

Chemie životního prostředí II

Chemie technosféry a atmosféry

(II_04)

Technosféra – Silikátový průmysl, metalurgie

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace tohoto předmětu je spolufinancována Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky

Výroba silikátů

VÝROBA MALTOVIN

CEMENT:

- ↪ hydraulická maltovina – jemné mletí slinku a speciálních přísad
portlandský - vápenec, hlinité zeminy
- ↪ mokrý, polosuchý, suchý způsob výroby – dle surovin a způsobu pálení
v šachtové nebo rotační peci
- ↪ Rotační pec - 30 – 150 m, \varnothing - 2 - 5 m
- ↪ 4 pásma:
 - horní – sušící, předeřívací – 400 °C
 - kalcinační – rozklad CaCO_3 , únik CO_2 – 400 – 950 °C
 - slinkovací pásmo – 1 450 °C - částečné tavení, vznik slinku
 - chladicí – 600 °C - chladič slinku

Schéma výroby cementu

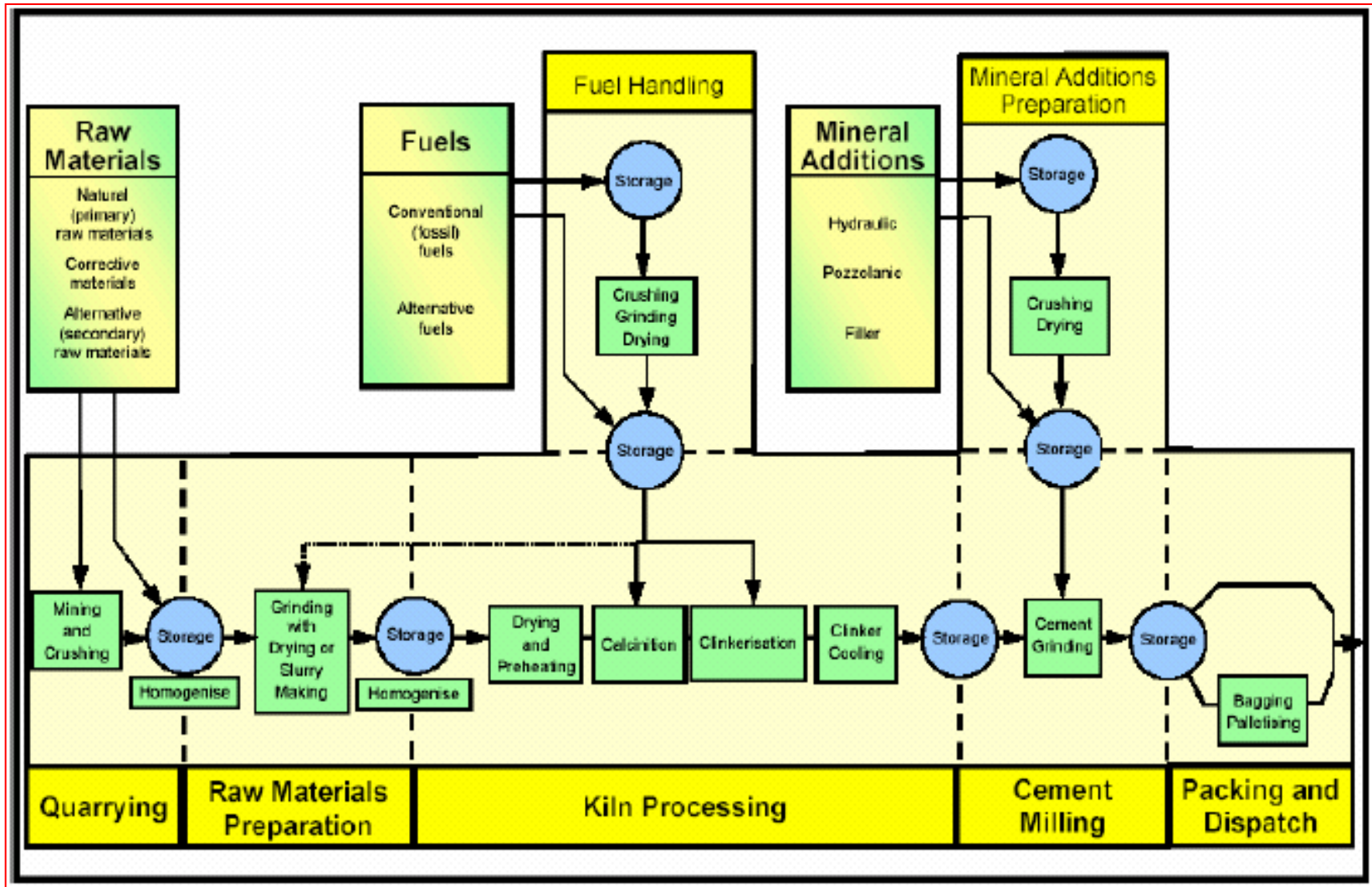


Schéma výroby cementu

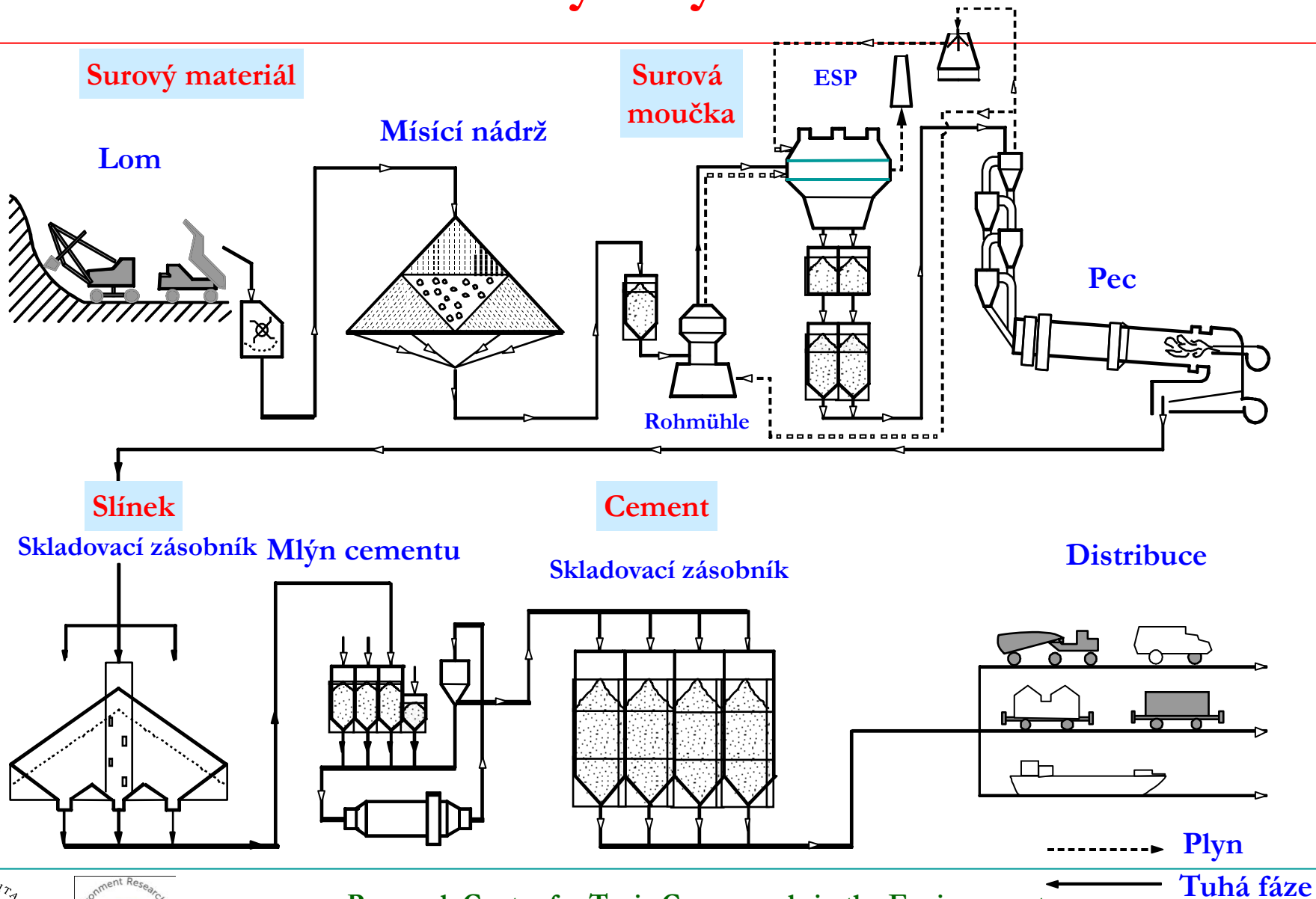


Schéma výroby cementu

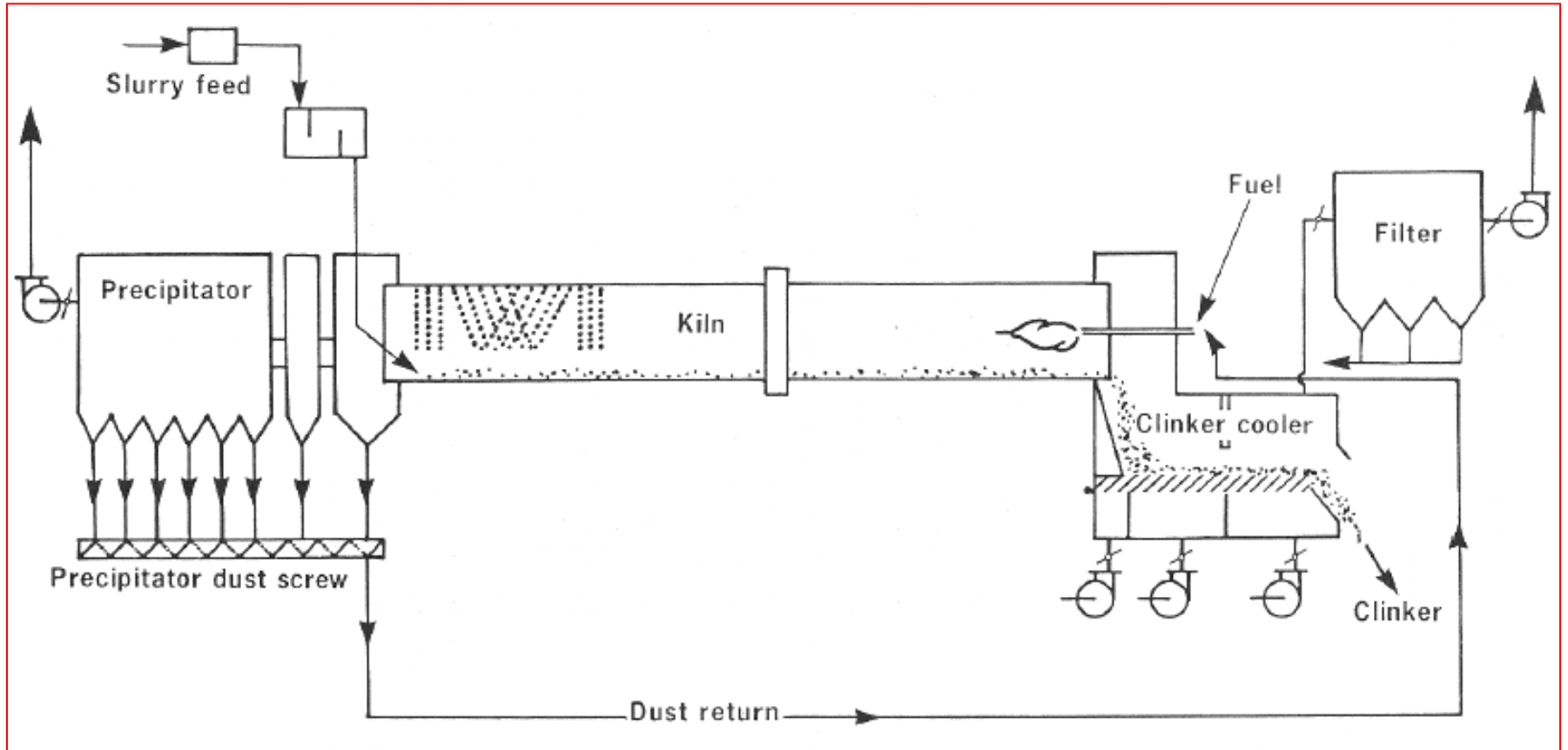


Schéma výroby cementu

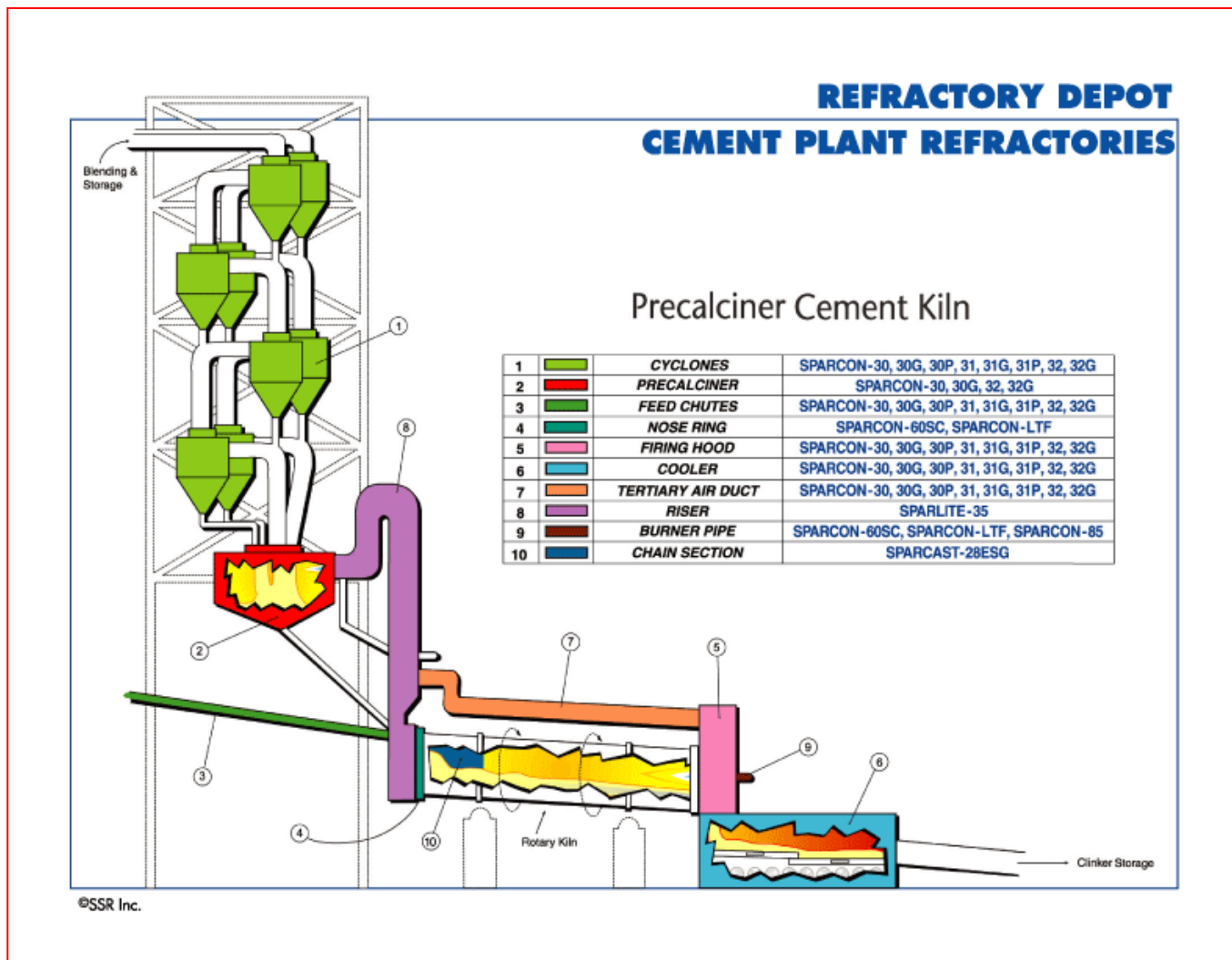
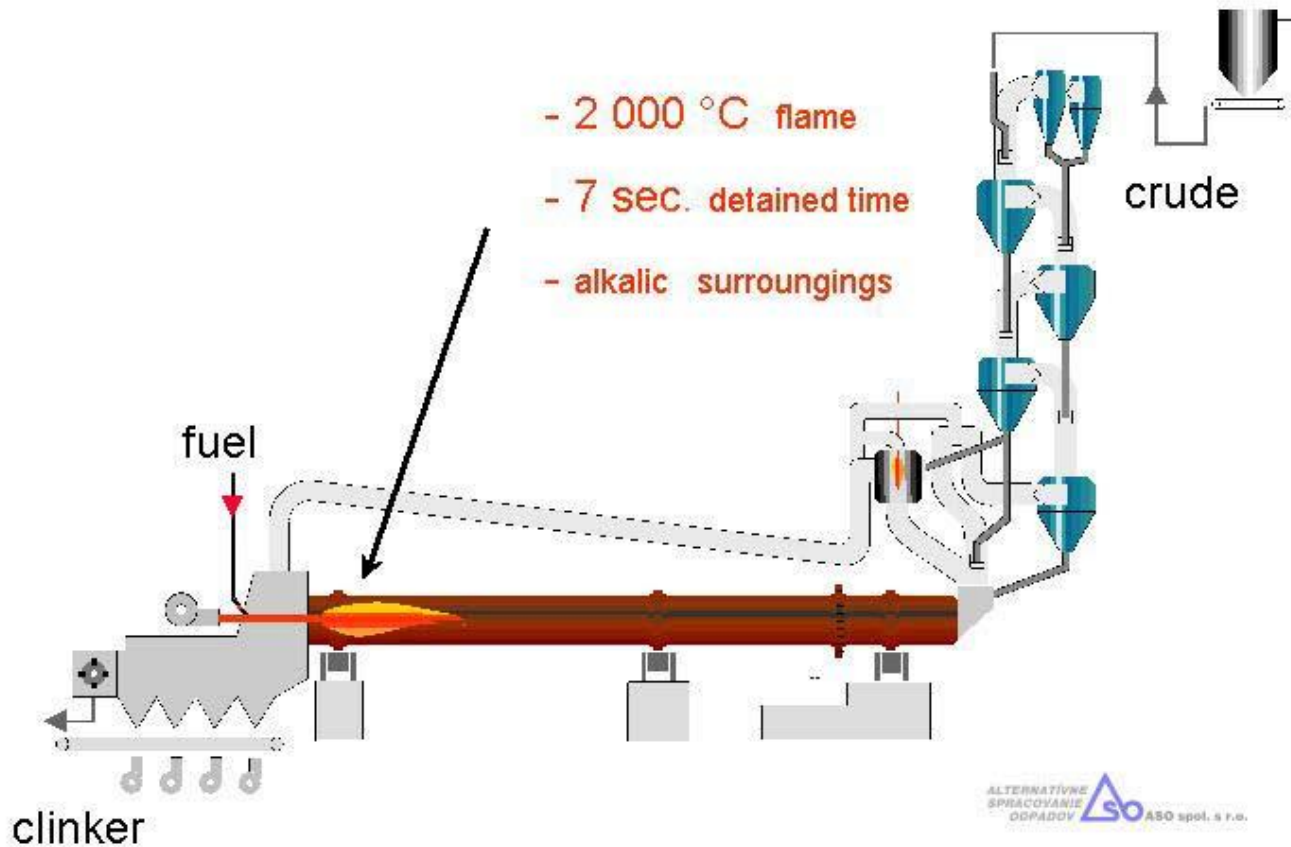
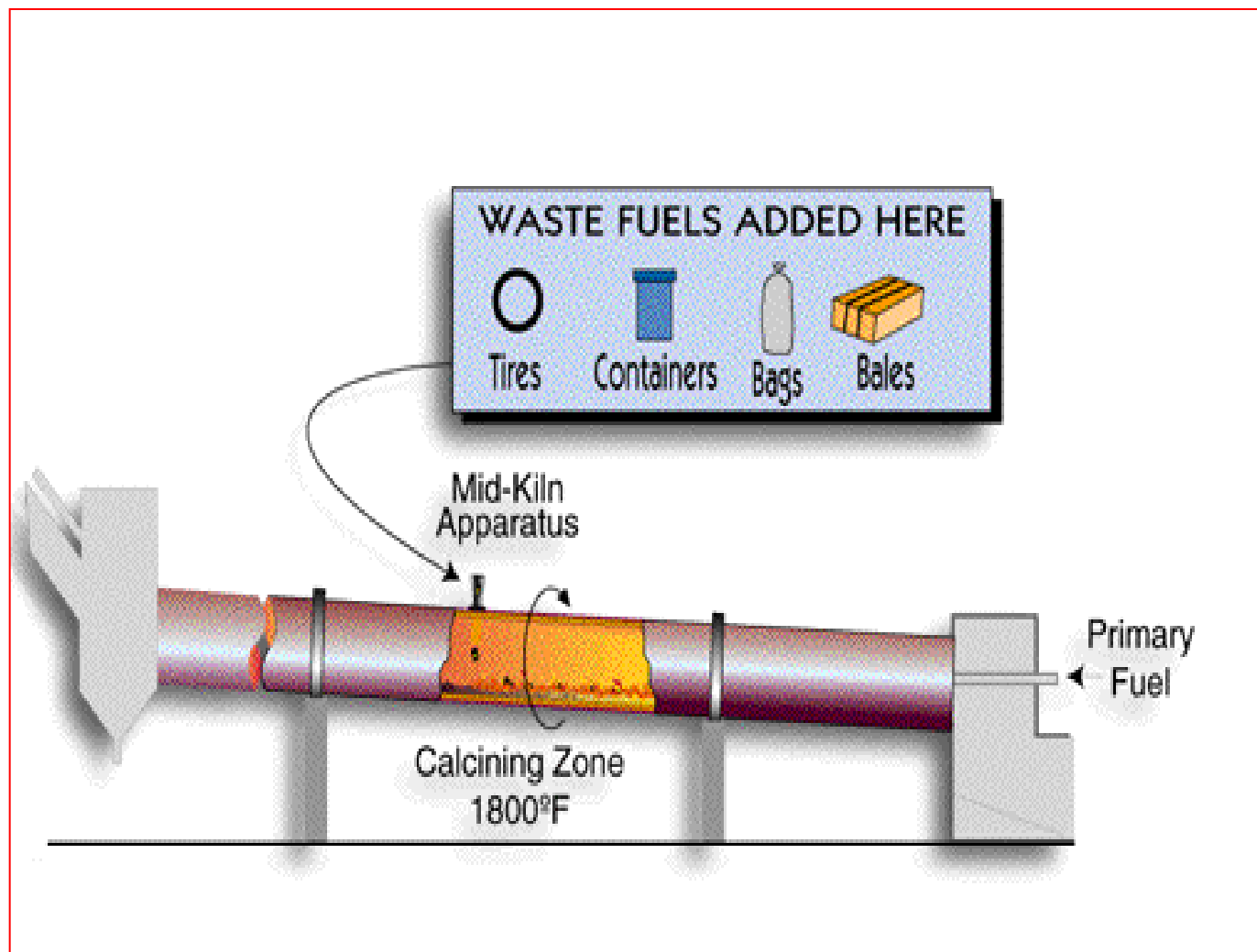


Schéma výroby cementu

Cement rotary kiln



Dlouhá mokrá pec



Dlouhá mokrá pec



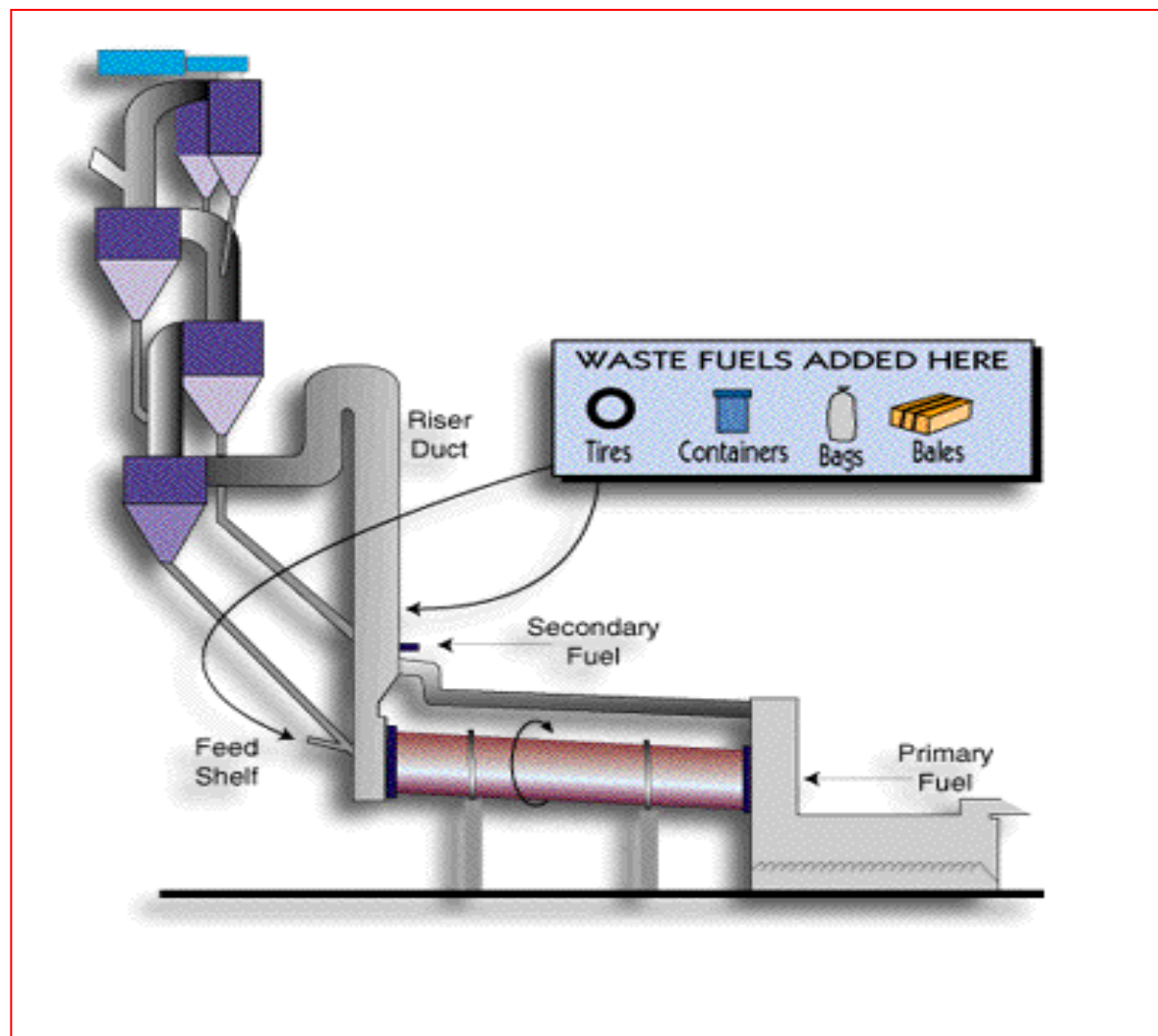
Research Centre for Toxic Compounds in the Environment

<http://recetox.muni.cz>

Cementárenská pec – hlavní hořák



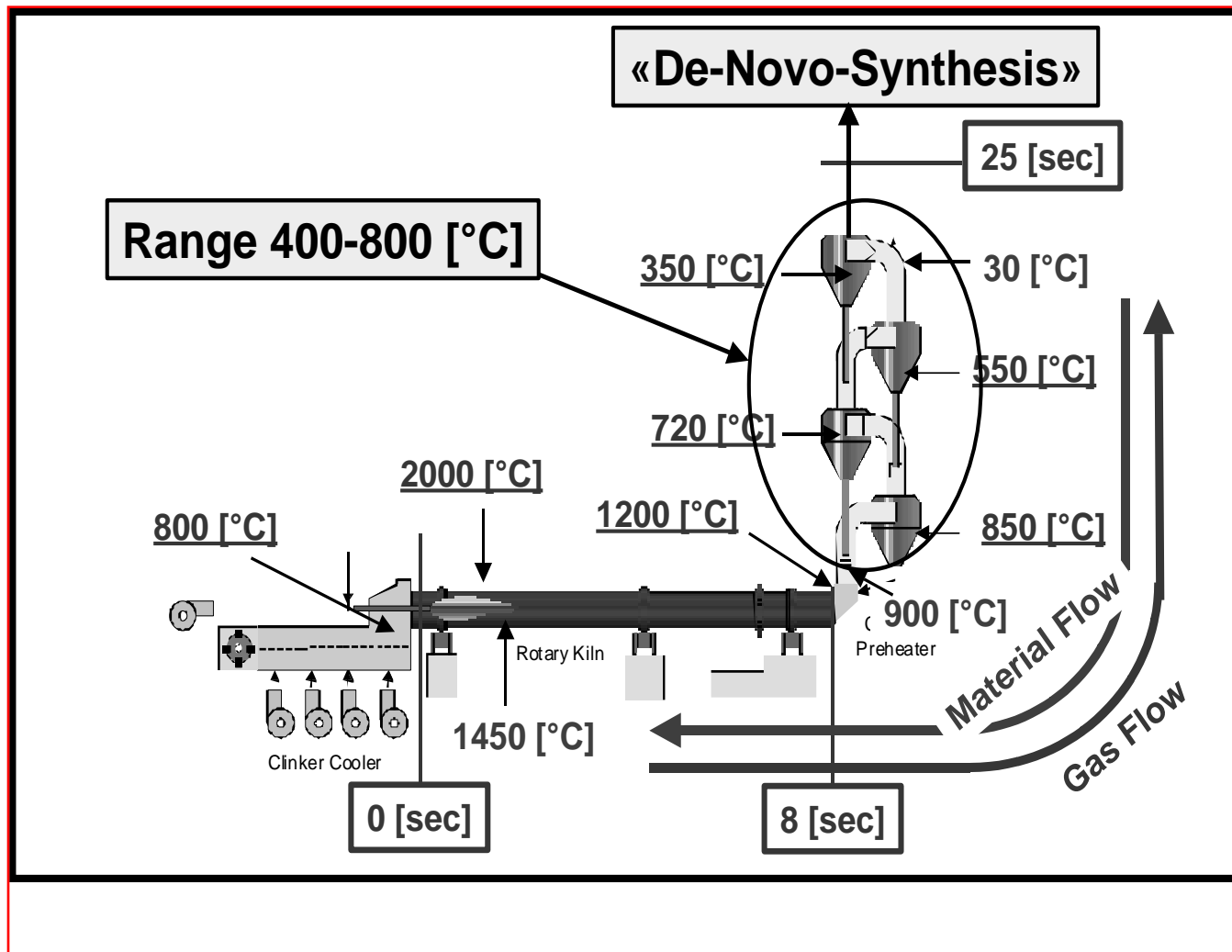
Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



Teploty doby zdržení v cementárenské peci a předehřívacím systému



Výroba cementu – vlivy na ŽP

Prašnost

- ↪ primární
- ↪ sekundární

Sekundární - technologické zařízení (pece, mlýny, chladiče slinku, mlýny cementu) - blízké okolí

+ skládky suchých materiálů, manipulace, doprava, zásobníky materiálů

NO_x , SO_2 – málo

Výroba vápna a magnezitu

VÁPNO:

- ↪ tepelný rozklad CaCO_3 (900 – 1 300 °C) \Rightarrow CaO
- ↪ automatické šachtové pece - svrchu CaCO_3 + koks
- ↪ ostatní podobné cementárnám

MAGNEZIT:

- ↪ surový magnezit (MgCO_3) - 700 – 1 000 °C kaustický magnezit (3-8 % CO_2) \Rightarrow xylolit, heraklit, sorelový cement
- ↪ > 1 700 °C - mrtvě vypálený magnezit (bez CO_2) \Rightarrow výroba žáruvzdorných cihel

Šachtové a rotační pece

Závažnější exhalace – MgO

Výroba skla

SKLO:

Homogenní, isotropní, většinou průhledná hmota vznikající tavením sklářského písku (hlavně SiO_2), vápence a sody a ochlazením taveniny tak, aby při chlazení nekrytalizovala

Sklo – různé oxidy

Řada přísad - kovy

Suroviny – sklářský kmen – tavení – $1\ 450\ ^\circ\text{C}$ – pánvové pece (diskont.) nebo vanové (kont.)

Vyčření – ochlazení ($1\ 150\ ^\circ\text{C}$) – zpracování – foukání, lisování, tažení, lití, válcování

Homogenizace surovin – emise SiO_2

Fluorové přísady – HF - tavení, zpracování, leštění, leptání

NO_x

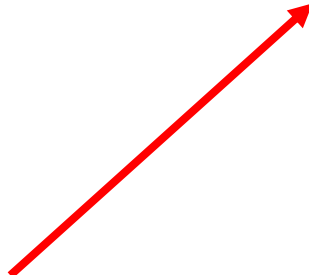
Metalurgické výroby – výroba koksu

- ↪ Součást metalurgického komplexu
- ↪ Karbonizace černého uhlí v koksárenských pecích
- ↪ Nízko (500 – 600 °C) - vysokoteplotní (900 – 1 400 °C) karbonizace
- ↪ Podle T , doby karbonizace a kvality uhlí lze získat 3 základní produkty :
 - koks
 - koksárenský plyn
 - chemické produkty

Metalurgické výroby – výroba koksu

CHEMICKÉ PRODUKTY:

Produkty karbonizace uhlí:

- ↪ 500 – 600 °C – nízkoteplotní dehet (parafiny, alkeny, fenoly)
 - ↪ vyšší T – rozklad a přeměna na benzen, naftalen, antracen, nižší obsah dehtu, vyšší H₂
 - ↪ 400 – 800 °C – NH₃
 - ↪ > 850 °C - rozklad dehtu a vznik
 - ↪ < 700 °C – nenasycené uhlovodíky, fenoly
- 

Průměrná výtěžnost karbonizace černého uhlí

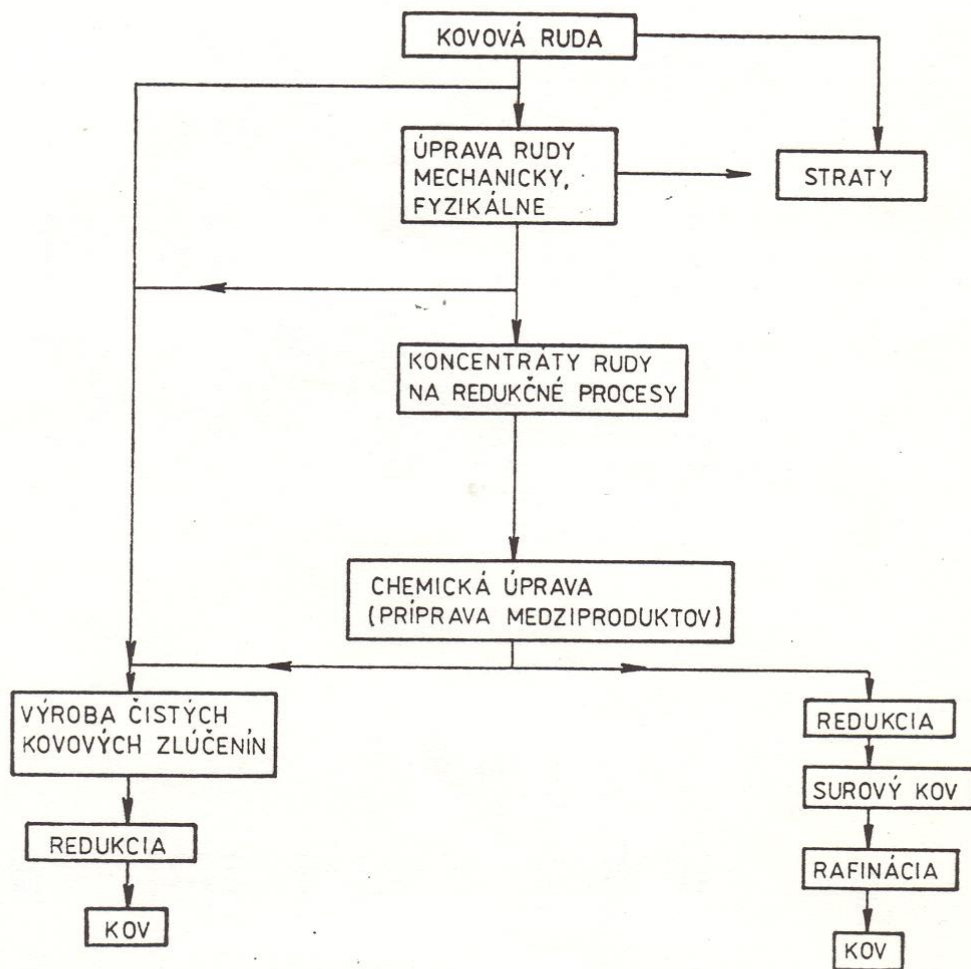
	[%]
suchý koks	74-78
koks.plyn	15-17
surový dehet	3,2-3,8
pyrogenetická voda	2-5
surový benzen	0,9-1,2
NH ₃	0,2-0,32
naftalen	0,03-0,06
sirovodík	0,2-0,3
fenoly	0,11-0,18
pyridin	0,04-0,08

(g): H₂S, HCN, SO₂, CO,
AR, PAHs, K-PAHs
hluk, vysoké T,
vibrace, plyny, prach

Problémy:

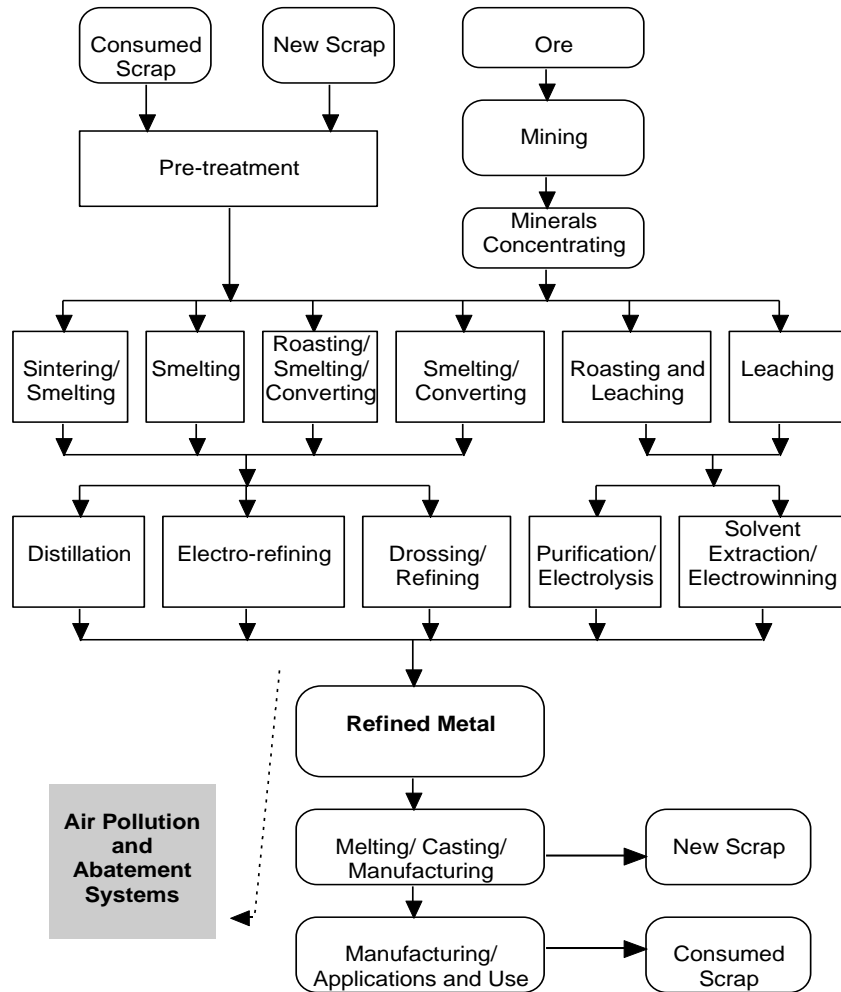
- ↙ OV z praní uhlí (oddělení hlušiny)
- ↙ prachové úlety
- ↙ OV: fenoly, aromáty, oleje, NH₃, H₂SO₄
- ↙ prach: vykládání, mletí, plnění komor, karbonizace, hašení, třídění, drcení

Výroba kovů



Obr. 5–17. Výroba kovov [29] ·
Čisté kovy Al, Mg, Ti, Cu, U, W, Mo, Zn, Ni
Surové kovy Fe, Cu, Pb, Ni, Sn, Zn

Obecné schéma primární výroby a rafinace kovů



Výroba železa a oceli

Železo - redukce Fe rudy koksem ve vysoké peci

Fe rudy:

- ↪ Fe_2O_3 - Hematit
- ↪ Fe_3O_4 - Magnetit
- ↪ $\text{FeO}(\text{OH})$ - Limonit
- ↪ FeCO_3 - Siderit
- ↪ FeS_2 - Pyrit - S - negativní ovlivnění kvality železa

Výroba železa

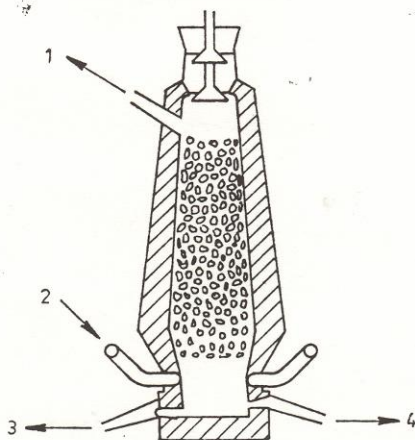
2 až 3 t železnej rudy (podľa obsahu Fe),
1 t koksu,
0,4 t vápenca,
3 až 6 t vzduchu,
60 až 70 m³ vody.

Vysoká pec pracuje nepretržite.

Podľa teploty prebieha v peci niekoľko chemických reakcií:

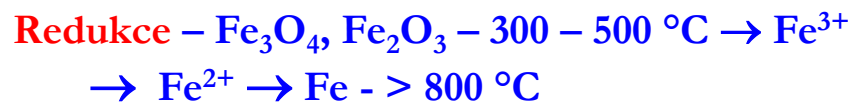


Redukcia železa prebieha účinkom C a CO



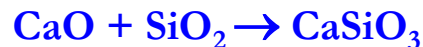
Obr. 5-18. Schéma vysokej pece

1 - kychtové plyny, 2 - vzduch, 3 - surové železo, 4 - troska



CaO:

- tavidlo - snižuje BT $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ (nečistoty)
snižuje spotrebu koksu
- neutralizace – neutralizace kyselé strusky $\text{SiO}_2,$
 Al_2O_3 (koroze vyzdívky)



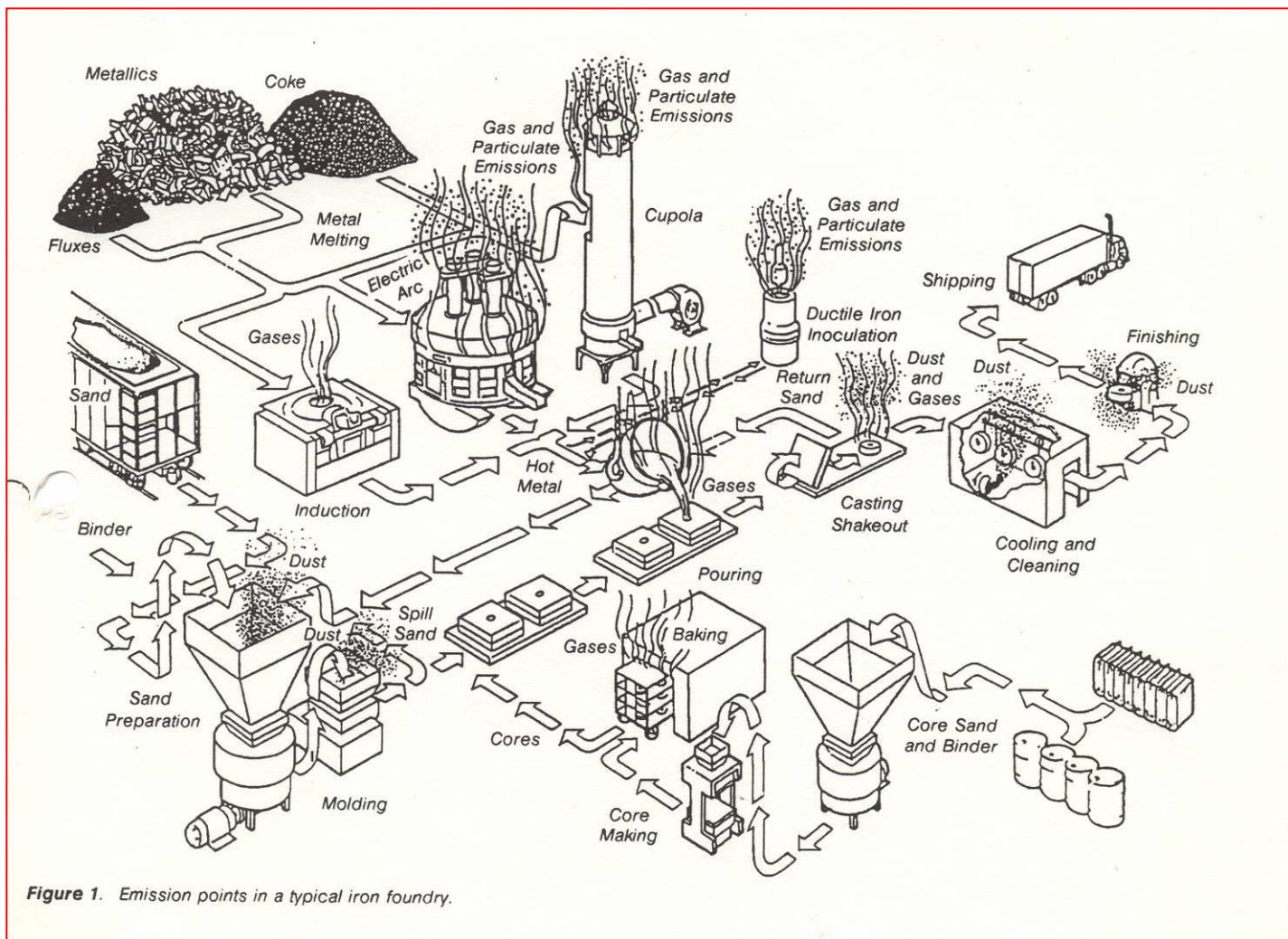
- odstraňuje S z Fe:



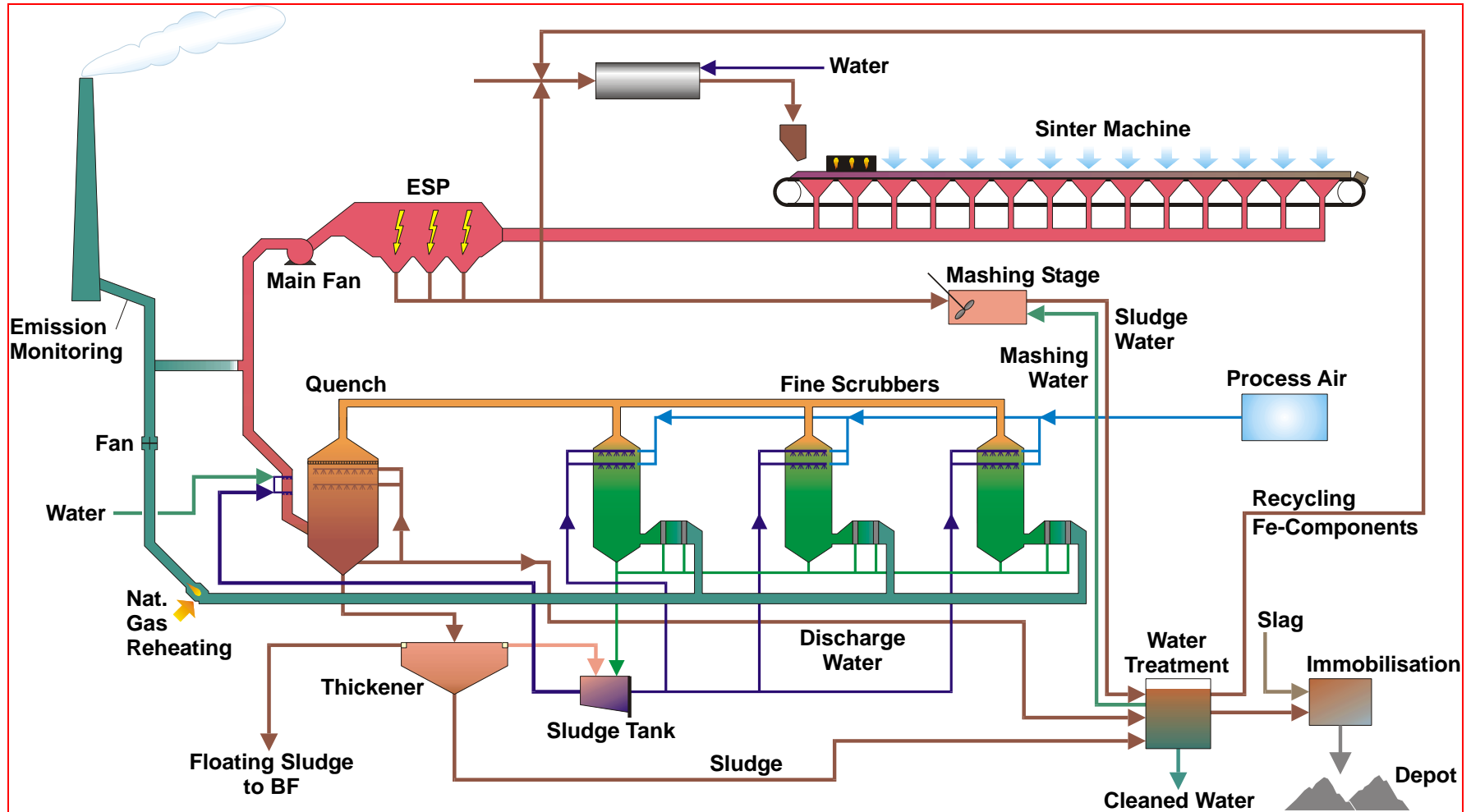
Surové Fe - 3 -10% nečistot - 2- 5% C, ďalej Si,
Mn, P, S

není kujné, křehké - ďalší zpracování – odlévání
 \rightarrow ďalší zpracování (oxidace vzduchem
nebo O_2) \rightarrow ocel, slitiny

Emise z výroby surového železa



Výroba surového železe s využitím systému mokrého praní spalin



Source: Hofstadler et al. 2003.

Výroba oceli

Rafinace – snižování obsahu C < 20% a odstranění nečistot

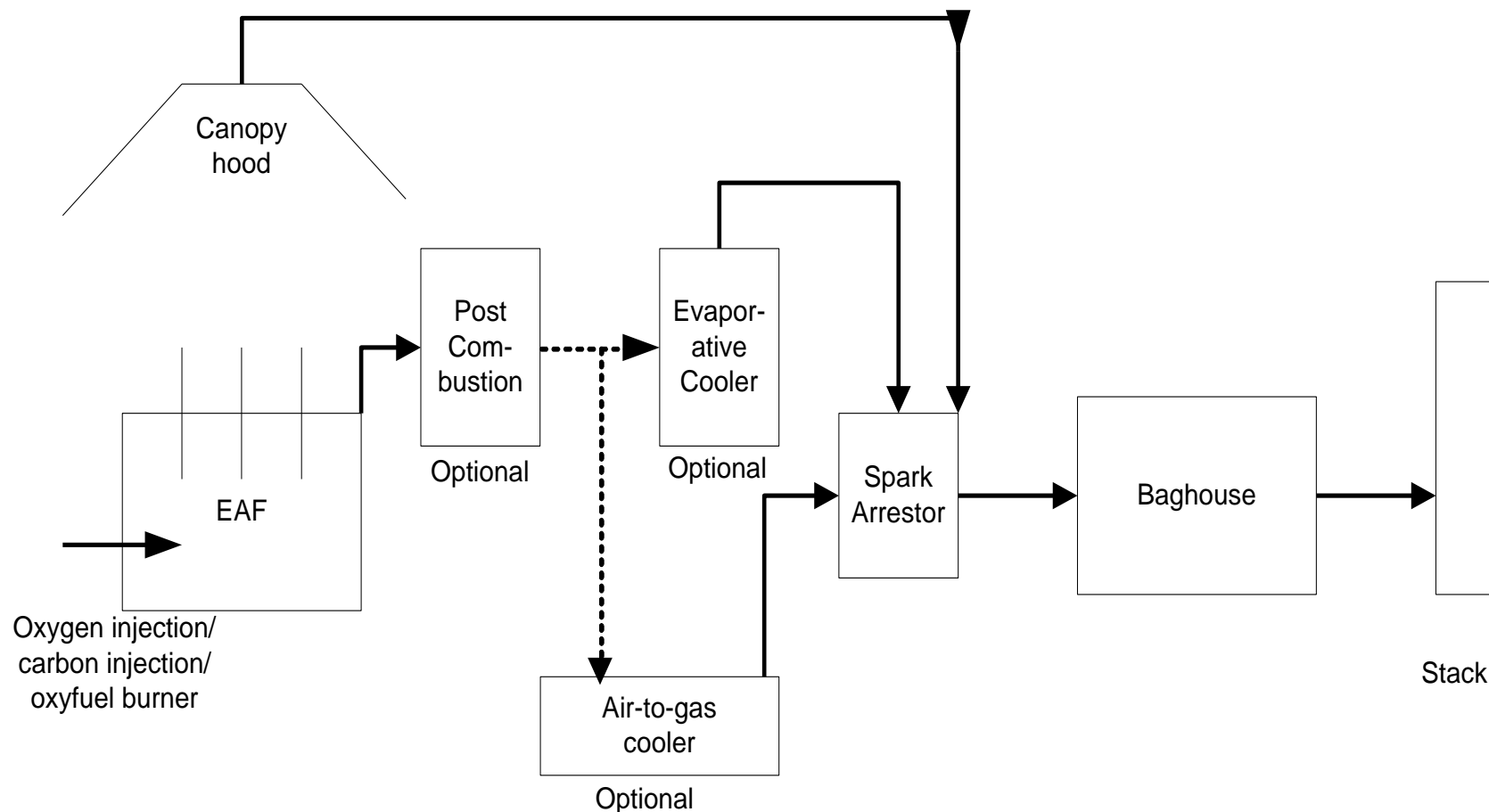
2 způsoby:

- ↪ smísení surového Fe se železným šrotem, roztavení, selektivní oxidace nečistot (Si, Mn, P, C); $T = 1\ 600\ ^\circ\text{C}$
nečistoty: plynné úniky, struska
Siemens – Martinovy pece, elektropece
- ↪ rafinace v kyslíkových konvertorech přidáním vápna

Ferroslitiny:

- ↪ Speciální oceli – slitiny Fe a kovu (Mn nebo Cr) nebo Fe a Si
Ferro – mangan, - chrom, - silicium
- ↪ Redukce Fe rudy s Mn, Cr rudou koksem v elektrických pecích
- ↪ Fe, ocel – další zpracování – kování, lisování, odlévání

System kontroly emisí u elektrické pece



Hutnické odpady

↪ Vysokopecní a ocelářská struska

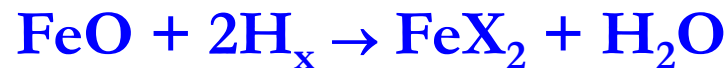
Struska s výroby slitin

Surové Fe : 450 kg strusky / t surového Fe → druhotná surovina

Struska: SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO , MnO , FeO , S , CaF_2 , P_2O_5

↪ Vysokopecní plyn – CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , T.č.

↪ OV kyselé – zpracování oceli na hutnické výrobky – na povrchu FeO → moření v Mn , H_2SO_4



Kyselé OV

Hutnické odpady

OV – velká spotřeba O_2



Regenerace, recyklace

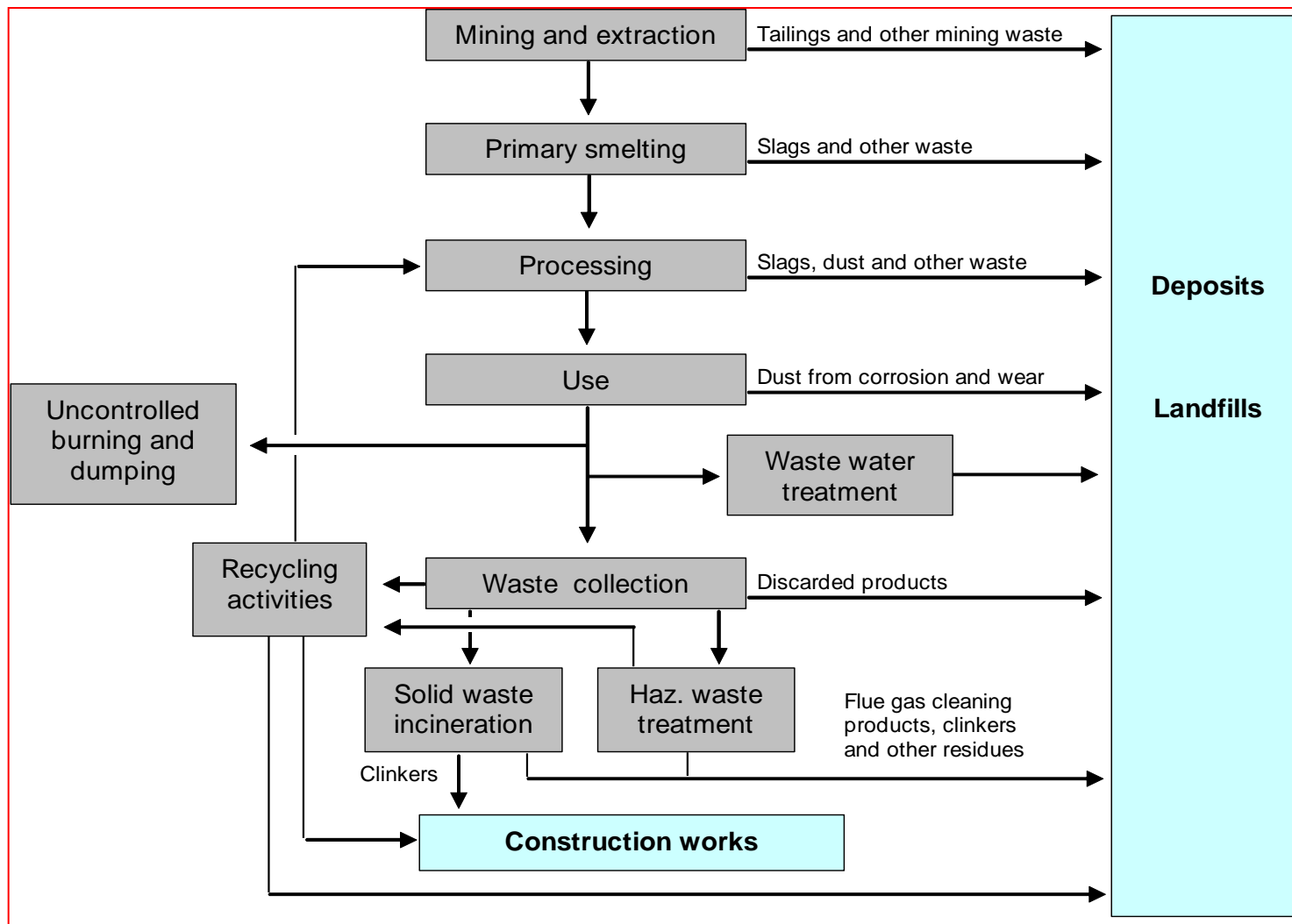
↪ Tuhé kaly – odstranění elektromagneticky

Speciální legované oceli – moření v lázni s $HF + HNO_3$



OV: F^- , HMs – Fe, As, Cr, Mn, Mo → kovy - extrakce kapalinou
nebo elektrolyticky

Hutnické odpady



Neželezná metalurgie – výroba hliníku

Surovina: bauxit (Al_2O_3) + Fe_2O_3 , SiO_2

Výroba :

- 1) výroba čistého Al_2O_3 z rudy
- 2) výroba Al elektrolýzou Al_2O_3 rozpuštěného v roztaveném kryolitu (NaAlF_4)

Bauxit – mletí, drcení, sušení, mletí (prach) → žíhání (+ Na_2CO_3)

→ vyloužení vodou → hlinitan → zahřátí (P + NaOH (konc.)

→ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + NaOH → $\text{NaAlO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

↓

Al_2O_3 → elektrolýza → Al

Neželezná metalurgie – výroba hliníku

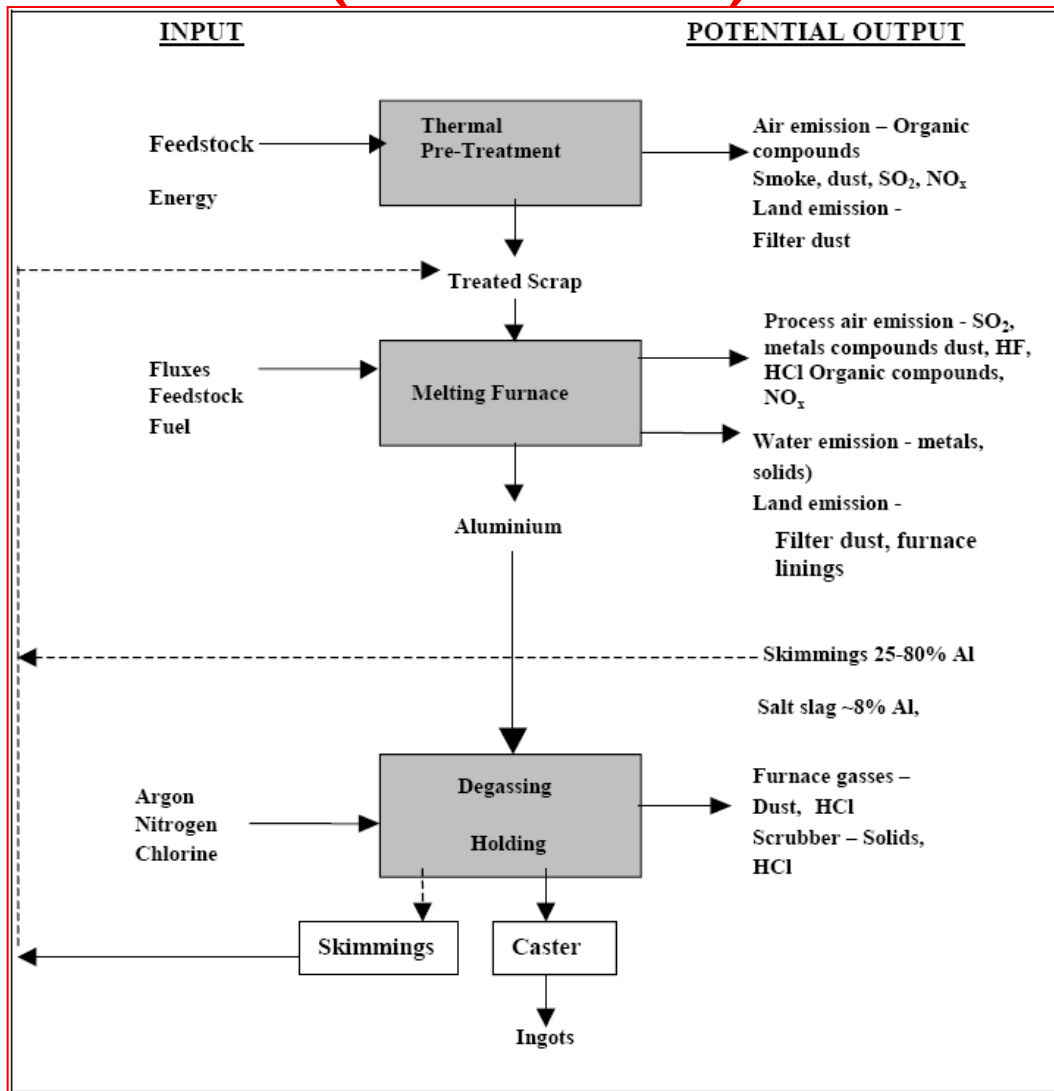
Čistý Al_2O_3 se rozpustí v NaAlF_4 → elektrolýza (Fe vana vyložená uhlíkem (katoda) se závěsnými C anodami $950\text{ }^\circ\text{C}$) → na (-) tekutý Al → na dně pod elektrolytem → vakuové odsávání → slévárna

F-, HF, CF_4 (elektrolýza)

Emisní faktor F sloučenin:

- bez opatření na snížení emisí: 15 – 20 kg / t Al
- s opatřeními: 1 – 2 kg / t Al

Vstupy a výstupy ze sekundární výroby hliníku (IPPC 2001)

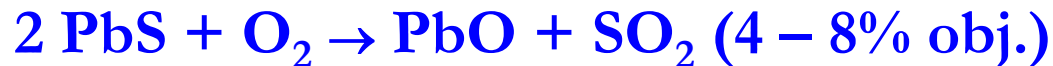


Neželezná metalurgie – výroba olova

Ochrana káblů, odpadních potrubí

Akumulátory, ochrana před vysokým zářením

Galenit (PbS) → pražení s přísadami v etážových pecích



kusový aglomerát (emise Pb)



redukce (šachtové pece)



Pb → struska (kovy)

Neželezná metalurgie – výroba antimonu

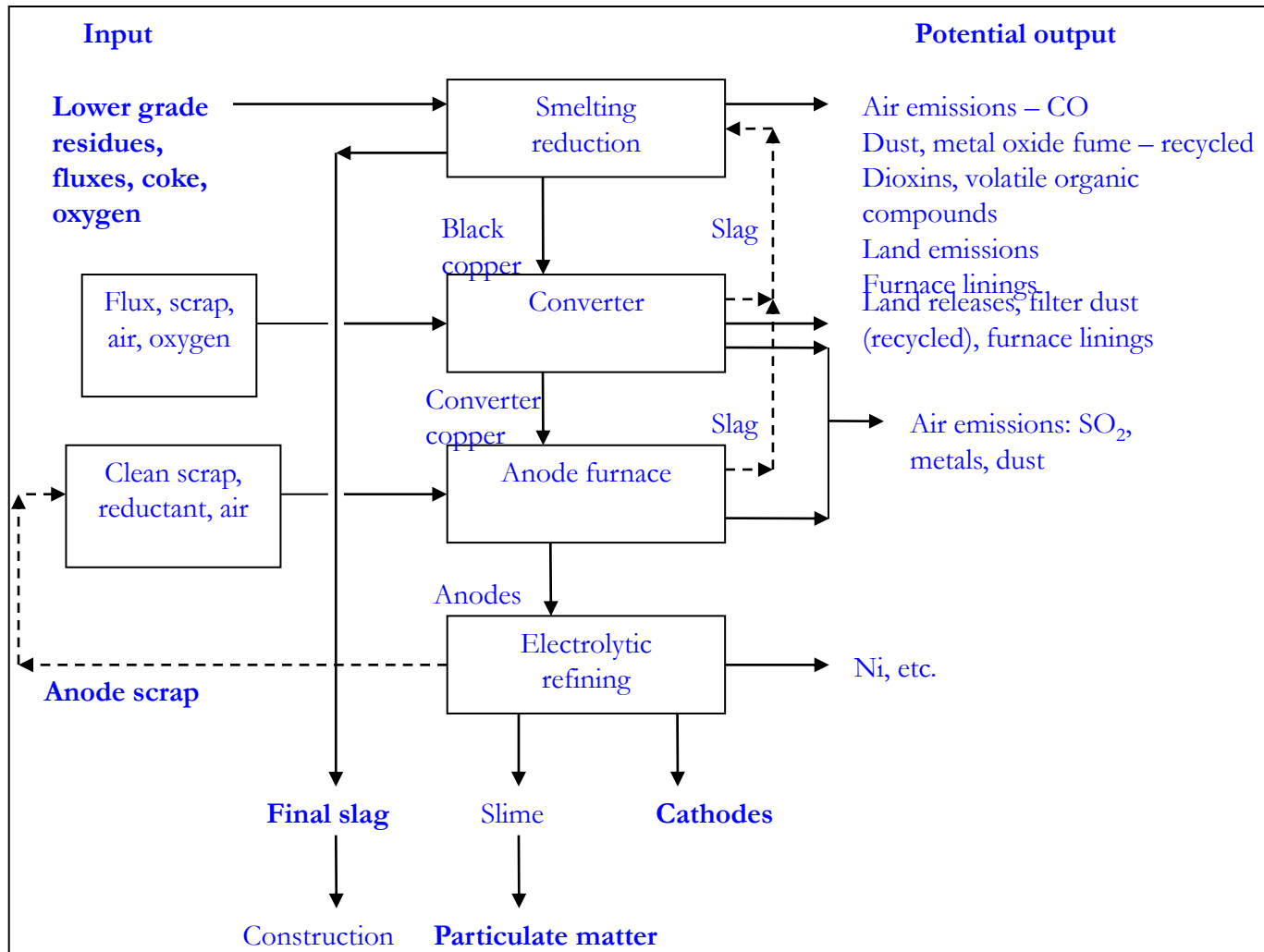
Slitiny

Antimon (Sb_2S_3) → pražení (350 – 450 °C)



Sb ← redukce (šachtová pec) ← redestilace (80% Sb + As, Pb, Fe, Cu)

Sekundární tavení mědi



Source: European Commission 2001, p. 217

Neželezná metalurgie – výroba niklu

Garnierit (O), Pentlandit (S)

Ni



SO₂, kovy



S₂ - (tavením s koksem, CaSO₄..)

elýza



Ni₃S₂ + FeS (30 – 45% Ni)

redukce (dřevěné uhlí)



koncentrát (80% Ni) → tavení →

NiO_x



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**