г. Череповец, Вологодская обл.	0,173
В целом по России		1,292

Полученные данные указывают на необходимость осуществления контроля за выбросами ртути, по крайней мере, на наиболее крупных коксохимических производствах страны, которые должны также оснащаться дополнительным оборудованием по очистке выбросов от ртути. Особое значение имеет организация дальнейших исследований, направленных на изучение особенностей поведения ртути в технологических процессах коксохимического производства.

Литература

1. *Бондаренко В.Н., Колесников А.Г., Бондарев В.Г.* Оборудование и охрана окружающей среды // *Кокс и химия*, 2002, № 1, с. 32-35.
2. В Российской коксохимической теплотехстанции // *Кокс и химия*, 2002, № 5, с. 11-21.
3. Выбросы тяжелых металлов в атмосферу: Опыт оценки удельных показателей. – Минск: ИПИПРиЭ НАН Беларуси, 1998. – 156 с.
4. Годовой отчет ОАО «ММК» за 2002 год для инвесторов // www.mmk.ru.
5. Итоги работы угольной промышленности России за 2001 г. // *Уголь*, 2002, № 3, с. 54-62.
6. *Карасик М.А., Дворников А.Г.* Ртугоносность углей Донецкого бассейна и продуктов его переработки. – М.: ОНТИ ВИЭМС, 1968. – 45 с.
7. *Ковалев Е.Т., Рудыка В.И., Малина В.П.* Охрана окружающей среды в коксохимической промышленности Европы и США // *Углекимический журнал*, 2001, № 1-2, с. 63-65.
8. Материалы по удельным выбросам веществ в атмосферу коксохимических производств востока и Центра СССР. – М.: Минчермет СССР, 1987.
9. Методические указания по определению неорганизованных выбросов. – Свердловск, 1987.
10. Новолипецкий металлургический комбинат. Годовой отчет. 2001 г. // www.nlmk.ru.
11. Производство чугуна в России в 2001 г. // http://www.netro.ru/profiles-company.shtml?05_07_2... (21.03.2003).
12. *Пыриков А.Н., Васнин С.В., Боранбаев Б.М., Козлов В.Д.* Защита окружающей среды на коксохимических предприятиях. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 182 с.
13. *Старк С.Б.* Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве. – М., 1990.
14. *Сысков К.И., Королёв Ю.Г.* Коксохимическое производство. – М.: Высшая школа, 1969.
15. Характеристика удельных выбросов загрязняющих веществ от отдельных производств и их использование при экспертизе воздухо-охранных мероприятий. – М.: Минчермет СССР, 1989.
16. Черная металлургия Урфо // http://www.econ.epn.ru/articles/cher_met.asp (28.06.2003).
17. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России. Справочник. – М.: Недра, 1996. – 238 с.
18. *Юдович Я.Э., Золотова В.В.* Элементы-примеси в углях Печорского бассейна // *Народное хозяйство Республики Коми*, 1994, 3, № 1, с. 16-25.
19. http://metal.interfax.ru/test_metal_show.html?tz=0... (07.07.2003).
20. <http://www.ako.ru/PRESS/viewtext.asp?C8688=On> (08.07.2003).
21. <http://www.infogeo.ru>.

Содержание

Предисловие.....	3
Производство кокса в России.....	3
Процессы и технологии.....	4
Сырье и уровни содержания в нем ртути.....	6
Источники и характеристика пылегазовыделений.....	6
Пылегазоочистка.....	7
Поведение ртути в коксохимическом производстве.....	8
Эмиссия ртути в окружающую среду при производстве кокса.....	10
Литература.....	13

Янин Евгений Петрович
Эмиссия ртути в окружающую среду
при производстве кокса в России

Подписано к печати 04.06.04.
Формат 60 x 90 1/16. Уч. изд. л. 1,0.
Тираж 100. Заказ
Полиграфическая база ИМГРЭ.