

УДК 662.74:504.06

**К ВОПРОСУ УТИЛИЗАЦИИ И ПРИМЕНЕНИЯ
ТВЕРДЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Коновалова Х.А., студент гр. МТ-14, III курс,

Пономарев Н.С., студент гр. МТ-14, III курс

Научный руководитель: Полях О.А., к.т.н., доцент, доцент
кафедры металлургии цветных металлов и химической технологии

ФГБОУ ВО

«Сибирский государственный индустриальный университет»,
г. Новокузнецк**Введение**

Ужесточение экологических требований к процессам производства коксохимических продуктов диктует необходимость поисков решений по утилизации и применению техногенных отходов. [1-8] Кроме этого, одной из актуальных проблем коксохимической промышленности является расширение сырьевой базы коксования путем привлечения в шихту для коксования угля низкого качества взамен дефицитного.

Целью настоящей работы является анализ существующей практики утилизации и возможных областей применения отходов коксохимического производства (КХП).

1 Смолистые отходы

Фусы – тяжелые остатки каменноугольной смолы, содержащие 40–50 % угольной и коксовой пыли, выносимой газом из коксовых печей.[1]

Фусы используют в качестве топлива или в составе шихты для коксования и газификации. Их смешивают и окомковывают с основными компонентами и горючими отходами. На многих заводах из-за отсутствия оборудования значительная масса фусов не используется и направляется в накопители.

Вторая область применения фусов – строительная индустрия. На основе фусов изготавливаются материалы для защитных покрытий бетонных, железобетонных и металлических изделий. Такие составы получают при растворении фусов в уайт-спирте и других растворителях с добавлением поливинилхлоридной смолы и последующим отстаиванием. Покрытия обладают устойчивой гидрофобностью, высокой прочностью и водостойкостью.

Кислая смола – остатки конденсации легкой смолы из коксового газа и продукты полимеризации непредельных соединений, присутствующих в коксовом газе, под действием серной кислоты в процессе очистки газа от аммиака.

Кислую смолку добавляют к шихте при коксовании и используют при производстве битумов разных марок, для получения диоксида серы с последующей переработкой его в серную кислоту. [2]

Смолку также используют как добавки к цементному клинкеру для интенсификации помола и активизации твердения цемента, как добавку к шихте при производстве керамзита. После нейтрализации ее можно использовать для производства дорожных дегтей. Возможно использование кислой смолки вместо столярного клея.

Таким образом, смолистые отходы КХП находят применение в строительной индустрии и могут быть возвращены в основной цикл в составе шихт для коксования.

2 Коксовая пыль

Коксовая пыль улавливается с установок сухого тушения кокса (УСТК), при продувке инертными газами с температурой 180–200°C разгруженного кокса, а так же с установок беспылевой выдачи кокса с коксовых батарей. Применения практически не находит из-за сложности разгрузки и транспортировки, поэтому обычно возвращается в шихту коксования в количестве 1 % к массе шихты или перерабатывается с использованием разных методов уплотнения и фасовки, запаковывается в тару (мешки). В целом, из-за тонкодисперсного состояния и высокой зольности коксовая пыль мало пригодна к прямому использованию. [9, 10]

Объемы образования коксовой пыли весьма велики, в среднем на одном коксохимическом предприятии в год образуется около 18–20 тысяч тонн коксовой пыли. Долгое время они накапливались в хранилищах (которые уже заполнены) или добавлялись в шихту без предварительной технологической подготовки. Другие способы уничтожения отходов (захоронение, сжигание, биоразложение) так же являются недостаточно эффективными. Кроме того, значительно изменилась сырьевая база коксования и замена коксующихся марок угля на слабоспекающие марки требует изменений в технологии подготовки шихты.

Современная угольная сырьевая база очень непостоянная по марочному составу и технологическим свойствам, уголь неравномерно поставляется на заводы, а шихта для коксования является многокомпонентной. Для расширения сырьевой базы коксования используют разные методы подготовки угольной шихты для коксования, в частности – уплотнение угольной загрузки с добавлением жидких отходов коксохимического производства. [9, 10]

Предлагается [11, 12] использовать отходы коксохимического производства в качестве связующего вещества при частичном брикетировании угольной шихты для коксования, что позволит увеличить количество слабоспекающихся марок угля при коксовании и утилизировать жидкоподвижные отходы производства. Увеличение плотности шихты при этом составляет 800–870 кг/м³, что приводит к повышению прочности кокса.

Брикетирование коксовой пыли, включающее смешивание измельченного твердого топлива со связующим компонентом, рассмотрено рядом авто-

ров [11, 12]. В качестве измельченного твердого топлива используют обогащенную коксовую пыль, а в качестве связующего компонента используют разогретый карбамид. Возможно использование в качестве добавок (после нейтрализации) к шихте для коксования (газификации) гудронов, образующихся в качестве отхода при взаимодействии смолистых продуктов коксового газа с серной кислотой в процессе получения сульфата аммония.

Таким образом, коксовую пыль совместно с другими отходами производства можно использовать в шихте для коксования угля.

Использование в качестве сырья высокодисперсных материалов техногенного происхождения, не представляющих ценности и имеющих большие объемы накоплений, является относительно новым, перспективным и отвечающим требованиям ресурсосбережения направлением в электротермических процессах, в частности, технологии карбида кремния. [13, 14]

Согласно существующим термодинамическим представлениям, процесс карботермического восстановления кремнезёма протекает с активным участием газообразных оксидов кремния. Размерный эффект, возникающий в однокомпонентной системе "газ - дисперсная кристаллическая фаза", заключается в изменении давления насыщенного пара над поверхностью кристаллических частиц в зависимости от степени дисперсности твердой фазы. Предполагается возможность повышения скорости взаимодействия за счет увеличения поверхности испарения SiO_2 и применения углеродистого восстановителя с высокой адсорбционной способностью и развитой поверхностью [15]. В качестве такого восстановителя и может быть предложена коксовая пыль.

Для реализации электротермического процесса на основе микрокремнезёма и коксовой пыли разработана технология печного синтеза высокодисперсного карбида кремния, позволяющая получать продукт с удельной поверхностью 3000–4000 м²/кг и содержанием карбида 90–92 % масс. (таблица) [13,14,16]. Полученный таким способом высокодисперсный карбид кремния может быть использован в металлургии, в производстве огнеупоров и керамики.

Таким образом, коксовая пыль совместно с другими отходами КХП может достаточно успешно применяться в составе шихт для коксования и в некоторых электротермических процессах, в частности, для производства микропорошка карбида кремния.

Таблица – Условия получения и основные характеристики карбида кремния

Условия получения и характеристики карбида кремния	Технология печного синтеза
Оборудование	электропечь сопротивления
Сырьевые материалы	
кремнезёмсодержащие:	микрокремнезём производства кремния и ферросилиция
углеродсодержащие:	коксовая пыль (82,69 % масс. С); сажа

Условия получения и характеристики карбида кремния	Технология печного синтеза
Температура процесса, К	1843 – 1943
Продолжительность процесса	40-20 мин.
Фазовый состав	α -SiC, муллит, силикат
Химический состав, % масс.	карбид 89,77-92,02
Сопутствующие примеси, % масс.	- кремний 1,06-1,32 - оксид 1,61-3,06 - углерод следы
Удельная поверхность, м ² /кг	3000-4000
Средний размер частиц, нм	200-900
Форма частиц	неправильная, осколочная

Выводы

Приведена обзорная информация по отходам коксохимического производства, представленная в современных литературных источниках. Установлено, что одной из актуальных экологических задач представляется необходимость решения комплекса задач по утилизации отходов. Выявлены возможные пути применения отходов КХП, в том числе в качестве шихтовых материалов электротермических процессов (производство карбида кремния).

Список литературы:

- 1 Фусы, переработка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ru-ecology.info/term/43173>
- 2 **Экология** города. Отходы коксохимического производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://portaleco.ru/>
- 3 Управление отходами – основа восстановления экологического равновесия в Кузбассе: Сб. докладов. Второй международной научно-практической конференции / Под ред. Е.П. Волынкиной: СибГИУ. – Новокузнецк, 2008. – 313 с., ил.
- 4 © FindPatent.ru - патентный поиск, 2012-2016 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/246/2468071/>
- 5 Фенолы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.eurolab.ua/encyclopedia/3863/34232/>
- 6 Полях О.А. Применение отходов коксохимического производства в электротермии карбида кремния / О.А. Полях, А.Е. Аникин, Н.Ф. Якушевич, Г.В. Галевский // В сб.: Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования. Сборник материалов II Всероссийской научно-практической конференции / Отв. Редактор В.Ю. Блюменштейн. – Кемерово, 2014. – С. 10-15.
- 7 Пономарев Н.С. О возможности применения высокодисперсных техногенных отходов как сырья электротермических процессов / Н.С. Пономарев, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых /

под общей ред. М.В. Темлянцева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2015. – С. 246-248.

8 Терентьева И.М. Особенности процесса коксования угольных шихт с использованием отходов коксохимического производства / И.М. Терентьева, О.А. Полях // в сб.: Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения. Всероссийская научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых / под общей ред. Л.П. Мышляева. – Новокузнецк, СибГИУ, 2012. – С. 26-29.

9 Браун Н.В., Глущенко И.М. Перспективные направления развития коксохимического производства. – М.: Metallurgia, 1989. – 271 с.

10 Ухмылов Г.С. Освоение прогрессивных процессов расширения сырьевой базы коксования за рубежом / Г.С. Ухмылов // Обзорная информация ин-т «Черметинформация». Серия коксохимическое производство. Вып. 1. – М., 1987. – 45 с.

11 Глущенко И.М. Исследование частичного брикетирования угольной шихты и связующих материалов для заводов Приднестровья / И.М. Глущенко // Кокс и химия, 1988. – С. 27.

12 Дюканов А.Г. Брикетирование угольных шихт перед коксованием и перспективы его совершенствования. / А.Г. Дюканов [и др.] // Кокс и химия, 1990. – С. 13.

13 Полях О.А. Производство микро- и нанопорошка карбида кремния на основе техногенного микрокремнезема / О.А. Полях, В.В. Руднева, Н.Ф. Якушевич. Г.В. Галевский. – Вестник горно - металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб. науч. трудов. - Вып. 32. – М.-Новокузнецк : СибГИУ, 2013. - С. 112-131.

14 Полях О.А., Руднева В.В. Наноматериалы и нанотехнологии в производстве карбида кремния : монография : в 3 т. – т 1 : Микрокремнезем в производстве карбида кремния (монография) / научный редактор Г.В. Галевский. – М. : Флинта : Наука, 2007. – 248 с.

15 Якушевич Н.Ф., Галевский Г.В. Взаимодействие углерода с оксидами кальция, кремния, алюминия. – Новокузнецк: СибГИУ, 1999. – 250 с.

16 Галевский Г.В. Использование техногенных металлургических отходов в технологии карбида кремния / Г.В. Галевский, Е.В. Протопопов, М.В. Темлянцев – Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2014. – №4(104) – С. 103-110.