

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2009 Борисенко А.Л., к.т.н., Авилова Н.И.,
Близнюкова М.И., Малахова Т.Я. (УХИН)

Представлено исследование состава и физико-химических свойств отходов потребления и услуг коксохимического производства, которое является начальным этапом комплекса работ по расчету классов опасности отходов с целью определения направлений обращения с ними.

Research of composition and physicochemical properties of consumption and services wastes from coke production is presented. The research is the initial stage of work package on settlement of waste danger classes for the determination of handling directions.

Ключевые слова: нетехнологические отходы производственного потребления и от оказания услуг, коксохимическое производство, состав, физико-химические свойства, направления обращения с отходами.

Обращение с промышленными отходами в Украине регламентируется государственными санитарными правилами и нормами ДСанПиН 2.2.7.029-99. «Гигиенические требования по обращению с промышленными отходами и определение их класса опасности для здоровья населения». С целью определения направлений обращения с отходами коксохимических предприятий (производств), отвечающих современным требованиям, УХИН совместно с Институтом энгигиены и токсикологии им. Л.И.Медведя (Киев) выполнил комплекс работ по исследованию состава, физико-химических и токсикологического-гигиенических свойств отходов, а также определению их классов опасности.

По результатам работ составлен и введен в действие «Перечень отходов коксохимического производства и их классификация», согласованный и утвержденный в порядке, установленном Минздравом Украины, взамен отмененному «Временному классификатору токсичных промышленных отходов», утвержденному МЗ СССР 13.05.87. № 4286-87. Этот «Перечень» включает также отходы, которые на отдельных предприятиях могут переходить в категорию попутных продуктов, и устанавливает направления обращения с отходами согласно ДСанПиН 2.2.7.029-99 в зависимости от класса опасности и токсичности.

В данной статье рассматриваются результаты начального этапа исследования состава и физико-химических свойств так называемых нетехнологических отходов производственного потребления и от оказания услуг. Они образуются на коксохимических предприятиях помимо отходов основного производства и используются для получения товарной продукции или утилизируются в едином технологическом цикле коксохимического производства. Источники образования нетехнологических отходов находятся в различных цехах и участках, разнообразны по своему составу и физико-химическим свойствам.

Анализ проб одноименных отходов всех коксохимических предприятий Украины показал идентичность их компонентного состава. Различие заключается только в массовом соотношении отдельных компонентов. Ниже приведены граничные или усредненные данные составов отдельных отходов.

Довольно большую группу представляют отходы, полученные в результате очистки различного оборудования, коммуникаций, емкостей, хранилищ, цистерн из-под коксохимических и химических продуктов.

Например, в результате периодической очистки первичных газовых холодильников и холодильников закрытого цикла конечного охлаждения коксового газа образуются остатки, содержащие минеральные вещества следующего массового состава, % (на сухую массу):

карбонаты кальция и магния	95-97
оксиды железа	1-2
диоксид кремния	2-3.

Остатки очистки бассейнов градирен также состоят, в основном, из нетоксичных минеральных соединений, однако могут включать до 3,5 % занесенной из окружающей среды угольной и коксовой пыли, смолистых веществ.

При хранении сконденсированной при первичном охлаждении коксового газа аммиачной воды в ней отстаивается каменноугольная смола. В результате очистки сборников и емкостей аммиачной воды выделяются остатки, содержащие смолистые вещества. Аналогичный отход образуется при периодической чистке емкостного

оборудования биохимустановки (отстойников, флотаторов, усреднителей и др.), хранилищ каменноугольной смолы, а также аммиачных колонн тарельчатого типа по переработке избыточной надсыпной воды.

В зависимости от технологического режима работы аппарата, из которого извлечены остатки, отход представляет собой шламообразную смолистую массу или черный твердый сухой продукт. Отход содержит до 85 % (по массе) каменноугольной смолы и ее компонентов и имеет примеси различных посторонних включений (угольной и коксовой пыли), а также минеральных веществ (диоксида кремния, продуктов коррозии металла и др.).

Основным направлением использования этих отходов является подача в угольную шихту для коксования.

Прохождение коксового газа по газопроводу сопровождается выделением содержащихся в газе нафталина, смоляного тумана и воды [1], что требует периодической очистки газопровода. Отложений нафталина чистят также резервуары градирни, холодильники-конденсаторы.

Ниже представлен усредненный состав остатков очистки оборудования, содержащих нафталин, % (по массе):

нафталин	80,9
смола каменноугольная	2,1
углерод	8,0
Fe ₂ O ₃	0,9
SiO ₂ (песок)	0,8
Вода	7,3

Отход используется как сырье для получения технического нафталина или подается в угольную шихту на коксование.

При очистке электрофильтров, предназначенных для улавливания серного ангидрида из контактных газов при производстве серной кислоты методом мокрого катализа, а также сернокислотных хранилищ образуются отходы, содержащие серную кислоту и продукты коррозии аппаратуры (в основном, сульфат железа). В большинстве случаев эти остатки нейтрализуют известняком, тем самым снижая степень опасности отходов. Отход подлежит захоронению на полигонах промотходов.

В связи с тем, что в отходе содержится довольно высокое количество сульфата железа, целесообразно исследовать его как флотирующую добавку к производственным стокам, поступающим на биохимочистку.

При эксплуатации биохимической установки по очистке сточных вод в результате периодической чистки аэротенков образуется отход в виде илового осадка. Ниже представлен его усредненный состав, % (по массе):

вода	54,0
смола каменноугольная	2,7
уголь	0,35
кокс	0,15

Fe ₂ O ₃	0,4
SiO ₂	2,6
ил активный (сгустки микроорганизмов)	37,8
водорастворимые вещества	
(хлориды, сульфаты, роданиды, соли аммония)	2,0

Основным направлением утилизации отхода является подача его в угольную шихту для коксования.

Кроме того, в цехах периодически осуществляется пропарка, а затем механическая очистка цистерн, емкостей, хранилищ химических продуктов коксования [2]. С конденсатом пара удаляется основная масса органических веществ (компонентов каменноугольной смолы, сырого бензола и др.); продукты коррозии металла, песок и пр. удаляются механически. Отход подается в угольную шихту, идущую на коксование.

Система сбора и отведения сточных вод также является источником отходов. Так, при чистке бассейнов ливневой канализации, через которую осуществляется сбор и вывод вод с территории цехов, образуется шламоподобный отход следующего состава, % (по массе):

вода	39,8
смола каменноугольная	2,0
нефтепродукты	0,2
уголь	4,9
кокс	1,6
грунт	34,2
SiO ₂ (песок)	17,3

Отход подлежит захоронению на полигонах промышленных или бытовых отходов.

На коксохимических предприятиях имеются специальные структурные подразделения, которые осуществляют химическую очистку спецодежды, используемой работниками в различных цехах. Так, например, на ОАО «Алчевскокс» функционирует машина для химчистки одежды КХ-014. В качестве растворителя используется тетрахлорэтилен, относящийся к умеренно опасным веществам [3]. Растворитель циркулирует в замкнутом цикле. Периодически производится регенерация отработанного растворителя путем дистillationи. При этом в сборнике испарителя установки накапливается грязь, которая является отходом данного процесса.

В зависимости от характера загрязнения рабочей одежды образуется два вида отхода, содержащие вещества либо неорганического происхождения, либо минерально-масляные и смолистые с примесью угольной и коксовой пыли. Из 1 кг обработанной спецодежды образуется 0,1-0,15 кг отхода. Суммарный состав отхода можно выразить следующим образом, % (по массе):

каменноугольная смола	48
нефтесмасла	2
песок, грунт	22
коксовая и угольная пыль	23
тетрахлорэтилен	5

Отход после каждого цикла регенерации растворителя вычищается из сборника и направляется на установку утилизации каменноугольных фусов.

К другой группе отходов коксохимпредприятий относятся отходы производственного потребления. Ниже представлены типичные отходы потребления цехов основного производства.

Отработанные оgneупорные материалы и изделия (лом и бой оgneупоров) образуются при ремонте гаражей размораживания, коксовых и пекококсовых печей, их дверей, при демонтаже батарей, а также в цехах вакуум-карбонатной и моноэтаноламинной сероочистки в отделении мокрого катализа при ремонте или демонтаже печей для сжигания сероводорода, котла-утилизатора, контактного аппарата, в смолоперерабатывающем цехе при ремонте, демонтаже трубчатых печей. Часть оgneупорного лома имеет отложения в виде углерода (графита) и смолистых веществ. Количество отложений составляет до 5-6 % от массы кирпича.

Отработанные кислотоупорные футеровка и кирпич образуются в цехах улавливания, ректификации сырого бензола, цехах сероочистки при ремонте или демонтаже оборудования. Частично на поверхности отработанной футеровки также имеются отложения (до 1 % от массы футеровки) в виде солей маточного раствора сульфата аммония и смолистых веществ.

Эти отходы являются малоопасными. Используются для внутризаводских нужд при планировании стройплощадок, отсыпке дорог, в производстве бетонных смесей, при ремонте бетонных площадок под аппаратами, в качестве изолирующего материала для полигонов твердых бытовых и промышленных отходов.

В ряде технологических процессов таких, как получение серной кислоты методом мокрого катализа, фталевого ангидрида, гидроочистки сырого бензола, катализитического дожига отходящих газов используются катализаторы [1]. По прошествии определенного срока работы катализаторы должны заменяться свежими, что приводит к образованию отхода – отработанных катализаторов.

Основными компонентами отработанного ванадиевого катализатора процесса получения серной кислоты являются, % (по массе):

пятиокись ванадия	до 5
диоксид кремния	до 62
оксиды алюминия, железа	до 24
зольность,	87
кислотность (в пересчете на серную кислоту),	до 0,2

Данный отход является исходным сырьем для выделения (регенерации) пятиокиси ванадия, используется в процессе микролегирования стали, а также в качестве добавки к угольной шихте для коксования.

При замене деревянной хордовой насадки в обесфеноливающих, бензольных, серных скрубберах, градирнях образуется отход – отработанная деревянная хордовая насадка. При использовании в аппаратах керамической насадки в результате ее полной или

частичной замены также образуется отход – отработанная керамическая насадка. В зависимости от того, из каких аппаратов была извлечена насадка, она может иметь некоторое количество (до 32 % от массы насадки) химических загрязнений различной степени токсичности (полимеры, поглотительное масло, соли). Поэтому загрязненную насадку целесообразно предварительно промыть (пропарить) от отложений, что обеспечит безопасное осуществление операций по дальнейшему обращению с ней. Загрязненная керамическая насадка подлежит удалению в специально оборудованные шламонакопители или захоронению на полигонах промотходов. При модернизации коксохимического производства предусматривается исключение деревянной насадки в аппаратах, что приведет к устранению соответствующего отхода в недалеком будущем.

На некоторых заводах осуществляется сжигание в специализированных печах загрязненных деревянных отходов, в том числе и отработанной хордовой насадки, а также шпал, барабанов из-под оксида мышьяка, упаковки, тары и др. Отходом при этом является остаток от сжигания, представляющий собой обуглившуюся древесину с примесью карбоната натрия, оксида железа и др. Массовая доля мышьяка не превышает 0,002 %. Отход подается в угольную шихту, идущую на коксование.

При замене испорченных теплоизоляционных материалов, применяемых для теплоизолирования коммуникаций, установок, аппаратов, хранилищ, теплообменников и др., образуется отход, представляющий собой остатки минеральной ваты, стеклоткани, руберона, которые нельзя использовать повторно.

При эксплуатации оборудования основных производственных цехов коксохимических предприятий используется довольно широкий ассортимент асбестодержащих материалов и изделий, периодическая замена которых приводит к образованию отходов, представляющих собой асбест листовой, асбестовый шнур, картон, испорченные или загрязненные паронитовые прокладки, отработанную сальниковую набивку.

Вышеуказанные отходы вывозятся на полигоны твердых промышленных или бытовых отходов.

Также довольно разнообразную группу представляют собой отходы – испорченные, загрязненные, резиновые материалы, их остатки, которые не могут быть использованы по назначению: отработанные резинотканевые ленты, отработанные резиновые шланги, остатки резины, отработанные резиновые прокладки.

Отходы резины служат вторичным сырьем для получения материалов строительного и технического назначения (резиновой крошки, шифера и др. изделий), регенерата, в качестве добавки в дорожные покрытия.

В химических цехах коксохимпредприятий возможны разливы химических продуктов, которые засыпаются впитывающим материалом таким, как

угольная шихта, песок или древесные опилки. При этом образуются отходы от уборки территории: угольная шихта, песок или древесные опилки, загрязненные химпродуктами. Масса отходов может превышать массу использованного материала на 28-32 % за счет впитавшихся химпродуктов (смолистых веществ, нефтепродуктов, серной кислоты и пр.).

Описанные результаты исследований химического состава нетехнологических отходов коксохимического производства использованы Институтом экогигиены и токсикологии им. Л.И. Медведя при расчетах классов опасности согласно ДСанПиН 2.2.7.029-99 и в разработке «Перечня отходов коксохимического производства и их классификации».

Библиографический список

1. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – Харьков: Металлургиздат, 1962. – 462 с.
2. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков: Гипрококс, 2001. – 309 с.
3. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т. 2. Органические вещества. – Л.: Химия, 1976. – 624 с.

Рукопись поступила в редакцию 27.10.2008