

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ УСТАНОВОК УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОТЫ МОКРОГО ТУШЕНИЯ КОКСА

Современные проблемы теплоэнергетики тесно связаны с охраной окружающей среды, рациональным использованием природных ресурсов. В настоящее время энергосбережение рассматривается как составная часть энергетической безопасности Украины и возведено в ранг государственной политики, о чём свидетельствует принятие закона об энергосбережении в 1994 г. и комплексной государственной программы энергосбережения в 1997 г. Программа устанавливает главное направление энергетической политики Украины на реализацию высокого потенциала энергосбережения в различных отраслях промышленности, который оценивается в 145-170 млн. т. у. т. или 42-48% от объёма ТЭР использованных в 1990 г.

Показательным примером энергетически расточительных и экологически опасных технологий, используемых в настоящее время в промышленности, является технология мокрого тушения кокса. Эта технология используется на большинстве коксохимических производств (КХП) Украины и является не только источником теплового загрязнения (безвозвратно теряется в атмосферу в виде парогазовых выбросов до 40% тепловой энергии, затраченной на коксование углей в печах коксовых батарей), но и токсического загрязнения атмосферы. Шлейф загрязнённых парогазовых выбросов для условий КХП металлургического комбината "Криворожсталь" распространяется в радиусе 40 км.

Так, при годовом производстве 3 млн. тонн кокса на КХП комбината "Криворожсталь" с парогазовыми выбросами при мокром тушении кокса теряется порядка 6,285 млн. ГДж. тепловой

энергии в год (на отопление одной трёхкомнатной квартиры в климатической зоне г. Кривого Рога необходимо 41,9-50,28 ГДж тепловой энергии), что эквивалентно потерям порядка 187,5 млн. нм^3 природного газа, а в зоне распространения загрязнений наблюдается ухудшение здоровья населения.

Таким образом, создание энергетически эффективной и экологически безопасной технологии мокрого тушения кокса является актуальной научно-практической задачей, а дальнейшая эксплуатация действующей технологии мокрого тушения раскалённого кокса без её коренной модернизации является недопустимой.

Одним из решений проблемы является переход на технологию сухого тушения кокса, которая из-за высоких капитальных и эксплуатационных затрат не может быть внедрена на коксохимических производствах Украины. В связи с вышесказанным в настоящее время и в ближайшем будущем технология мокрого тушения кокса будет оставаться основной из используемых на коксохимических производствах технологий тушения кокса.

В этих условиях альтернативой сложившемуся положению дел может выступать модернизация действующей технологии мокрого тушения кокса (с использованием отечественной разработки в области утилизации теплоты парогазовых выбросов процессов мокрого тушения кокса в контактном двухступенчатом секционном аппарате, выполненном на базе форсуночных камер с последующим отводом теплоты в тепловую сеть через скоростной теплообменник [2]), технологий очистки сточных вод коксохимических производств предприятия

“Экопром” (Желтые воды) [6] и каталитического обезвреживания паргазовых выбросов в реакторах фирмы “ХальдорТопсе” (Дания) [4].

Это направление совершенствования технологий мокрого тушения кокса получило развитие в работах к.т.н. Михайленко А.А. и Семёнова В.С. (ВНИПИЭНЕРГОпром, Россия) [1] применительно к условиям Московского коксогазового завода и работах [2, 3] применительно к условиям КХП комбината “Криворожсталь”. В работе [2] приведены технико-экономические показатели для одной установки мокрого тушения кокса, оснащённой системой утилизации теплоты с реагентной сорбционно-соосадительной системой очистки транзитных тушильных вод и конденсата по технологии “ВОСК” фирмы “Экопром” (г.Жёлтые Воды, Украина) и установкой для обезвреживания вредных веществ в газовых выбросах по технологии «Катокс» датской фирмы “Хальдор Топсе” [4].

При этом выбор технологии “Катокс” обусловлен её высокой эффективностью (степень очистки несконденсированных газов 99,5%), возможностью регенеративного использования теплоты процесса некаталитического сжигания и возможностью работы без вспомогательного топлива при концентрациях SO_2 до $0,7 \text{ г/нм}^3$. Установки работают на отходящих газах коксовых батарей “Крупп-Копперс ГмбХ” Саабергверке АГ, Фурстенгаусен (Германия), “Ассосиасион Кооператив Зеландес де карбонизасион О.А.” Слюйдскил (Нидерланды) и др [4, 5].

На рис. 1 показана типичная компоновка блока “Катокс”. Газы отбираются от источника с помощью воздуходувки с управляемым давлением и при необходимости нагреваются до $150 - 280^\circ\text{C}$ в теплообменниках – газ/газ.

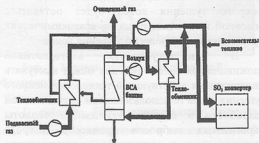


Рис. 1. Типичная компоновка установки ВСА для отходящего газа УМТК

До каталитического реактора установлен нагреватель, который используется только во

время пуска и при низких концентрациях горючих веществ. В реакторах происходит окисление на катализаторе, при этом остаётся около 20 мг/нм^3 непрореагировавших органических веществ. Температура газа возрастает до 340°C и эта теплота используется для подогрева неореагировавшего газа в теплообменнике.

Кроме экологического эффекта, заключающегося в устранении загрязнения воздушного бассейна вредными компонентами паргазовых продуктов тушения кокса (что соответствует $\sim 1 \text{ млн. } 200 \text{ тыс. нм}^3$ смеси/сут. только на одной тушильной башне, с концентрациями вредных компонентов, указанными в табл. 1), установка позволяет утилизировать $\sim 3,75\%$ теплоты сверх $93,6\%$, которые обеспечивает система утилизации теплоты процесса мокрого тушения кокса [2,3].

Таким образом, с учётом того, что производительность установок по обезвреживанию вредных веществ по технологии “Катокс” фирмы “Хальдор Топсе” соответствует условиям работы в комплексе с теплоутилизационными установками и обеспечивается высокая степень обезвреживания несконденсированных газов после контактных теплообменников, их следует отнести к разряду перспективных для обеспечения экологической безопасности процессов мокрого тушения кокса.

Другой, не менее актуальной проблемой процесса мокрого тушения кокса является проблема загрязнения тушильных вод, в которых уровень концентраций основных загрязнителей, может превышать ПДК в 200-800 раз.

В табл. 1 приведены данные о реальном содержании загрязняющих веществ в транзитной тушильной воде и паргазовых выбросах для условий КХП комбината “Криворожсталь” (башня мокрого тушения №1, март 2000 г.).

Как видно из приведенных выше данных, транзитные тушильные воды, оросительная вода и паргазовые выбросы процессов мокрого тушения кокса содержат в значительных концентрациях целый ряд вредных компонентов, что не позволяет осуществить их сброс на существующие установки биохимической очистки и в сеть городского водопроводно-канализационного хозяйства, а использование для подпитки отстойников УМТК “технической воды” (фенольной воды - по сути промстока основного производства) приводит к тому, что сброс загрязнённых вод на раскалённый кокс с последующим рассеиванием паргазовых продуктов в атмосфере является единственным в промышленном масштабе применяемым способом ухода от решения коксохимическими

предприятиями проблемы очистки промстоков.

К числу наиболее опасных загрязняющих веществ, ныне выбрасываемых коксохимическими производствами в атмосферу, относятся фенолы, роданид- и цианид- ионы, аммиак, сероводород. Кроме того, тушильные воды и парогазовые выбросы характеризуются повышенным содержанием хлоридов, сульфатов, нефтепродуктов и др.

Для обезвреживания таких загрязнённых вод широко применяются биохимические, химические и термические методы очистки. Особенности технологии мокрого тушения таковы, что термические методы очистки фактически реализуются при контакте фенольной тушильной воды с раскалённым коксом, при этом в первой половине процесса тушения до 60% вредных компонентов уничтожается термическим методом, а оставшаяся часть вредных веществ из "транзитной" тушильной воды требует дополнительной очистки.

Для очистки "транзитных" тушильных вод наибольшее распространение получили способы очистки окислением и адсорбцией на активированных углях. Окислительные процессы (в основном хлорирование, озонирование с использованием пиролизита, перекиси водорода и др.) обладают рядом существенных недостатков, среди которых основным является неполное окисление, которое приводит к образованию высокотоксичных соединений – хлорфенолов, диоксинов, являющихся веществами супертоксикантами, разрушающими иммунную систему человека.

С учётом этого, для условий КХП комбината "Криворожсталь" предприятием "Экопром" (г.Жёлтые Воды) [6] для очистки фенольных вод предложено использовать двухстадийный процесс, включающий на первой стадии реагентную обработку фенольных вод, а на второй стадии – адсорбционную очистку от фенолов, роданид- и цианид- ионов, углеводородных соединений и др.

Внедрение такого процесса реагентной очистки на шахтах одного из горнообогатительных комбинатов Украины дало возможность получить высокие и надёжные результаты. Процессы адсорбционной очистки широко используются и в мировой практике. Характеристики типичных установок представлены в таблице 2.

Угли являются хорошими адсорбентами, обеспечивают высокую степень очистки (>99,9%) при высокой ёмкости по фенолу (>20% массы угля), регенерируются путём обработки

органическими растворителями с получением товарного фенола или реактивируются путём сжигания адсорбционного фенола в печах [6].

Кроме активированных углей дешёвыми природными сорбентами могут выступать пропитанная парафинами деревянная стружка, пропитанные воском, перлитом, песком, вермикулитом кусочки пористых синтетических материалов, а также бентониты, циолиты, глаукониты и др. [7].

Для случая КХП комбината "Криворожсталь" имеется возможность использования для адсорбции фенолов отхода коксохимического производства – коксовой мелочи. При этом исключается необходимость использования сравнительно дорогого активированного угля и снижается себестоимость процессов очистки сточных вод. Предприятием "Экопром" проведены специальные эксперименты по адсорбции фенола на коксовой мелочи в интервале концентраций 0,01-10 мг/л [6]. В качестве адсорбента использовались коксовая мелочь класса 145 мм и активированный уголь БАУ в течение 24 часов, после чего фотометрическим путём определялась остаточная концентрация фенола в тушильной воде и по уравнению лабораторного баланса определялась концентрация фенола в адсорбентах. Изотермы адсорбции фенола на коксовой мелочи и активированном угле БАУ представлены на рис 2.

Как видно из представленных изотерм, эффективность использования коксовой мелочи для адсорбции фенола всего на 15-20% ниже ёмкости по фенолу активированных углей БАУ.

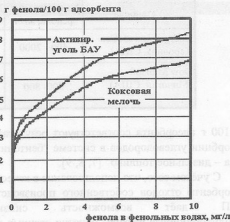


Рис 2. Изотермы адсорбции фенола на коксе и угле БАУ

Следует отметить, что изотермы адсорбции фенолов на коксовой мелочи в диапазоне до 10 г

Таблица 1

Содержание загрязняющих веществ в тушильной воде и парогазовых выбросах в (мг/л) в условиях КХП КГГМК "Криворожсталь" по результатам замеров на башне тушения №1 (март 2000г.) лабораториями биохимической установки (БХУ) и защиты окружающей среды (ЛЗОС)

Место отбора	Дата	Фенол	Сероводород	Роданид-ионы	Цианид-ионы	Лет. аммиак
Вода на пополнение отстойников башен тушения / данные лаборатории БХУ/	20.03	0,12	1,05	3,1	1,94	136
	21.03	0,13	0,6	0,26	1,52	119
	22.03	0,27	2,1	1,8	3,0	153
	23.03	0,4	0,4	0,3	0,9	102
	24.03	-	0,85	10,4	1,37	85
		0,29	1,00	3,17	1,55	119
Вода в лотках после тушения раскaldенного кокса/данные ЛЗОС/	20.03	0,24	7,15	9,40	0,064	66,8
	21.03	0,62	5,80	10,15	0,060	54,2
	22.03	0,70	4,80	8,46	0,044	84,0
	23.03	0,80	8,17	11,85	0,086	51,0
	24.03	0,61	5,1	10,2	0,089	52,0
Среднее значение		0,594	6,17	9,99	0,089	61,6
Вода оборотного цикла мокрого тушения кокса/отстойники башен тушения, данные ЛЗОС/	20.03	0,32	9,8	6,25	0,052	51
	21.03	0,54	6,4	7,43	0,042	34
	22.03	0,5	5,1	5,4	0,039	68
	23.03	0,57	10,2	8,49	0,061	34
	24.03	0,56	6,1	14,8	0,058	33
		0,50	7,52	8,47	0,056	43,9
Среднее значение		0,5	7,52	8,47	0,056	43,9
Парогазовая смесь после башен тушения, г/с	20.03	0,008	0,74	0,097	0,0007	0,69
	21.03	0,006	0,053	0,095	0,0008	0,509
	22.03	0,008	0,046	0,081	0,0004	0,806
	23.03	0,008	0,081	0,117	0,0009	0,505
	24.03	0,006	0,061	0,108	0,0009	0,520
Среднее значение		0,006	0,061	0,108	0,0007	0,606

Таблица 2

Характеристики типичных адсорбционных установок

Установка	Концентрация фенола, мг/л	Подача воды, м ³ /час	Объем активного угля, м ³	Характеристика установки
George PACIFIC (Сев Каролина, США)	400 - 2000	30	40	1. адсорбер. Н=4,5 м
Dow Midland (Мичиган, США)	300- 800	25	90	2. адсорбера с последов. включением.

на 100 г адсорбента соответствуют результатам адсорбции углеводородов в системе "бентонит – вода – дизельное топливо" [7, 8, 9].

С учётом того, что использование в качестве адсорбента отходов собственного производства КХП даёт возможность снизить эксплуатационные расходы очистки сточных вод до уровня 0,7 – 1 грн/м³ (что в 270 – 280 раз меньше, чем в случае технологий очистки, используемых для подобного состава фенольных вод в США) и при производительности

установки порядка 50 м³/час по фенольной воде для одной тушильной башни представляется возможным утверждать, что оснащение установок утилизации теплоты мокрого тушения оборудованными контактными теплообменниками на базе форсуночных камер, сорбционно-соосадительными технологиями очистки фенольных вод "ВОСК" в комплексе с установками обезвреживания вредных газообразных выбросов по технологии "Катокс" позволяет комплексно решить экологические и

энергетические проблемы действующей технологии мокрого тушения кокса.

Выводы

1. Действующая технология мокрого тушения кокса представляет опасность для окружающей среды и ведёт к значительным потерям тепловой энергии, что требует скорейшей её модернизации.
2. Модернизацию установок мокрого тушения кокса следует проводить путём дооборудования сушильных башен системой утилизации теплоты парогазовых выбросов и оборудованием по очистке фенольных вод и неконденсируемых газов.
3. Уровень современных технологий позволяет обеспечить утилизацию теплоты свыше 93,6% и обезвреживание до 99,5% вредных компонентов в газовых выбросах, а также очистку фенольных вод до уровня ПДК, допустимого к сбросу в городское канализационное хозяйство.
4. В связи с вышесказанным имеется возможность конвертировать действующую технологию мокрого тушения кокса в экологически безопасную и энергетически эффективную.

Литература

1. Михайленко А.А., Семёнов В.С. Утилизация тепла и снижение вредных выбросов при мокром тушении кокса//Экологические проблемы в энергетике: Сб. научн. трудов/ М.: ВНИПИЭнергопром, 1990. с 230-244.

2. Суртаев В.В. Система утилизации тепла и обезвреживания вредных выбросов при мокром тушении кокса//Разработка рудных родовищ: Сб. научн. трудов/Кривой Рог.: КТУ, 2002., №78., с.150-154.
3. Патент Украины №42199А МКИ С10В 39/04 "Пристрій для мокрого гасіння розжареного коксу». Авт. Суртаев В.В., Суртаев В.М./ Опубл. в Б.И. №9, 2001.
4. Технология охраны среды фирмы "Торпсе". Каталог – проспект технологий фирмы "Haldor Topse A/C" (Дания), 2000., 26 С.
5. Технология охраны окружающей среды фирмы "Лурги ГмБХ". Каталог – проспект технологий фирмы "Lurgi" (Германия), 1995, 7с.
6. Коряков В.Б., Письменный В.Б., Белан Н.Д. Информационная записка к проекту очистки транзитных вод мокрого тушения кокса и коксохимического производства комбината "Криворожсталь"// Отчёт: КДП "Экопром"/Жёлтые Воды, 2000, с.26.
7. Мальований М.С., Канюк О.В. Очистка вод от нефтяных загрязнений с использованием природных дисперсных сорбентов.//Рынок инсталляций, -2002, июнь-июль, с.51.
8. Girusov T.V., Bobylev S.N., Novoselov A.L., Cherpurnuk N. V. Ecology and Resources Economics. – М.: UNITY, 2000.
9. Пономарёва И. Б., Шаранина Л.Г. Сорбционный метод извлечения органических соединений из вод коксохимических производств//Химическая промышленность Украины. – 2002. - №1. – с.48-52.