

ПЕРЕРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ КОКСОВАНИЯ КАК СПОСОБ МИНИМИЗАЦИИ НЕГАТИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Регенерация разделяющего агента будет проводиться также путем ректификации при изменении давления с 760 мм рт. ст. до 20 мм рт. ст.

В ходе моделирования нами было выявлено, что азеотропная смесь капроновая кислота – нафталин при понижении давления обогащается капроновой кислотой (рисунок 1). При давлении 10 мм рт. ст. происходит инверсия, смесь становится зеотропной, и нафталин является низкокипящим компонентом. Исходя из этого, с целью минимизации расхода разделительного агента, было принято проводить разделение поглотительной фракции при давлении 20 мм рт.ст., т.е. смесь еще азеотропная и она максимально обогащена нафталином.

Нами была предложена технологическая схема получения улучшенного поглотительного масла. Основной разделительный элемент – ректификационная колонна периодического действия, на которой попеременно реализуются процессы отделения нафталина и регенерации азеотропного агента.

На первой стадии нафталин выделяется в виде азеотропной смеси с капроновой кислотой в дистиллят, а в кубе колонны

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси.-С-Пб.: Химия, 1971.- 848 с.
2. Гарбер Ю.Н., Караваев Н.М., Зыков Д.Д. // Украинский химический журнал, Т. 21, вып. 2, 1955. - С. 177-179.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ КОКСОВОЙ ПЫЛИ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ВИДЕ БРИКЕТОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

В.С. Солодов, А.В. Папин, Т.Г. Черкасова, В.И. Косинцев, А.И. Сечин, Е.А. Макаревич, А.В. Неведров, А.Ю. Игнатова

Научная работа посвящена разработке технологии переработки коксовой пыли, образующееся в больших количествах, на коксохимических предприятиях.

Ключевые слова: коксовая пыль, брикеты, технологические характеристики брикетов и гранул.

ВВЕДЕНИЕ

Коксовая пыль на коксохимических предприятиях получается в процессе любых технологических операций связанных с коксом (рассортировки валового кокса, сухого тушения кокса, перегрузках кокса и т.д.). Размер кусов 0-5 мм. Применение практически не находит из-за сложности с разгрузкой и транспортировкой, обычно возвращается в шихту коксования в количестве 1% к массе шихты (что уменьшает объем полезной загрузки угольной шихты) или перерабатывается «на месте» путем применения разных методов уплотнения и фасовки (очень редко, из-за отсутствия технологии, т.е. не предусмотрено проектом завода изначально) либо запаковывается в тару (мешки), но из-за тонкодисперсного состояния и высокой зольности мало пригодно к прямому использованию.

Объемы образования коксовой пыли весьма велики, в среднем на одном коксохимическом предприятии около 18000-20000 т/г.

Проблема утилизации коксовой пыли для коксохимиков является весьма актуальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цель работы заключается в разработке и обосновании научных и технологических основ процесса утилизации коксовой пыли в виде брикетов и гранул повышенной прочности.

Задачи исследований:

– выявить основные физико-химические закономерности процессов подготовки коксовой пыли для оптимизации технологии ее промышленного использования;

– оптимизировать технологию утилизации коксовой пыли и получить брикеты и гранулы с высокими показателями прочности и технологических свойств приемлемых для коксования;

– исследовать и обосновать физико-химические основы механизма формирования структуры брикетов и гранул из коксовой

пыли, улучшения их топливных характеристик, за счет применения новых связующих веществ.

В зависимости от зольности коксовая пыль разделяется на марки ПК-1, ПК-2 и ПК-3 таблице 1.

Таблица 1

Характеристика коксовой пыли

Наименование показателей	Нормы для марок			Методы испытаний
	ПК-1	ПК-2	ПК-3	
Зольность (A^d , % мас., не более)	13	17	23	ГОСТ 11022
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива (W_t^r , % мас.)	1-10	1-10	1-10	ГОСТ 27588

Марка ПК-1 встречается довольно редко, в основном на предприятиях коксовая пыль соответствует маркам ПК-2, а еще чаще ПК-3.

Исследования проводились с коксовой пылью средней зольности, технический анализ которой представлен в таблице 2.

Таблица 2.

Технический анализ исходной коксовой пыли

	W_a , % мас.	A^d , % мас.	V^{daf} , % мас.	S_t^d , % мас.	Q_b , ккал/кг
Коксовая пыль	4,8	6,62	3,29	0,4	9000

Как видно из данных исследуемая коксовая пыль соответствует марки ПК-2.

Исследовав мировой опыт в области переработки коксовой пыли можно сделать вывод, что большинство технологий связаны с уплотнением коксовой пыли разными методами, однако здесь важную роль играет экономическая составляющая эффективности процесса, зависящая от вида используемого связующего, его стоимости, энергопотребления процесса и других затрат. Из анализа методов утилизации и переработки, очевидно, что уплотнение является основной стадией технологии.

На сегодняшний день известны три способа уплотнения косо́вой пыли: агломерация, грануляция (окомкование) и брикетирование.

Агломерация - процесс получения кусков (агломерата) методом спекания мелкой руды и концентрата с топливом при высокой температуре горения.

Грануляция (окомкование-ока́тывание) - процесс получения окатышей (гранул), осно-

ванный на свойстве увлажненных тонко измельченных частиц образовывать окатыши большей или меньшей крупности и прочности, которым, скатыванием в специальных аппаратах придается заданный размер и форма.

Брикетирование - процесс получения кусков (брикетов) с добавкой и без добавки связующих веществ с последующим прессованием смеси в брикеты нужного размера и формы.

Целью уплотнения косо́вой пыли является не только получение заданного размера кусков, но и создание в структуре комплекса заданных физико-химических свойств, обеспечивающих качество топлива в зависимости от применения. Соответственно, существует зависимость технологических параметров процесса уплотнения с качественными характеристиками коксовой пыли.

Брикетирование и грануляция коксовой пыли (со связующими веществами или без них) – наиболее универсальный способ вовлечения ее в переработку, также в качестве связующего может быть привлечен целый ряд техногенных отходов, снижающих себестоимость процесса брикетирования.

Важной особенностью процесса брикетирования и грануляции является возможность изготовления брикетов (гранул) из композитных смесей, эффективных для основных типов промышленных агрегатов.

В рамках данной работы проводился ряд лабораторных исследований с различными видами связующих: отработанное машинное масло с эксгаустеров машинного зала коксохимических производств, карбамидом, полимерами, битумом, парафином.

Для разработанных брикетных составов были определены следующие основные характеристики: прочность при сжатии, зольность, выход летучих веществ, общее содержание серы, общее содержание водорода, водопоглощение, массовая доля влаги, высшая и низшая теплоты сгорания, прочность брикетов и др.

Значительную роль в процессе брикетирования играет подготовка шихты. Ситовый состав пыли и распределение зерен различной крупности в шихте должны соответствовать ее максимальной уплотняемости, при которой обеспечиваются наибольшая прочность контактов между зёрнами и высокая прочность брикетов при минимальном расходе связующего на брикетирование.

Фракционный состав коксовой пыли представлен в таблице 3.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ КОКСОВОЙ ПЫЛИ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ВИДЕ БРИКЕТОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Таблица 3

Фракционный состав коксовой пыли

Класс крупности	Масса, г	% мас.
>1,0	0.2553	0.25
0,8-1,0	0.2257	0.22
0,315-0,8	10.2391	9.94
0,190-0,8	48.2220	46.82
0,09-0,190	9.4955	9.22
≤0,09	34.5625	33.56
итого	103	100

Основными классами крупности частиц являются: 0,190-0,8 и класс менее 0,09 мм. Эти данные показывают, что коксовая пыль тонкодисперсна.

По количеству зольности коксовая пыль относится к среднезольным угольным отходам, что препятствует ее возвращению в шихту коксования и прямому сжиганию. Поэтому, первоначальным этапом ее подготовки является обогащение. Так как, коксовая пыль тонкодисперсна (<1 мм), то оптимальный метод ее обогащения - масляная агломерация.

В результате турбулизации пульпы (смеси воды, коксовой пыли и реагента) происходит селективное образование коксомасляных агрегатов, которые уплотняются, структурно преобразуясь в прочные гранулы сферической формы при этом топливо избавляется от балласта – минеральных примесей [1,2].

К основным достоинствам процесса масляной агломерации можно отнести высокую селективность при разделении частиц менее 100 мкм (коим и является коксовая пыль), широкий диапазон зольности обогащаемого угля, возможность вести процесс при плотности пульпы до 600 г/л, дополнительное обезвоживание концентрата вытеснением воды маслом при образовании углемасляных гранул. Все это позволяет считать масляную агломерацию весьма перспективной при обогащении топлив тонких классов.

Принципиальная схема установки представлена на схеме (рисунок 1).

Принципиальная схема установки обогащения углей методом масляной агломерации представляла собой ёмкость квадратного сечения 2, в которую наливалась вода объемом 850 мл, загружался уголь массой 200 г. В течение 1–2 мин. происходило интенсивное смешивание угля и воды при помощи стандартной мешалки турбинного типа 3, соединенной с двигателем 4. Во избежание обра-

зования «воронки», снижающей интенсивность перемешивания, в ёмкости были установлены специальные преградители 5. Затем добавляли отработанное машинное масло в количестве 30 мл и перемешивали еще в течение 5–8 мин. Регулирование интенсивности процесса перемешивания осуществлялось при помощи пульта управления 1.

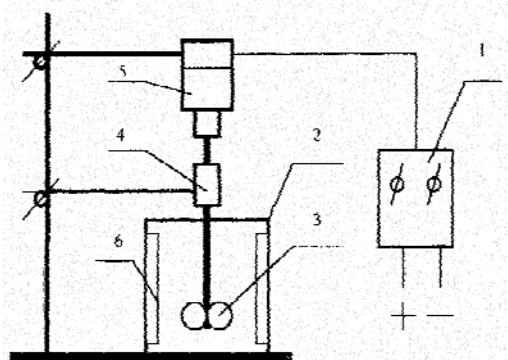


Рисунок 1. Принципиальная схема установки для обогащения коксовой пыли: 1- пульт управления; 2- емкость; 3- мешалка; 4- опорный фиксатор; 5- преградитель; 6- двигатель.

Важнейшим вопросом является выбор связующего реагента, во многом определяющего себестоимость процесса. В качестве связующего возможно использование топочного мазута, термогазойля, химических продуктов улавливания коксохимического производства (поглотительное и антраценовое масла, полимеры бензолного отделения, кислая смолка), дизельное топливо, машинные масла и т.д. [3].

С целью определения наиболее эффективного реагента были проведены предварительные эксперименты обогащения угольных шламов отработанным эксгаустерным маслом, топочным мазутом, газойлем. Экспериментальные данные представлены в таблице в таблице 4.

Таблица 4

Обогащение коксовой пыли различными реагентами

Название реагента	A ^d , %	W ^a , %	V ^{daf} , %	Q _s ^r , ккал/кг
Отработанное эксгаустерное масло	5,5-6,0	8,5-10,5	1,25-2,0	9250-9300
Топочный мазут	6,0-7,5	10,7-14,5	1,5-2,4	9000-9100
Газойль	7,5-8,5	12,2-16,0	1,6-2,8	8900-9050

Из данных таблицы видно, что наиболее приемлемым реагентом из использованных (по показаниям содержания зольности и теплоты сгорания) является отработанное машинное масло с эксгаустеров коксохимических производств, которое по факту является отходом. Повышение теплот сгорания объясняется тем, что реагент, присутствующий в угольном концентрате способствует повышению значений его теплоты сгорания.

Из данных приведенных в таблице видно: зольность полученных концентратов не превышает 10 мас.%, что говорит о приемлемости полученных концентратов для технологии коксования и энергетики; высокий выход продукта (до 84% мас.) и более низкая зольность концентратов обусловлены полной разделением органической и минеральной частей угольных шламов в процессе обогащения масляной агломерации.

Расход связующего был определен потребностью для формирования агломерированного концентрата с минимально возможной зольностью и зависел от зольности исходной коксовой пыли.

Согласно математической зависимости, рассчитанной доктором А.Т. Елишевичем и его учениками, вовлечение более 10 % связующего реагента в систему является не оправданным. Проведенные эксперименты подтвердили эту зависимость.

Актуально было проследить возможность получения концентрата с выше упомянутыми свойствами с использованием меньшего количества связующего вещества, что повлечет его экономию и, соответственно, повысит рентабельность технологии. Поэтому были проделаны эксперименты с использованием изначальной активации реагента, путем его интенсивного перемешивания с «разрывом воронки» в течение 10 мин. Далее машинное масло подавалось на проведение процесса. По окончании эксперимента был получен углемасляный концентрат с заданными свойствами при использовании уже менее 10 % масла к массе исходной коксовой пыли, что является экономически оправданным. В процессе эксперимента была установлена зависимость снижения времени проведения процесса агломерирования, так при опытах без активации реагента оно составляло около 20 мин., после активации 12 мин., что очевидно говорит о сохранении в системе механической энергии при изначальной активации масла.

На основе данных выполненных исследований, можно сформулировать следующее:

- применение процесса масляной агломерации позволяет получать концентраты из коксовой пыли с низким содержанием зольности, приемлемые для технологии коксования и прямого сжигания.

Хвосты обогащения исследовались на возможность применения в качестве балластной примеси в дорожном строительстве. Было установлено, что наличие в асфальте отходов (15% мас.) не ухудшает его свойств.

Далее, с целью улучшения качества полученных концентратов, из них были приготовлены брикеты и гранулы заданного размера и прочности.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Согласно ГОСТам и ТУ топливные брикеты должны обладать следующими технологическими характеристиками:

Методы физических испытаний:

- испытание сжатием, 3-5 кг/см (нагрузка на брикет в нижнем слое в доменной печи);
- испытание на истирание (содержание кусков >25 мм должно быть более 80% мас.);
- испытание сбрасыванием (содержание кусков >25 мм должно быть более 80% мас.);

Более того, брикеты должны иметь низкую зольность до 10% мас., и высокую теплоту сгорания в среднем 9000 ккал/кг.

Достижение таких параметров обусловлено существующими технологиями переработки брикетов с учетом особенностей технических конструкций промышленных агрегатов.

Прессование концентратов осуществлялось в штемпельном прессе в специально изготовленной пресс-форме.

Давление прессования составляло от 10-15 атм. Брикетирование осуществлялось как чистого концентрата (уже содержит машинное масло – связующее, в количестве приемлемом для брикетирования более 5 % мас.), так и с добавлением связующих веществ в количестве 6-8% к массе исходного концентрата. В качестве связующего еще использовались: карбамид, вторичные полимеры, битум, парафин.

Выбор данных реагентов обусловлен их доступностью и невысокой стоимостью. Карбамид легко доступен в следствии больших его производств и низкой стоимости. Вторичные полимеры (пластиковая тара и др.) являются бытовыми отходами, скапливающимися на мусороперерабатывающих предприятиях

(в Кузбассе 2 крупных предприятия большой мощности (полигон в г. Новокузнецке и пере-

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ КОКСОВОЙ ПЫЛИ КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В ВИДЕ БРИКЕТОВ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

работывающий завод в г. Кемерово), более 100 тыс.тон/год производительностью. Битумы и парафины, также легко доступны, но имеет более высокую стоимость перед карбамидом. Опыт применения битумов и парафинов в брикетировании уже известен, и в моих экспериментах эти связующие применялись как эталонные.

Таблица 5

Технические характеристики полученных брикетов

Наименование брикета	Физические испытания			Топливные характеристики		
	сжатие, кг/см ²	истирание, % содержание кусков размером >25 мм	сбра сывание % содержание кусков размером >25 мм	A ^d , % мас.	Qв, кка л/кг	S ^d , % мас.
Прессованный концентрат	10-14	74	84	5,5	9250	0,05
Связующие карбамид	18-20	90	96	5,4	9600	0,05
Связующие вторполимеры	50-60	99	99	6,4	8900	1,0-1,5
Связующие битум	13-15	85	90	6,2	9400	0,3
Связующие парафин	14-16	88	94	5,8	9100	0,8

Карбамид, вторполимеры, битум и парафин перед введением в концентрат разогревались до температуры: до 100 °С – карбамид, битум и парафин, более 200 – вторполимеры. Связующие добавлялись в количестве 1-2% от массы концентрата. Прессование проходило ступенчато: сначала нагрузка составляла 5 атм, с выдержкой 3 мин. и далее до 15 атм. С выдержкой при максимальной нагрузке 5 мин. Ступенчатая нагрузка применялась исходя из опыта брикетирования описанного в мировой литературе. При этом достигается оптимальное взаимодействие компонентов в смеси, с образованием структуры брикета.

Предлагается следующий механизм образования прочного брикета из концентрата коксовой пыли, полученный методом масляной агломерации, соответствующий теории брикетирования. Гранулы концентрата обмаслены, что приводит к их скольжению по поверхности друг друга при начале процесса прессования. Частицы занимают более удобное положение и плотно упаковываются под действием нагрузки, пустоты между поверхностями занимает связующие. Далее, с увеличением нагрузки происходит проникновение частиц в друг друга при этом масло и связующие также проникают вовнутрь разлома частиц, происходит склеивание внутри. Динамическая нагрузка позволяет равномерно структурировать брикет, этот эффект показалось сравнение с брикетированием в статических условиях, где при одинаковой конечной нагрузке 15 тонн на кв. см прочность брикетов из одинаковых смесей была разная.

Технические характеристики полученных брикетов представлены в таблице 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных данных видно, что брикеты из чистого концентрата по большинству характеристик имеют хорошие показатели, однако испытание на истирание показало их неустойчивость к этому воздействию, что ограничивает транспортировку на дальние расстояния. Брикеты изготовленные с помощью вторполимеров имели наибольшую прочность, однако наличие во вторполимерах серы, значительно увеличило этот показатель в брикетах и при их использовании может наносить вред экологии. наилучшими характеристиками обладают брикеты с использованием карбамида в качестве связующего. Эти брикеты имели наилучшие характеристики и со-

ответственно применимы в любой технологии использования брикетов.

На основе данных выполненных исследований, можно сформулировать следующее:

- брикеты приготовленные из концентрата коксовой пыли со связующим – карбамидом являются топливом с низким содержанием зольности и сернистости и приемлемы для технологии коксования и прямого сжигания.

Данная научная работа выполнена при поддержке гранта Губернатора Кемеровской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клейн М.С., Байченко А.А., Почевалова Е.В. // Вестн. КузГТУ. -1999. – № 6. – С. 59 – 62.
2. Клейн М.С., Байченко А.А., Почевалова Е.В. // Горный инф.-аналит. бюллетень. – 2002. – № 4. – С. 237 – 239.
3. Бабенко С.А., Семакина О.К., Миронов В.М., Чернов А.Е. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах // Изд-во Института оптики и атмосферы СО РАН, – Томск, – 2003. – С – 345.

ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ И ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Н.Г. Андреева

Статья посвящена актуальным вопросам, связанным со снижением негативного воздействия отходов энергетики на компоненты окружающей среды. Рассмотрены возможные пути использования золы и шлаков в строительстве, способы отведения и складирования в виде гранулятов с целью снижения пыления.

Ключевые слова: ТЭЦ, угли, зола, шлаки, окружающая среда, воздействие, пыление, гранулирование.

Важной проблемой при работе топливно-энергетического комплекса является снижение отрицательного воздействия предприятий на окружающую среду, разработка ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий [1-4].

Например, при работе Барнаульской ТЭЦ-3 (БТЭЦ-3) происходит выброс в атмосферу большого количества твердых частиц [5]. Территория БТЭЦ-3 расположена с наветренной стороны относительно города, от выбросов страдает не только окружающая природная среда, но и непосредственно жители города. Поэтому проблема сокращения выбросов золы в атмосферу является крайне актуальной.

Количество золошлаковых отходов от наиболее типовой ТЭЦ электрической мощностью 1295/1540 МВт и тепловой мощностью 3500 Гкал/ч составляет порядка 1,6...1,7 млн. т. в год [6]. БТЭЦ-3 использует Канско-Ачинский уголь, главный плюс которого – малая зольность, поэтому количество шлака и золы на ней составляет 120 тыс.т в год. Удаление золы и шлака производится на золоотвал транспортированием в виде водяной пульпы.

Золошлакоотвал БТЭЦ-3 расположен в районе р. Обь и находится в эксплуатации с

1982 г. Проектная площадь зеркала золошлакоотвала более 100 га, ёмкость – более 3 млн.м³. Хотя золоотвал обеспечен инженерной защитой от фильтрации осветлённой воды в пойму реки, воздействие на состояние водного бассейна проявляется в виде загрязнения поверхностных вод р. Обь вредными веществами, содержащимися в составе сбрасываемых из золоотвала отстойных вод.

Гидравлическое удаление высококальциевых золошлаков Канско-Ачинских углей весьма проблематично в связи с интенсивным обрастанием оборудования и трубопроводов минеральными отложениями, низкой экономичностью систем ГЗУ с обратным водоснабжением, отсутствием вблизи действующих ТЭЦ свободных площадей бросовых земель, пригодных для организации золоотвалов, загрязнением грунтовых вод щелочными высокоминерализованными фильтрационными водами отвалов и т.п. [7,8].

Комплексное исследование химического и фазового состава, физико-механических характеристик и гидравлической (химической) активности золы и шлака Барнаульской ТЭЦ-3 показало, что одно из наиболее эффективных направлений их использования является производство неавтоклавных золобетонных и золошлакосиликатных строительных мате-