

# 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](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

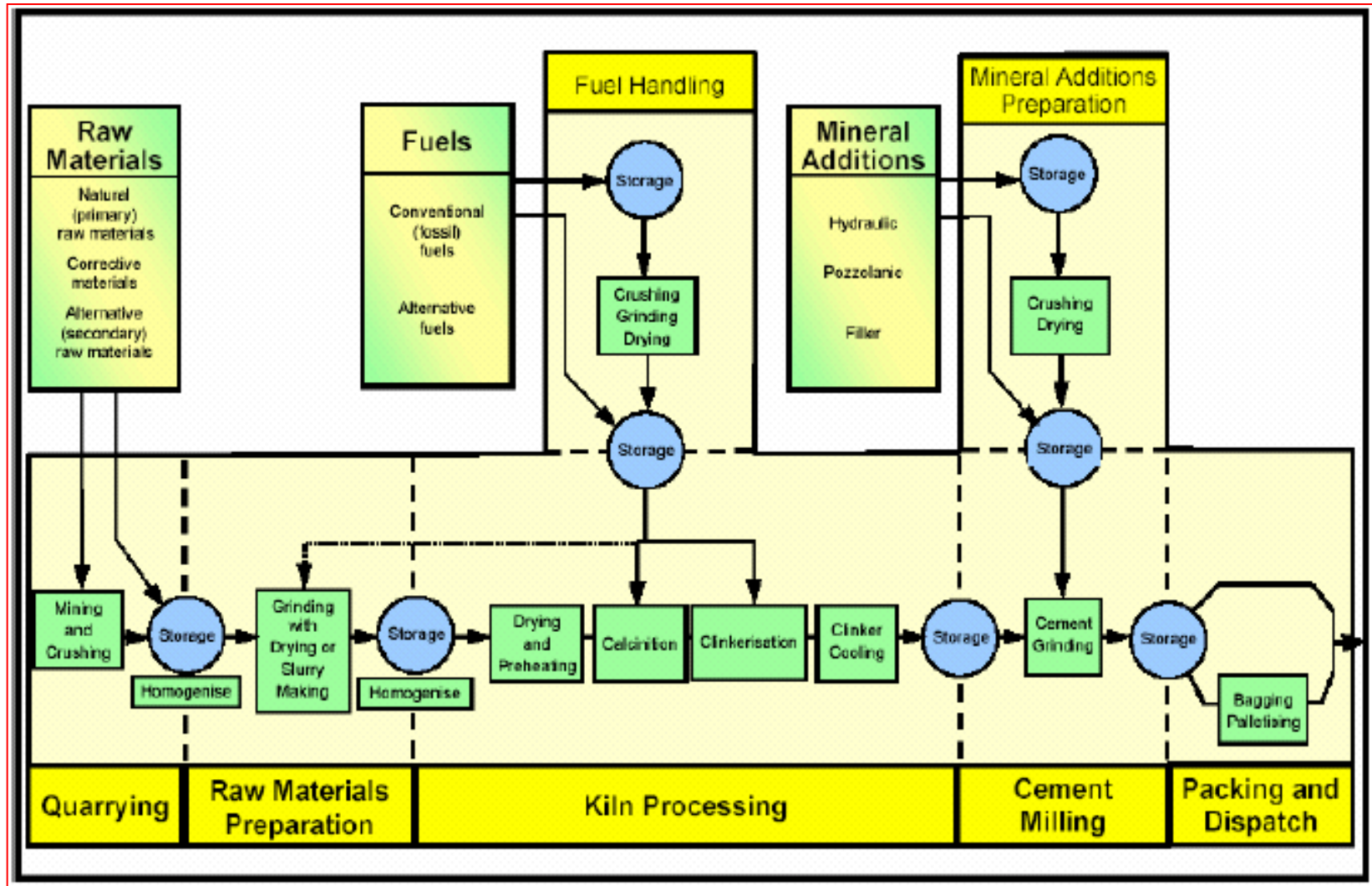
# Výroba silikátů

## VÝROBA MALTOVIN

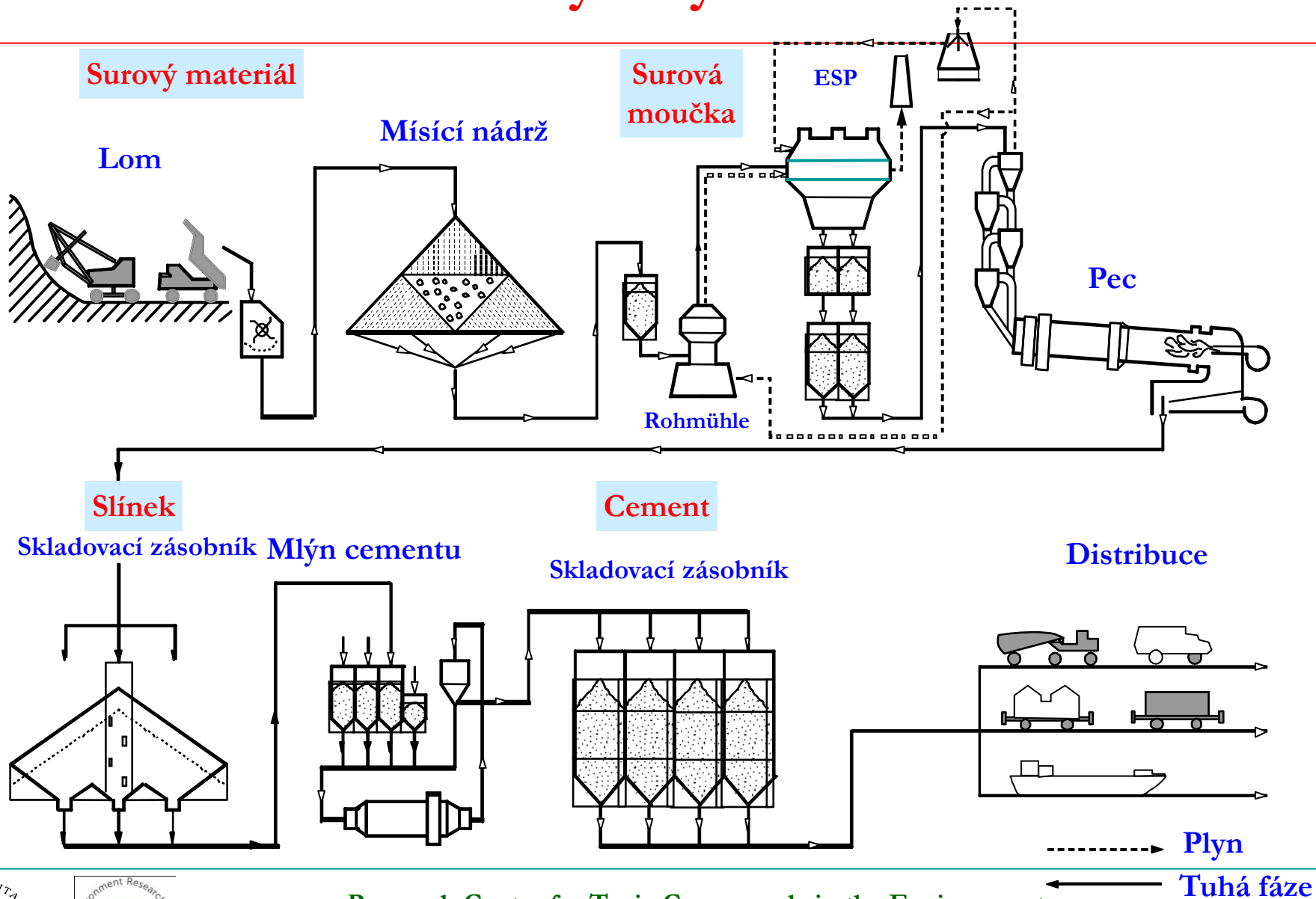
### CEMENT:

- ↪ 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  $\text{CaCO}_3$ , únik  $\text{CO}_2$  – 400 – 950 °C
  - slinkovací pásmo – 1 450 °C - částečné tavení, vznik slinku
  - chladicí – 600 °C - chladič slinku

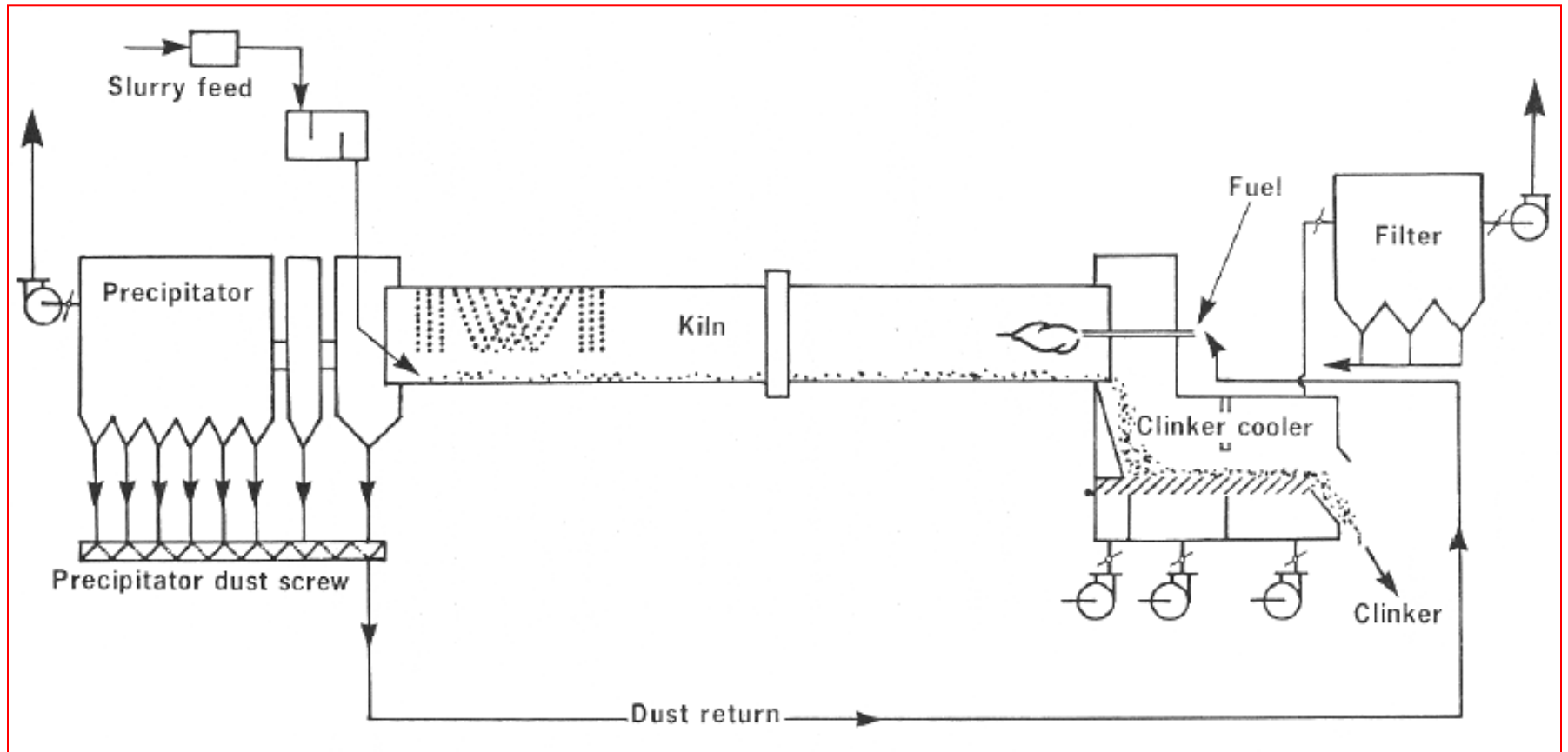
# Schéma výroby cementu



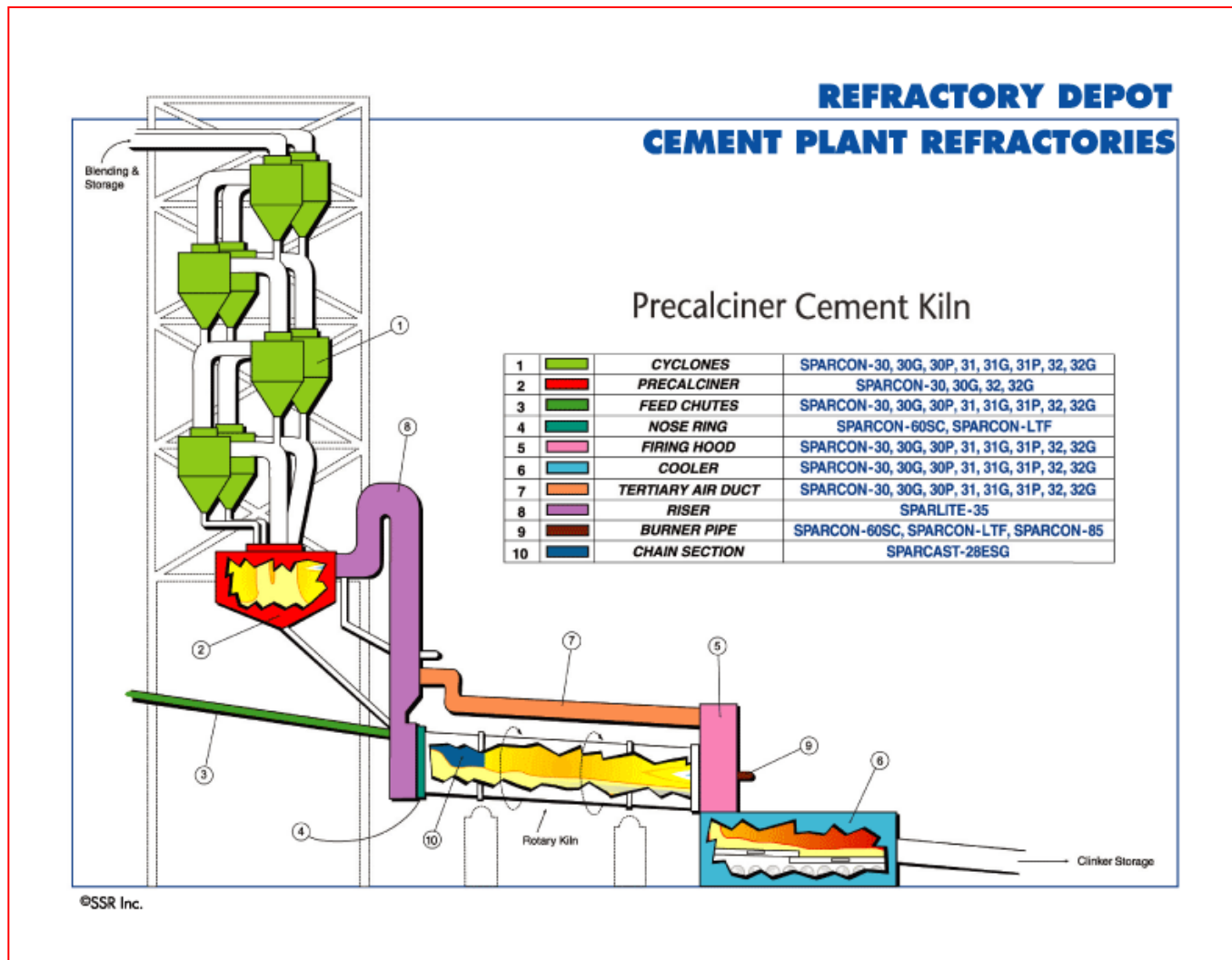
# Schéma výroby cementu



# Schéma výroby cementu

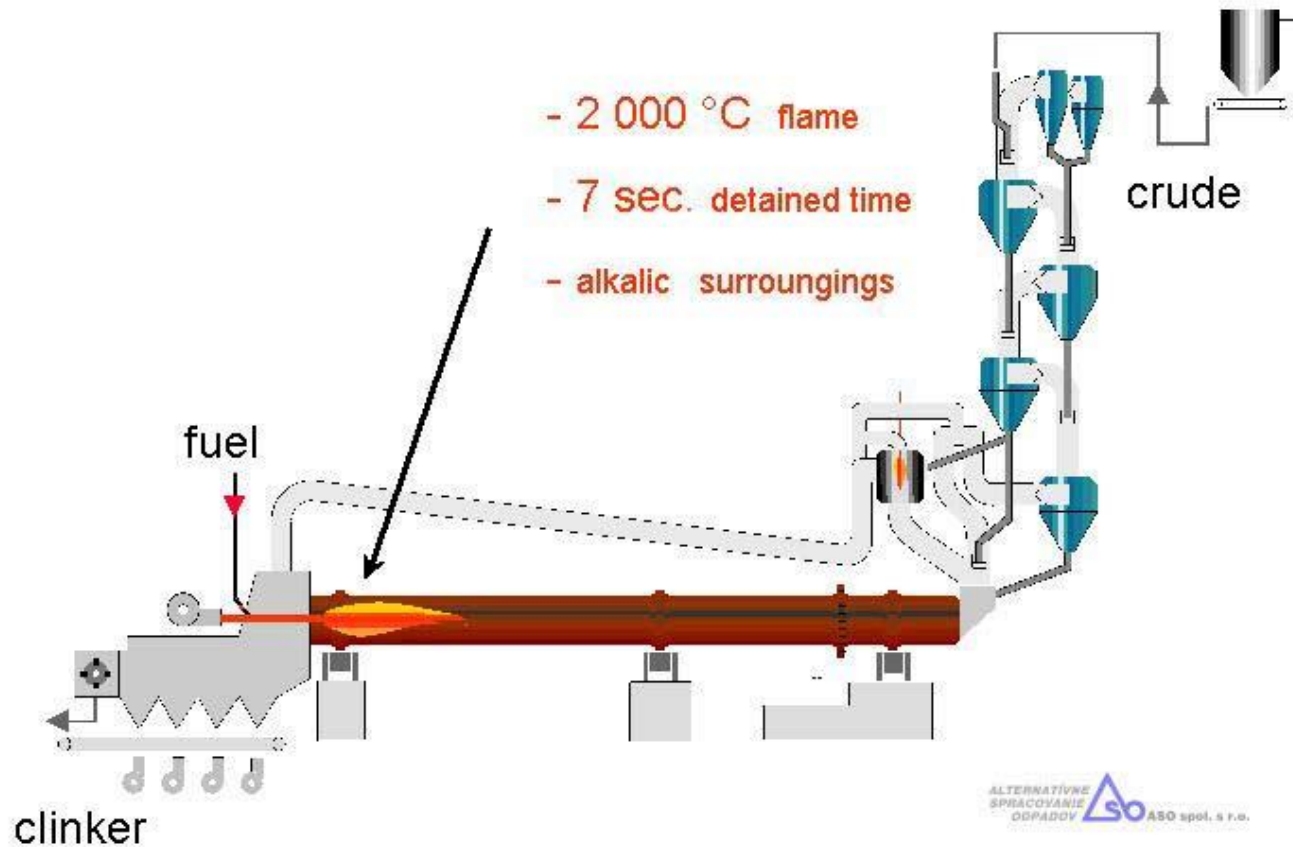


# Schéma výroby cementu

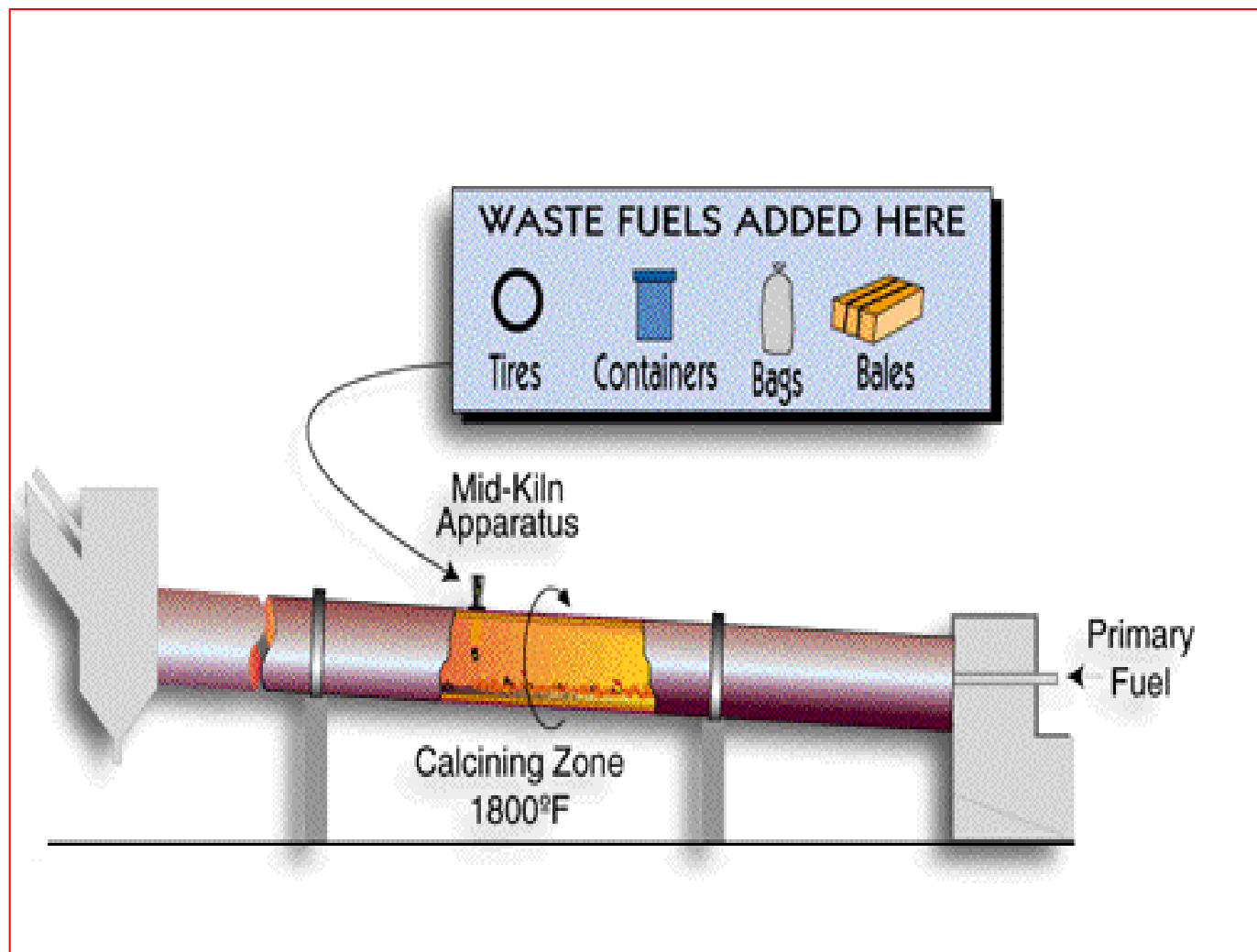


# Schéma výroby cementu

## Cement rotary kiln



# Dlouhá mokrá pec





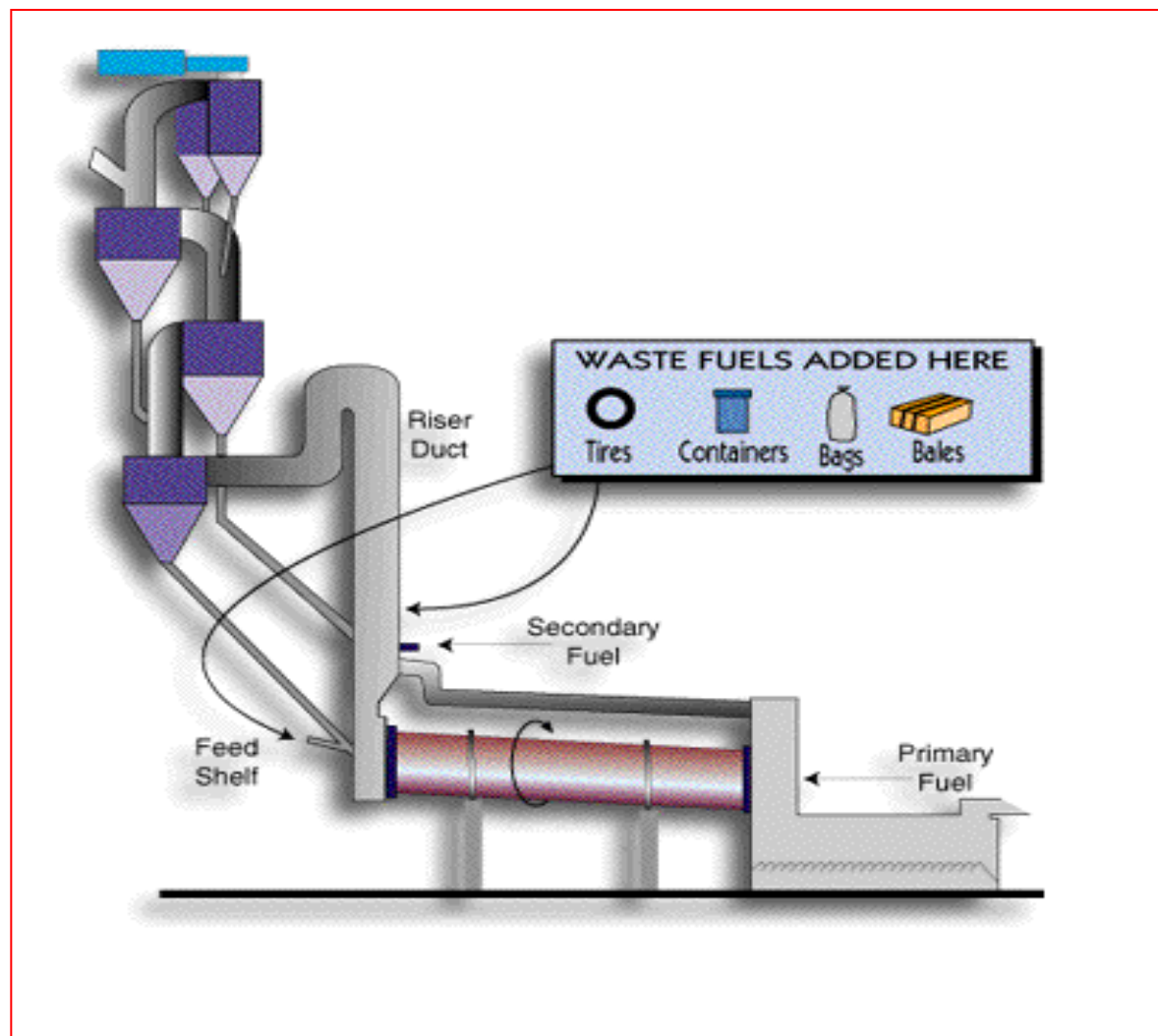
# Dlouhá mokrá pec



# Cementárenská pec – hlavní hořák



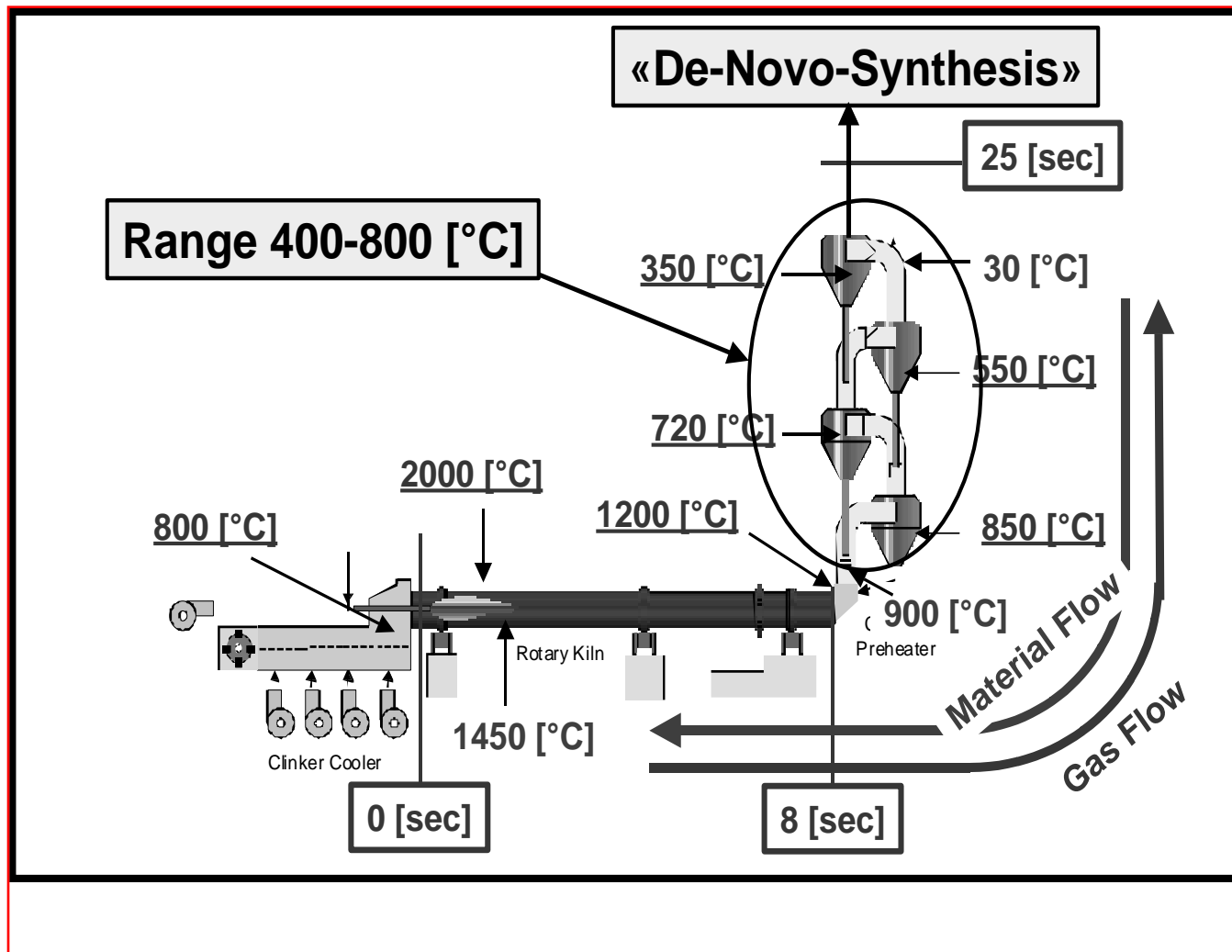
# Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



# Suchý přehříváč 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

$\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  – málo

# Výroba vápna a magnezitu

## VÁPNO:

- ↪ tepelný rozklad  $\text{CaCO}_3$  (900 – 1 300 °C)  $\Rightarrow$  CaO
- ↪ automatické šachtové pece - svrchu  $\text{CaCO}_3$  + koks
- ↪ ostatní podobné cementárnám

## MAGNEZIT:

- ↪ surový magnezit ( $\text{MgCO}_3$ ) - 700 – 1 000 °C kaustický magnezit (3-8 %  $\text{CO}_2$ )  $\Rightarrow$  xylolit, heraklit, sorelový cement
- ↪ > 1 700 °C - mrtvě vypálený magnezit (bez  $\text{CO}_2$ )  $\Rightarrow$  výroba žáruvzdorných cihel

Šachtové a rotační pece

Závažnější exhalace – MgO

# Výroba skla

## SKLO:

Homogenní, isotropní, většinou průhledná hmota vznikající tavením sklářského písku (hlavně  $\text{SiO}_2$ ), vápence a sody a ochlazením taveniny tak, aby při chlazení nekrytalizovala

Sklo – různé oxidy

Řada přísad - kovy

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

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

Homogenizace surovin – emise  $\text{SiO}_2$

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

$\text{NO}_x$



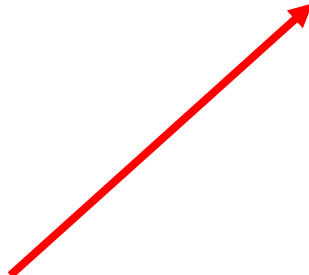
# Metalurgické výroby – výroba koksu

- ↪ 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 H<sub>2</sub>
  - ↪ 400 – 800 °C – NH<sub>3</sub>
  - ↪ > 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 <sub>3</sub>	0,2-0,32
naftalen	0,03-0,06
sirovodík	0,2-0,3
fenoly	0,11-0,18
pyridin	0,04-0,08

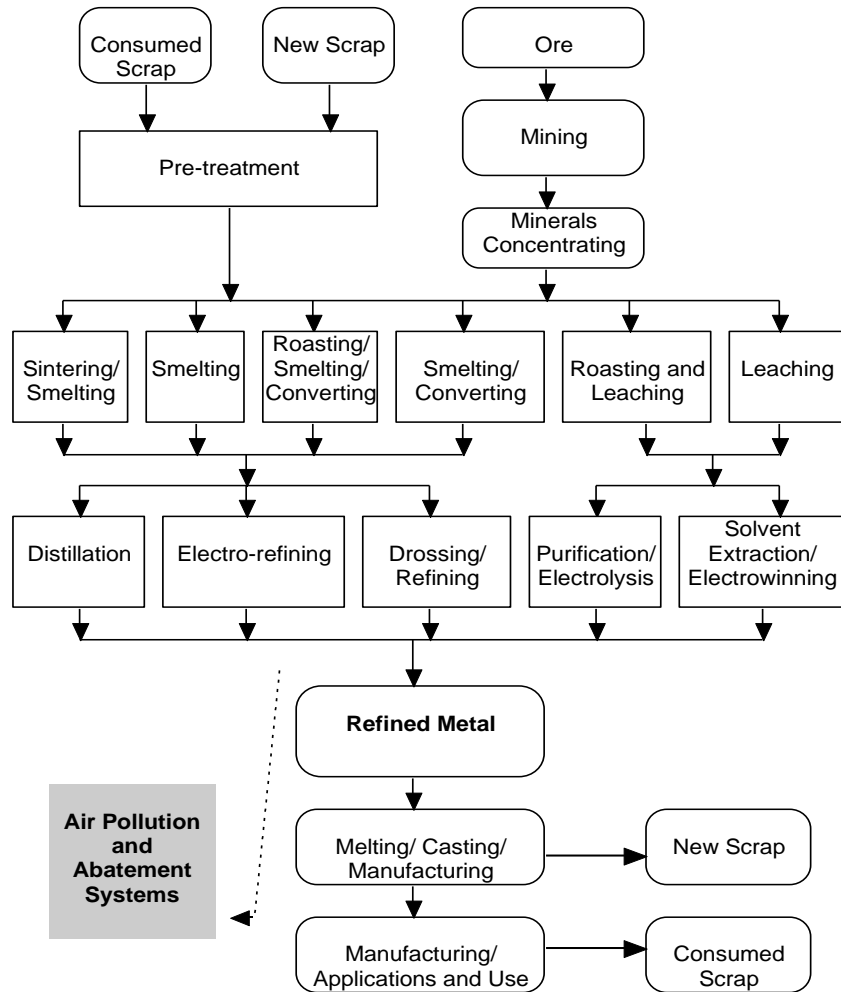
(g): H<sub>2</sub>S, HCN, SO<sub>2</sub>, CO,  
AR, PAHs, K-PAHs  
hluk, vysoké T,  
vibrace, plyny, prach

## Problémy:

- ↙ OV z praní uhlí ( oddělení hlušiny )
- ↙ prachové úlety
- ↙ OV: fenoly, aromáty, oleje, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- ↙ prach: vykládání, mletí, plnění komor, karbonizace, hašení, třídění, drcení



# Obecné schéma primární výroby a rafinace kovů



# Výroba železa a oceli

Železo - redukce Fe rudy koksem ve vysoké peci

Fe rudy:

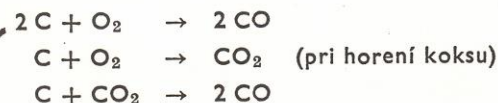
- ↪  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - Hematit
- ↪  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - Magnetit
- ↪  $\text{FeO}(\text{OH})$  - Limonit
- ↪  $\text{FeCO}_3$  - Siderit
- ↪  $\text{FeS}_2$  - Pyrit - S - negativní ovlivnění kvality železa

# Výroba železa

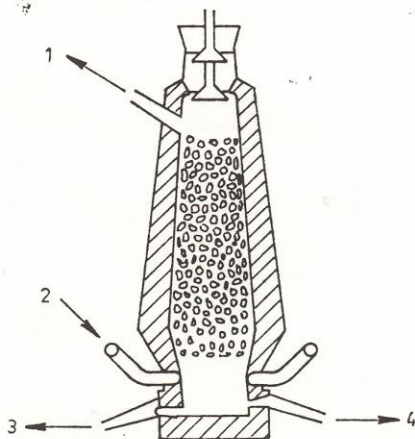
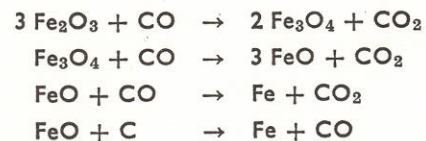
2 až 3 t železnej rudy (podľa obsahu Fe),  
1 t koksu,  
0,4 t vápenca,  
3 až 6 t vzduchu,  
60 až 70 m<sup>3</sup> vody.

Vysoká pec pracuje nepretržite.

Podľa teploty prebieha v peci niekoľko chemických reakcií:

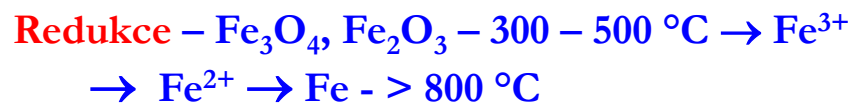


Redukcia železa prebieha účinkom C a CO



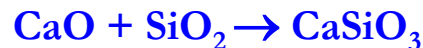
Obr. 5-18. Schéma vysokej pece

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



**CaO:**

- tavidlo - snižuje BT SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nečistoty)  
snižuje spotrebu koksu
- neutralizace – neutralizace kyselé strusky SiO<sub>2</sub>,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (koroze vyzdívky)



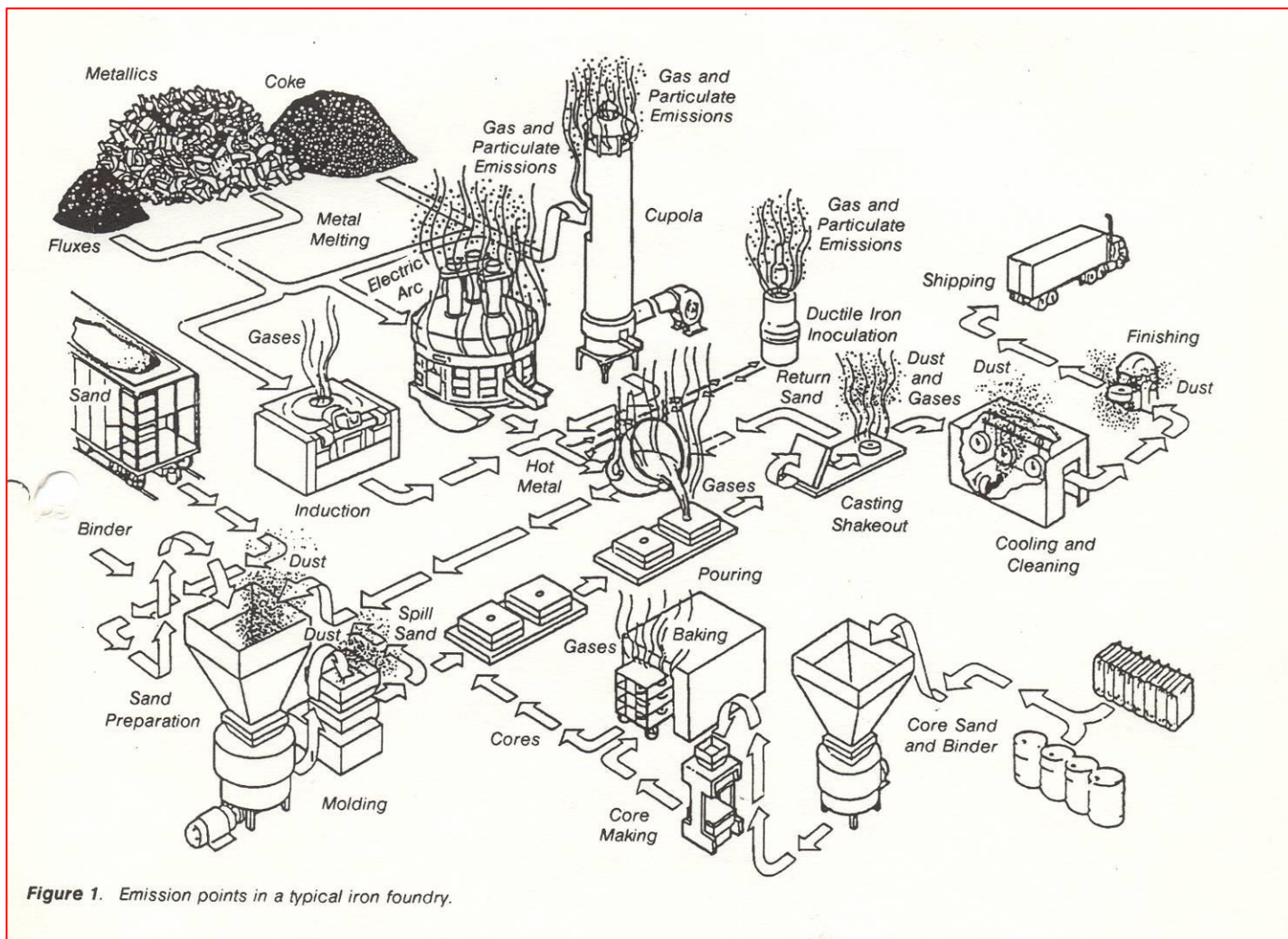
- odstraňuje S z Fe:



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

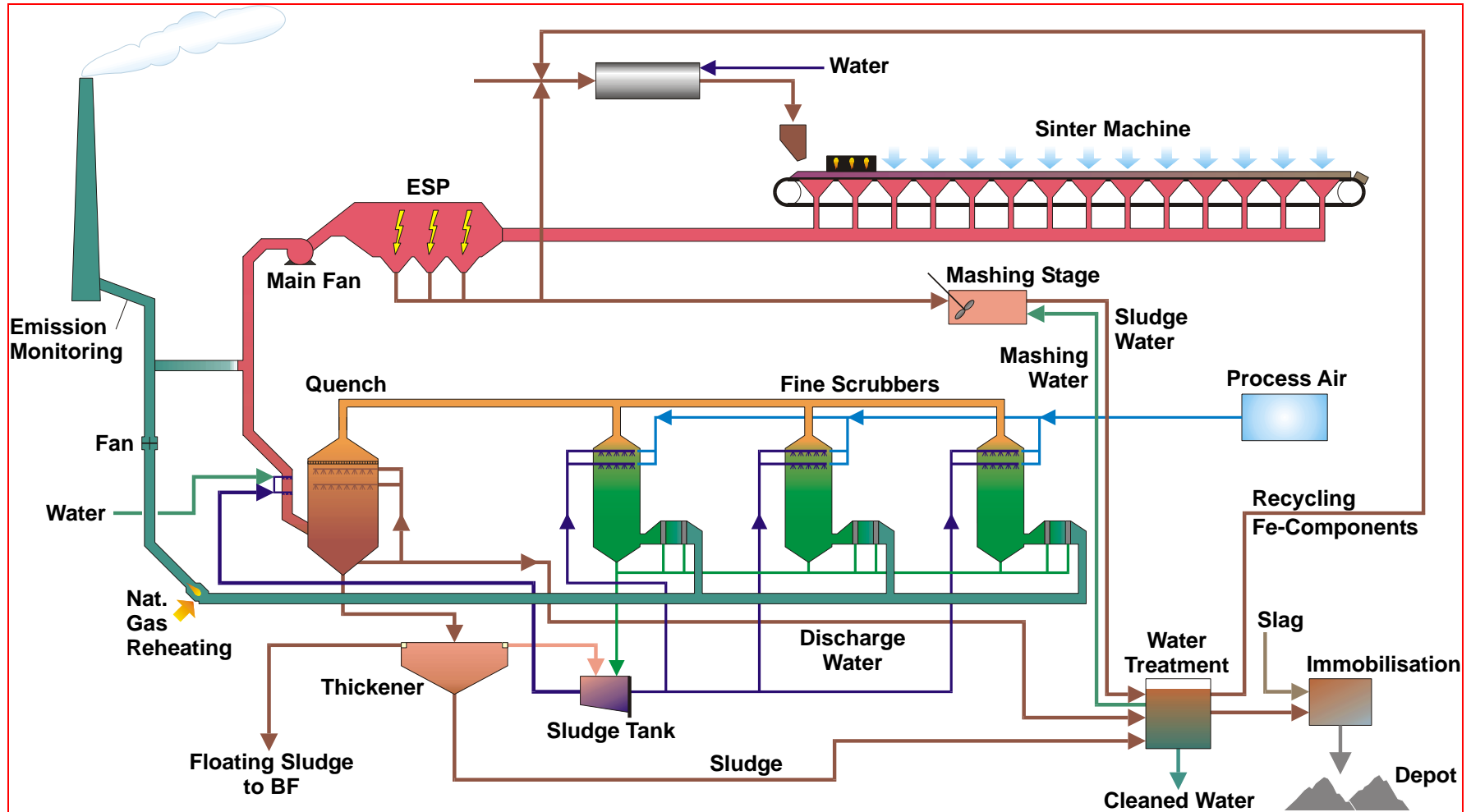
není kujné, křehké - ďalší zpracování – odlévání  
→ ďalší zpracování (oxidace vzduchem  
nebo O<sub>2</sub>) → ocel, slitiny

# 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**

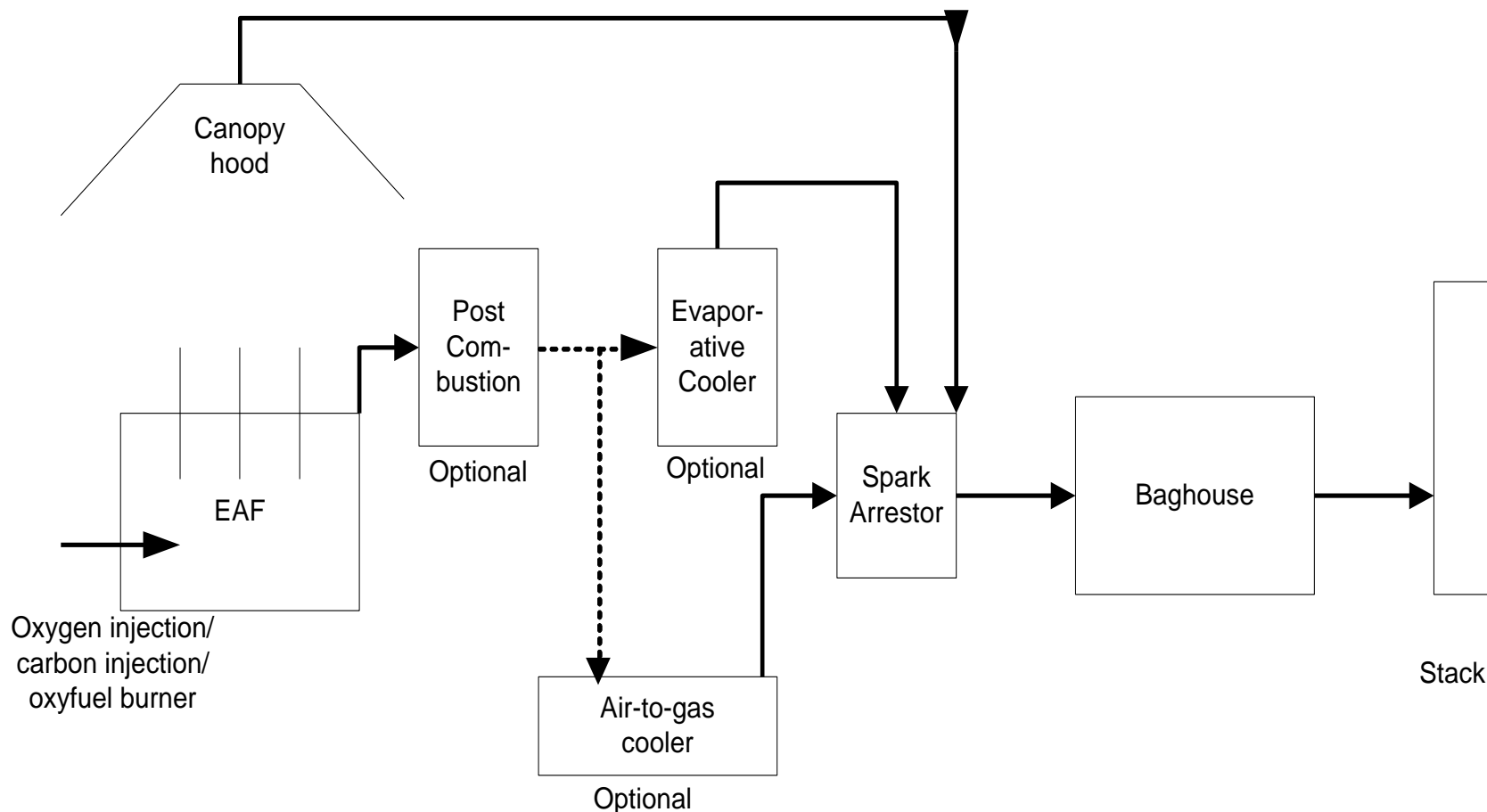
**2 způsoby:**

- ↪ 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

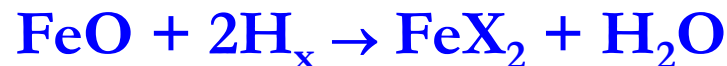
Struska s výroby slitin

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

Struska:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$

## ↪ Vysokopecní plyn – $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{SO}_2$ , T.č.

## ↪ OV kyselé – zpracování oceli na hutnické výrobky – na povrchu $\text{FeO}$ → moření v $\text{Mn}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$



Kyselé OV

# Hutnické odpady

OV – velká spotřeba  $O_2$



Regenerace, recyklace

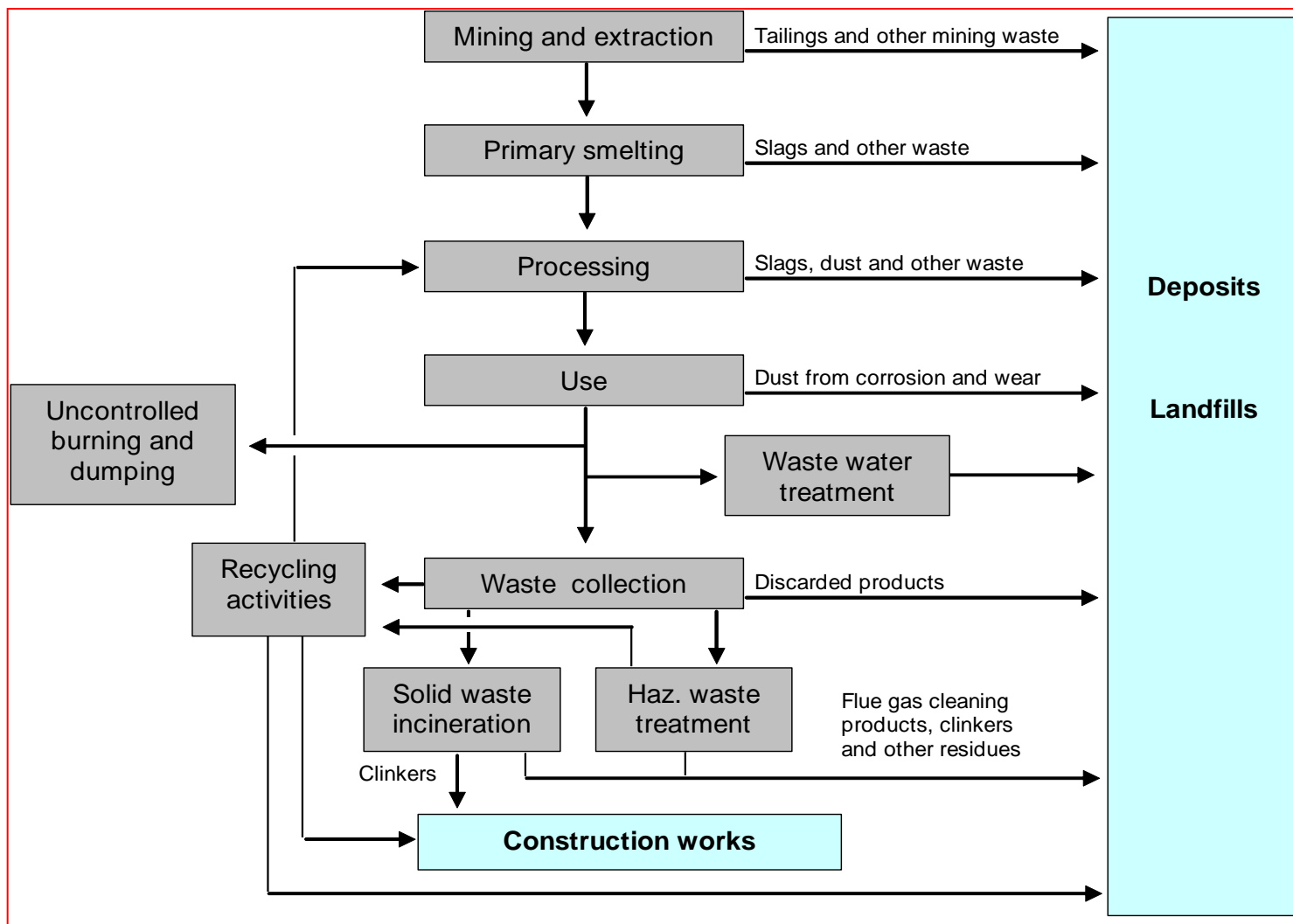
↪ Tuhé kaly – odstranění elektromagneticky

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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$

Výroba :

- 1) výroba čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z rudy
- 2) výroba Al elektrolýzou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rozpuštěného v roztaveném kryolitu ( $\text{NaAlF}_4$ )

Bauxit – mletí, drcení, sušení, mletí (prach) → žíhání ( +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

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

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

↓

$\text{Al}_2\text{O}_3$  → elektrolýza → Al

# Neželezná metalurgie – výroba hliníku

Čistý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se rozpustí v  $\text{NaAlF}_4$  → 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

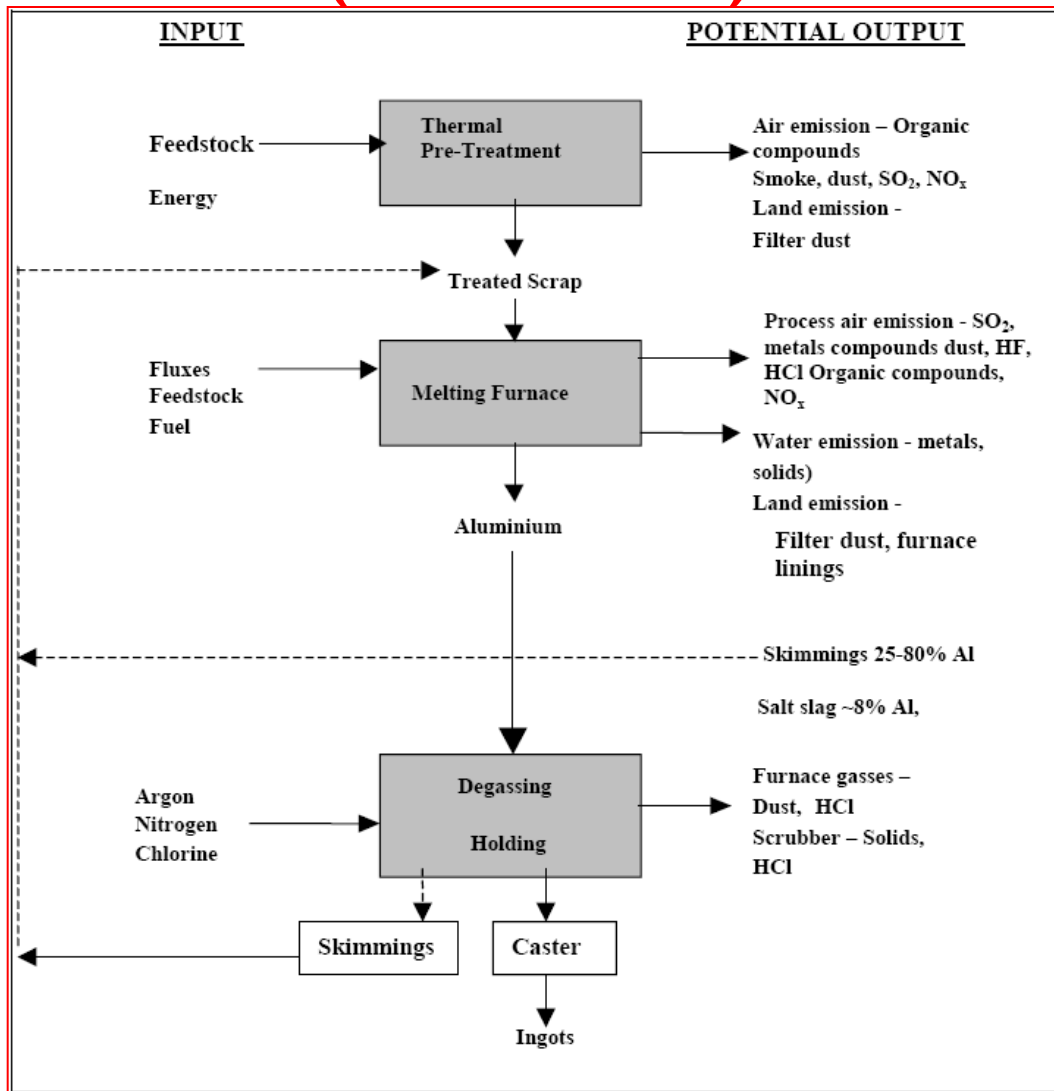
F-, HF,  $\text{CF}_4$  (elektrolýza)

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)

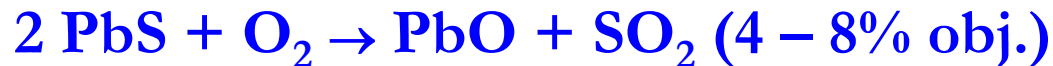


# Neželezná metalurgie – výroba olova

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

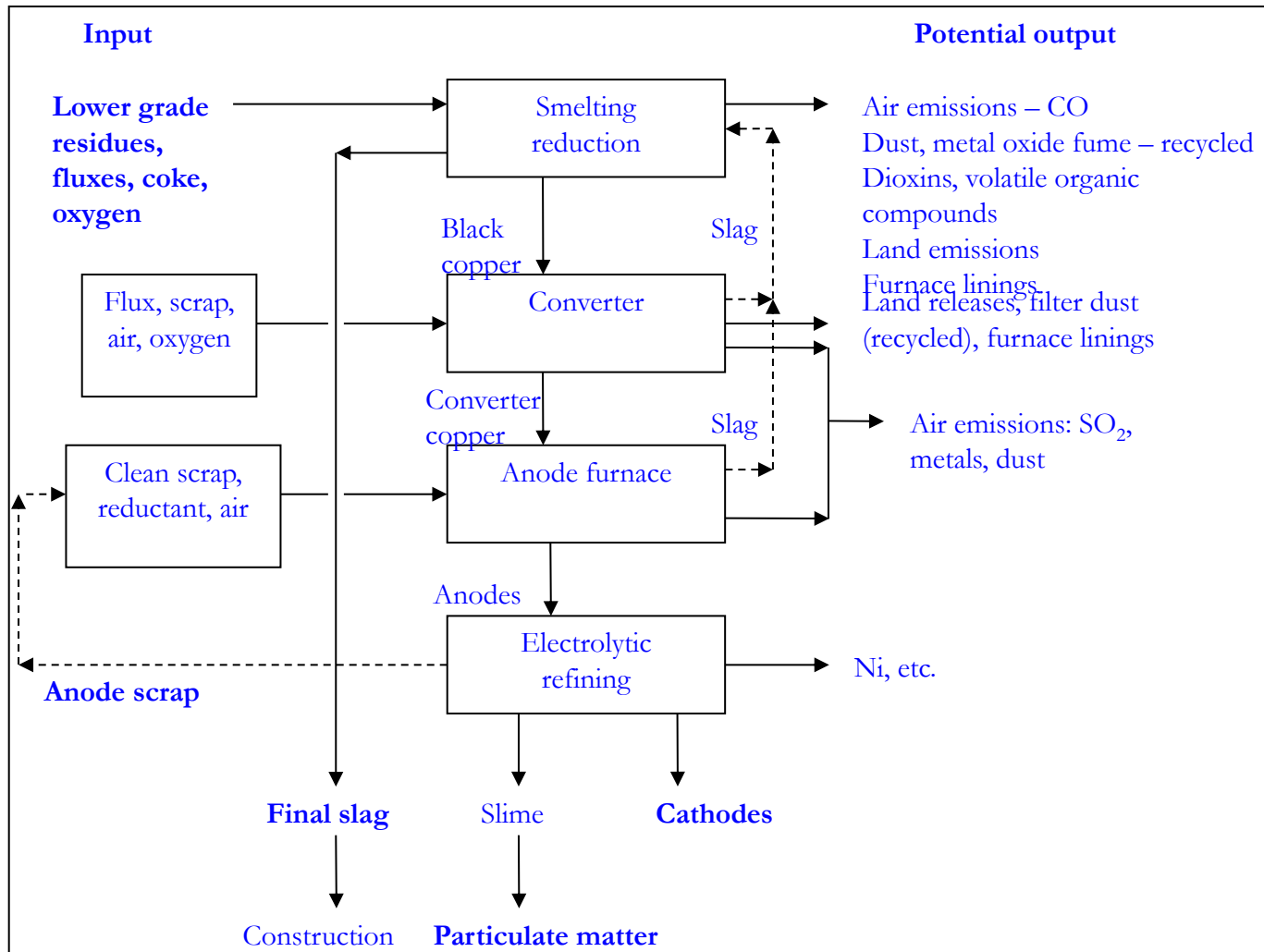
Antimon ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) → pražení (350 – 450 °C )



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



SO<sub>2</sub>, kovy



S<sub>2</sub> - (tavením s koksem, CaSO<sub>4</sub>..)

elýza



Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> + FeS (30 – 45% Ni)

redukce (dřevěné uhlí)



koncentrát (80% Ni) → tavení →

NiO<sub>x</sub>