

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

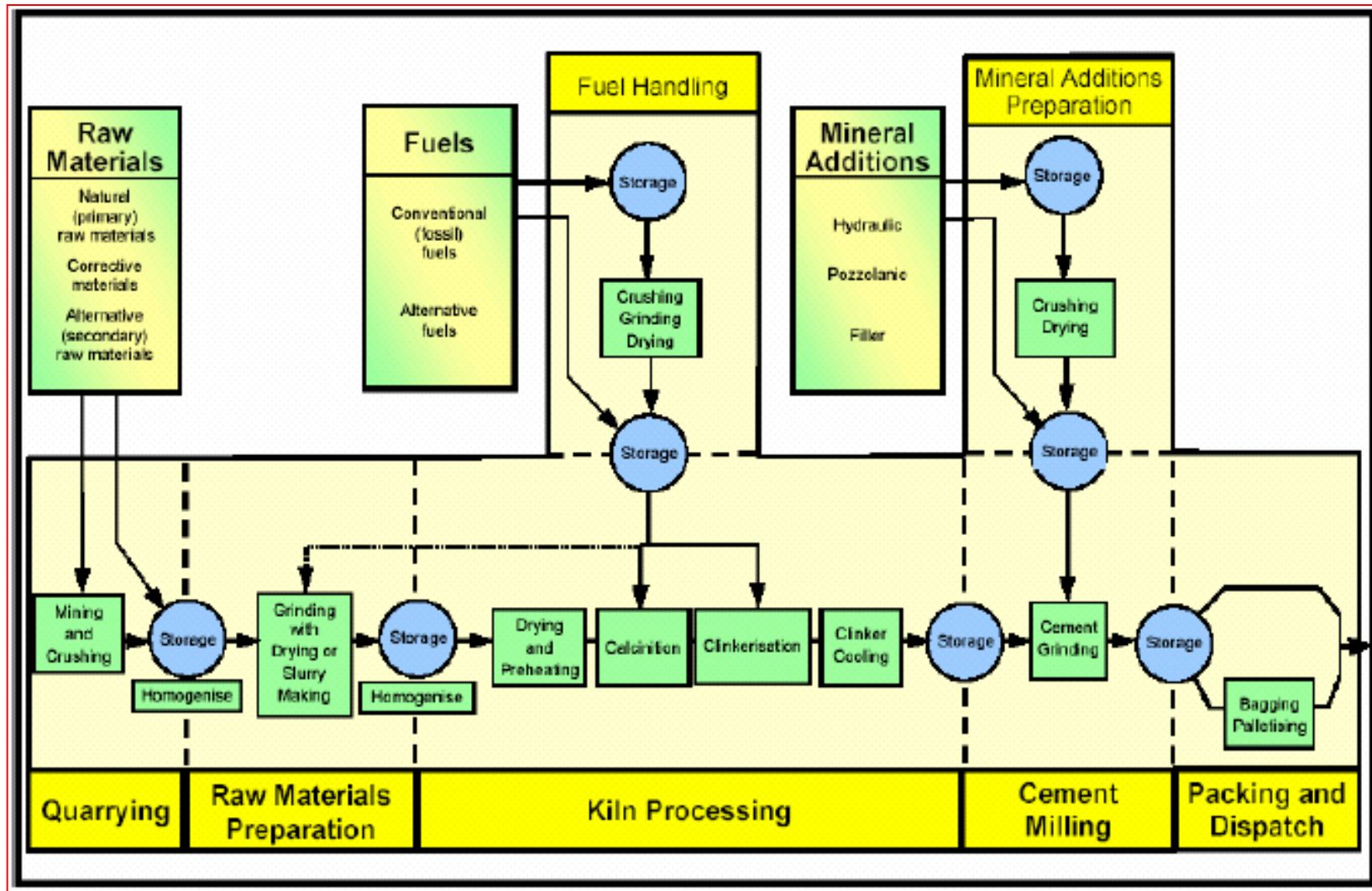


Schéma výroby cementu

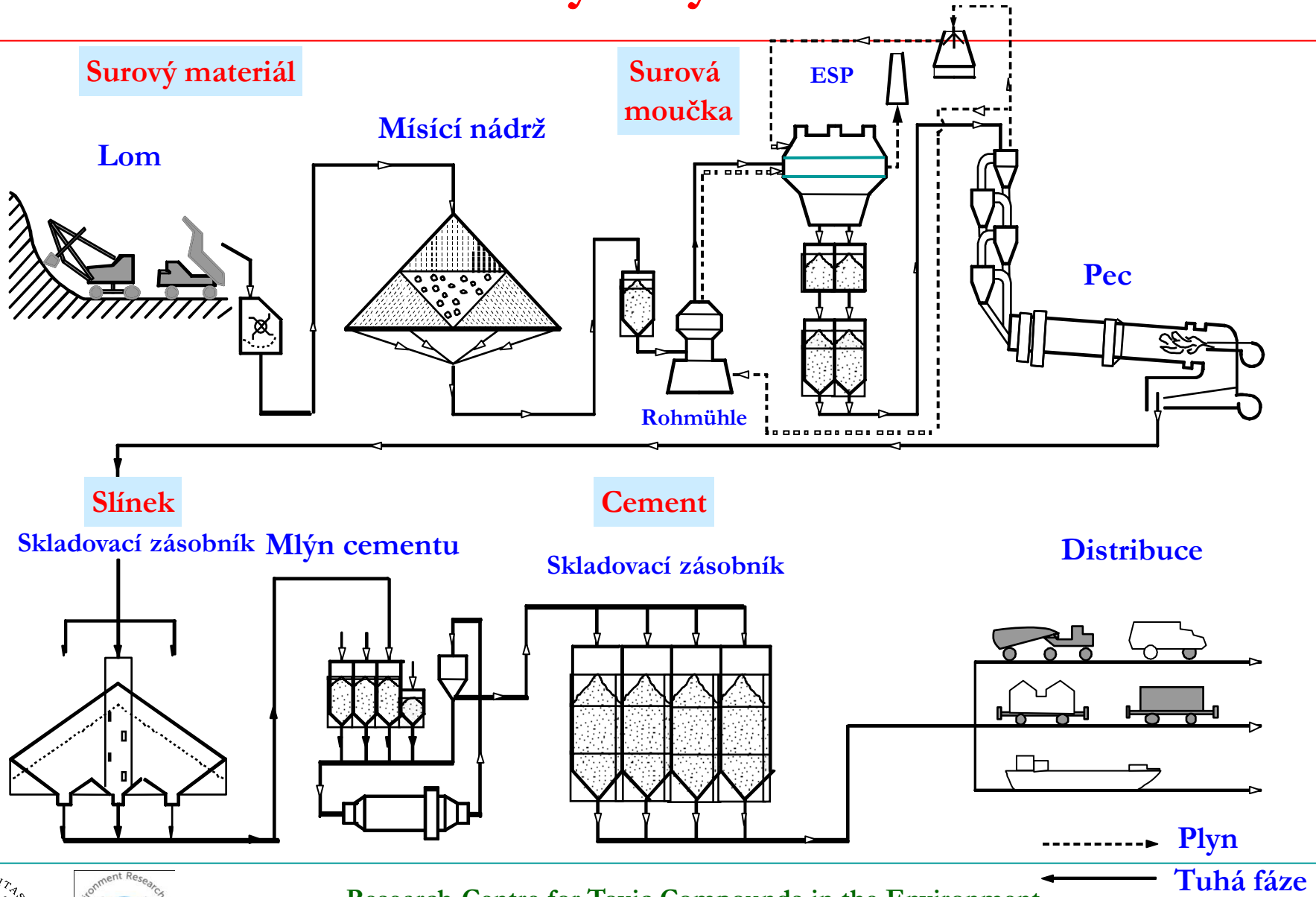


Schéma výroby cementu

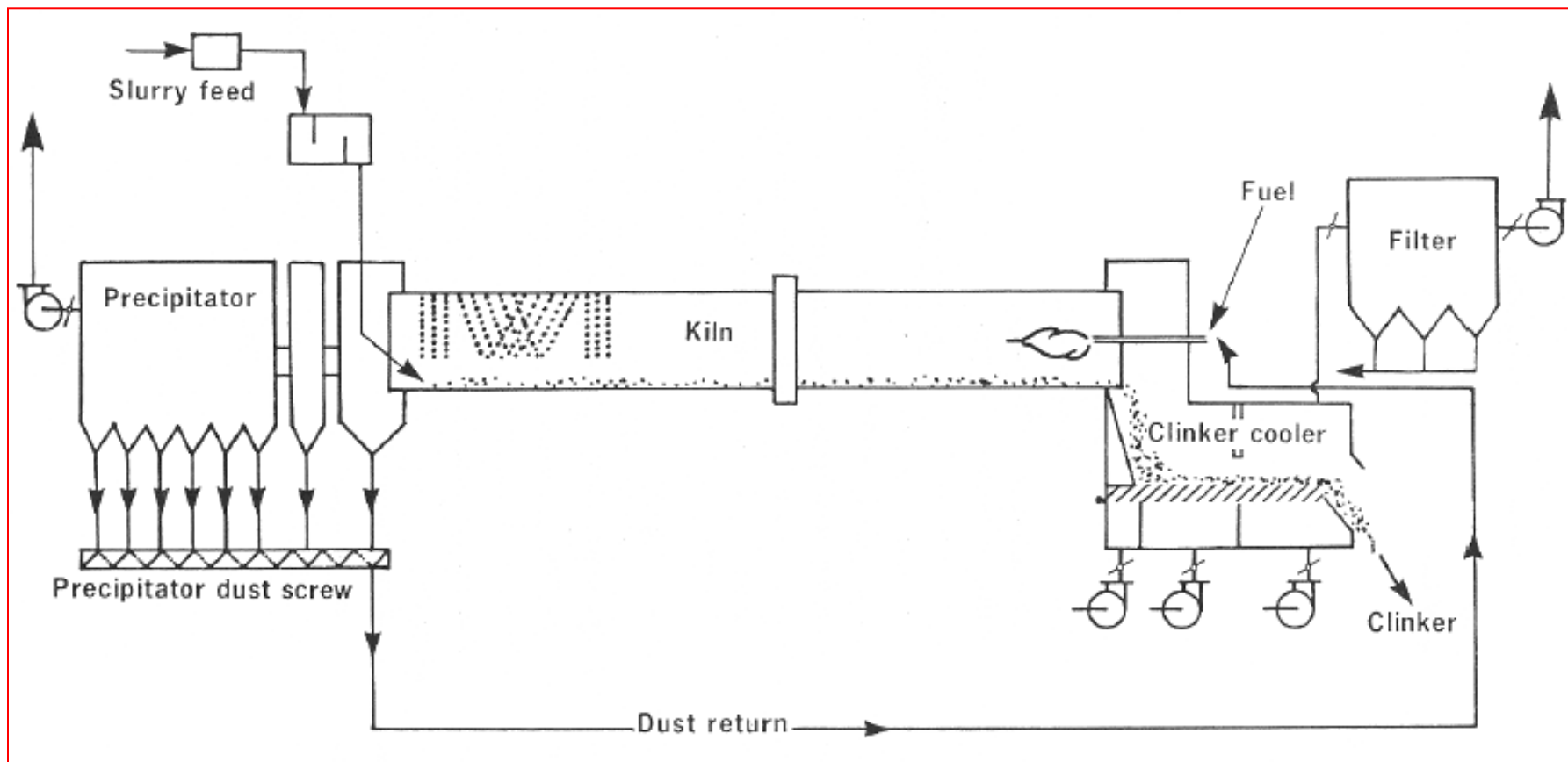


Schéma výroby cementu

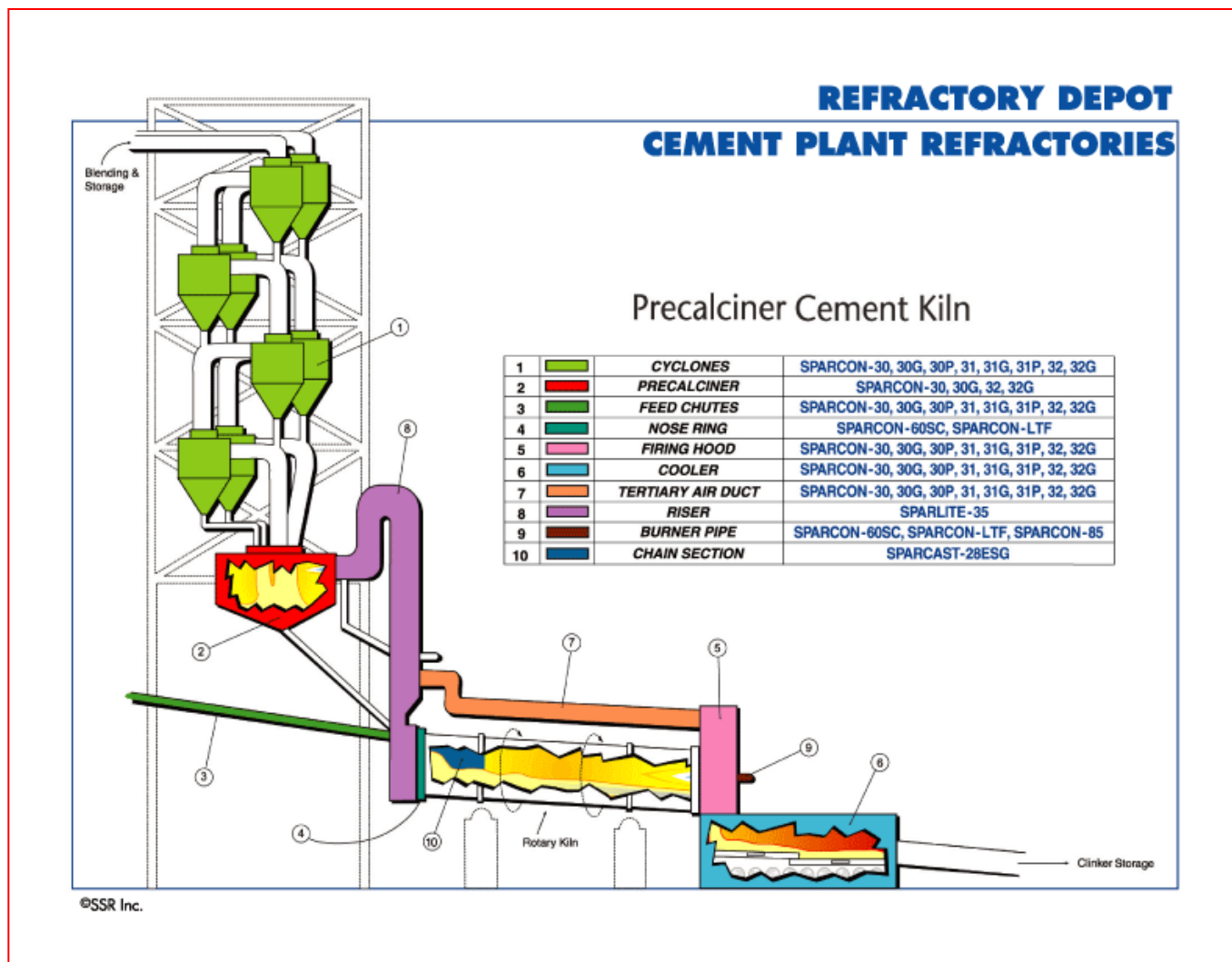
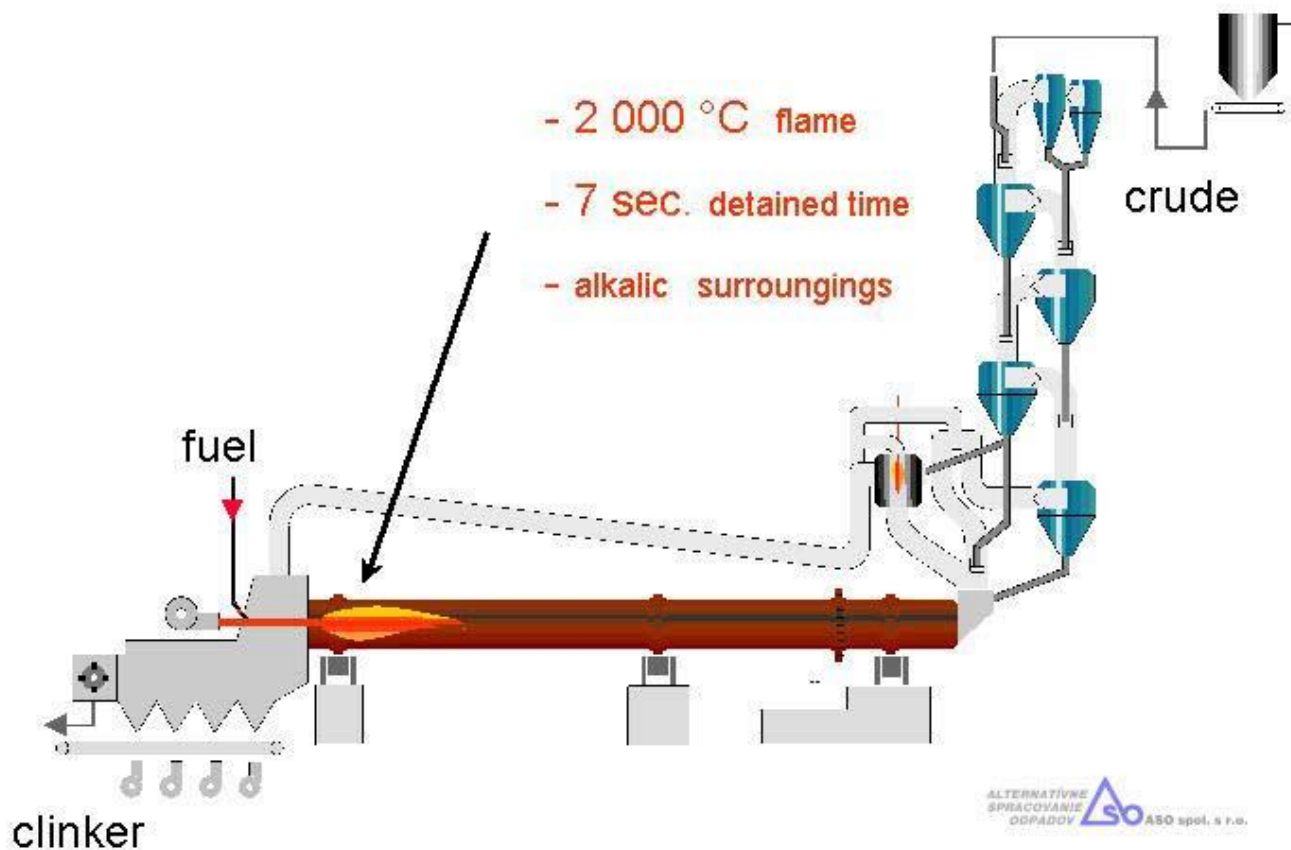
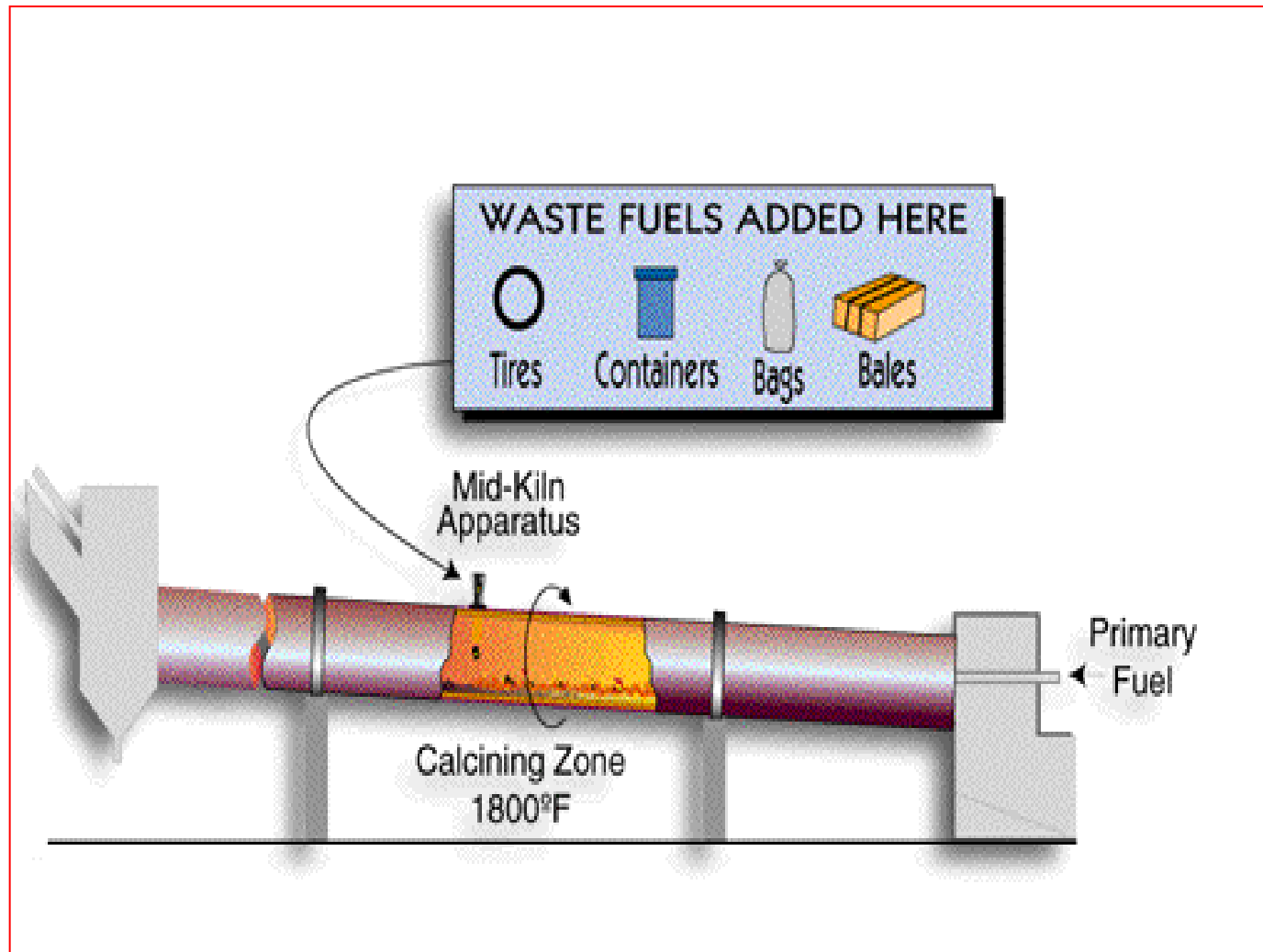


Schéma výroby cementu

Cement rotary kiln



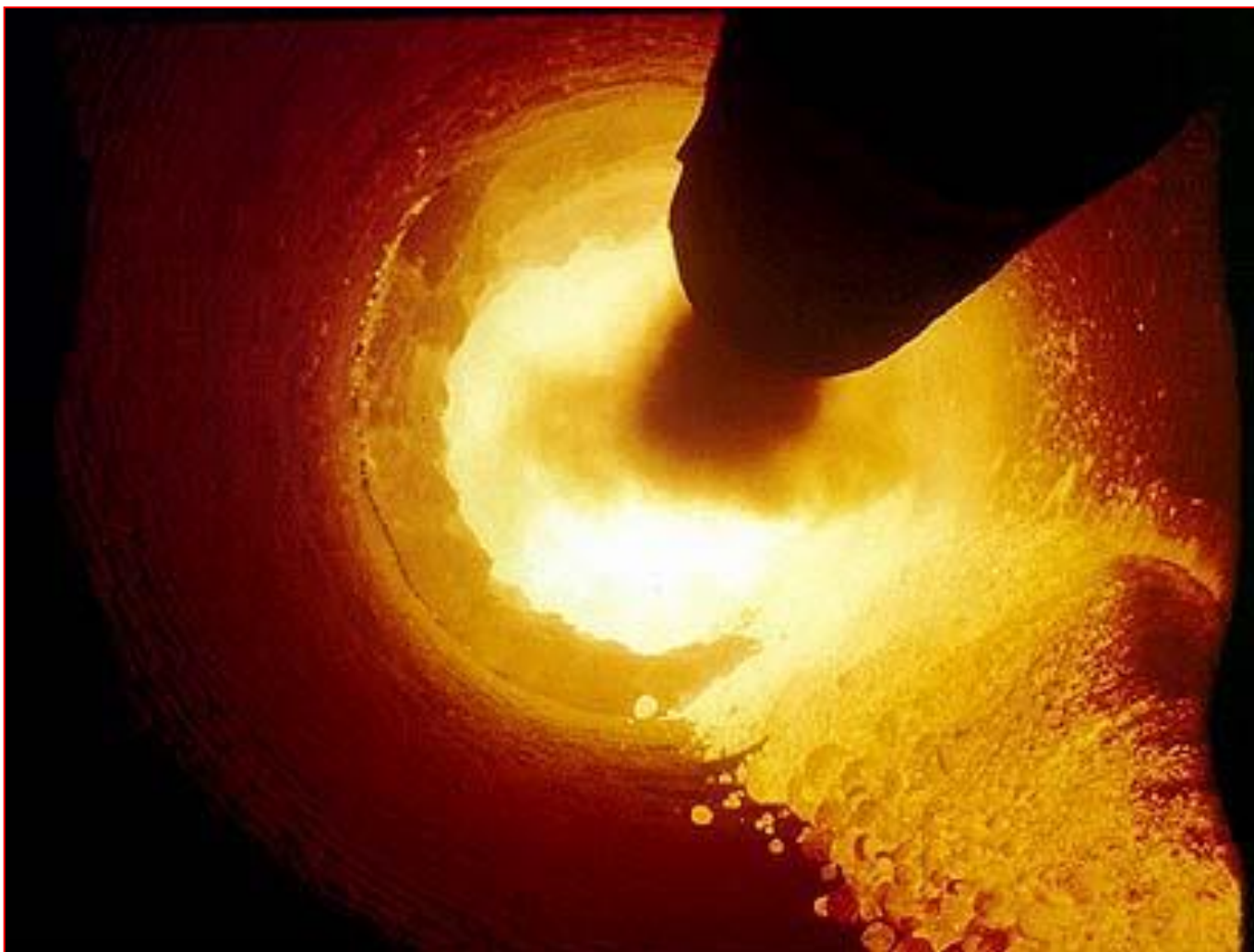
Dlouhá mokrá pec



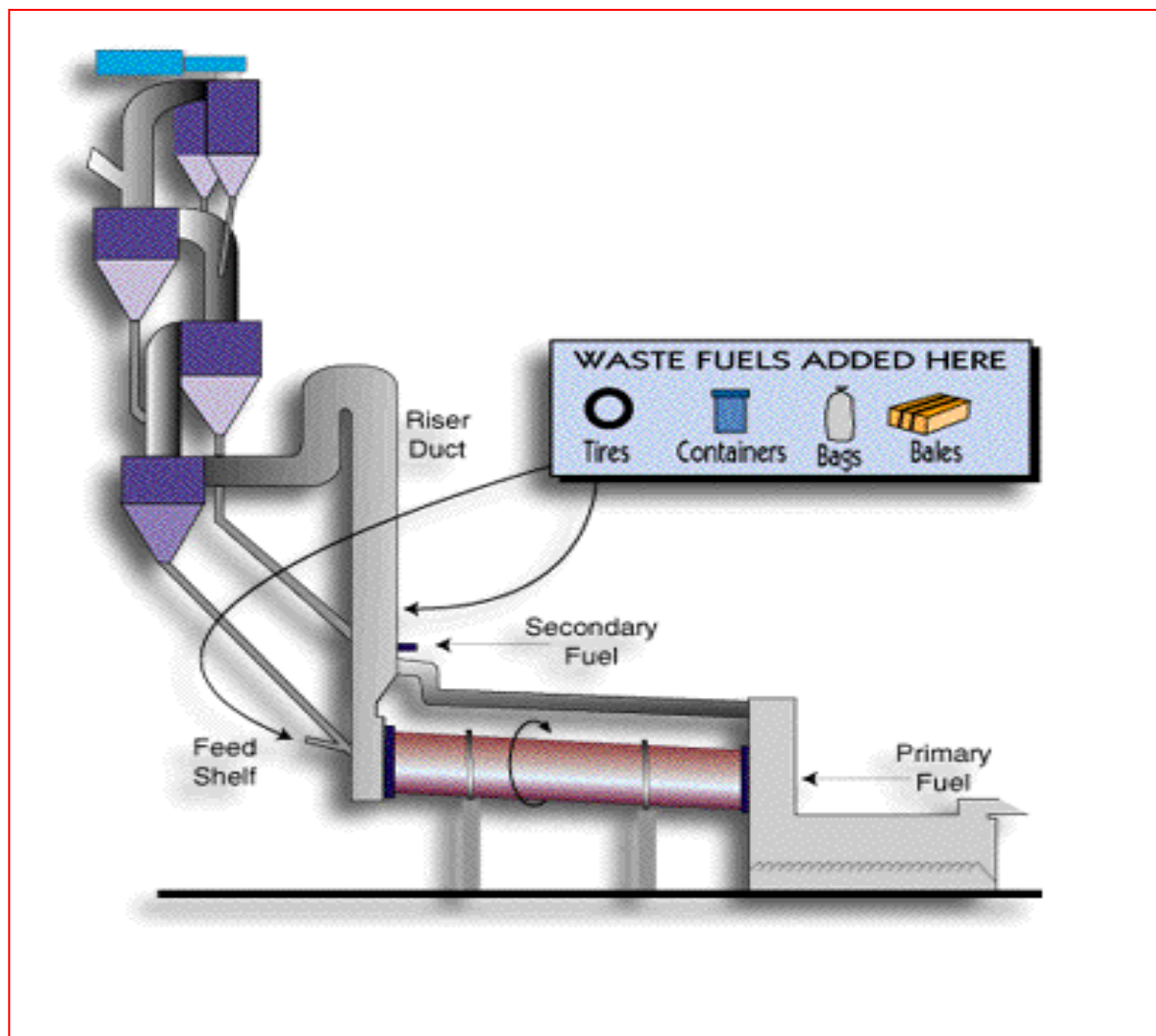
Dlouhá mokrá pec



Cementárenská pec – hlavní hořák



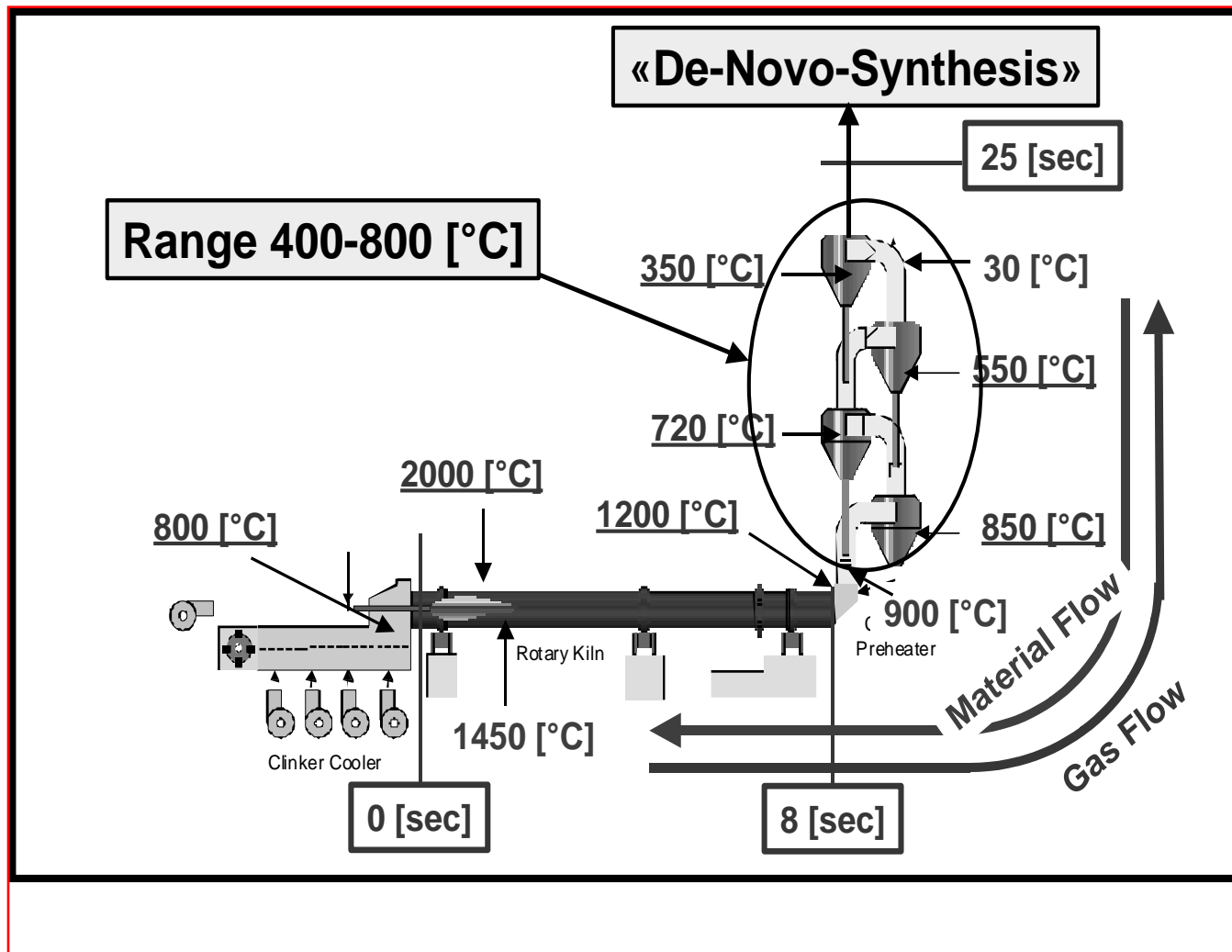
Suchý předeřřivač a předkalcinační pec



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

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

Homogenizace surovin – emise SiO_2

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

NO_x

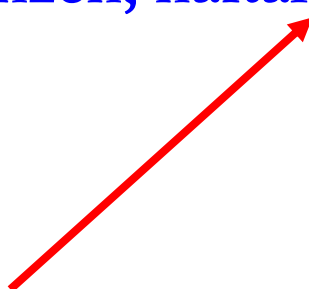
Metalurgické výroby – výroba koksu

- ↪ 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

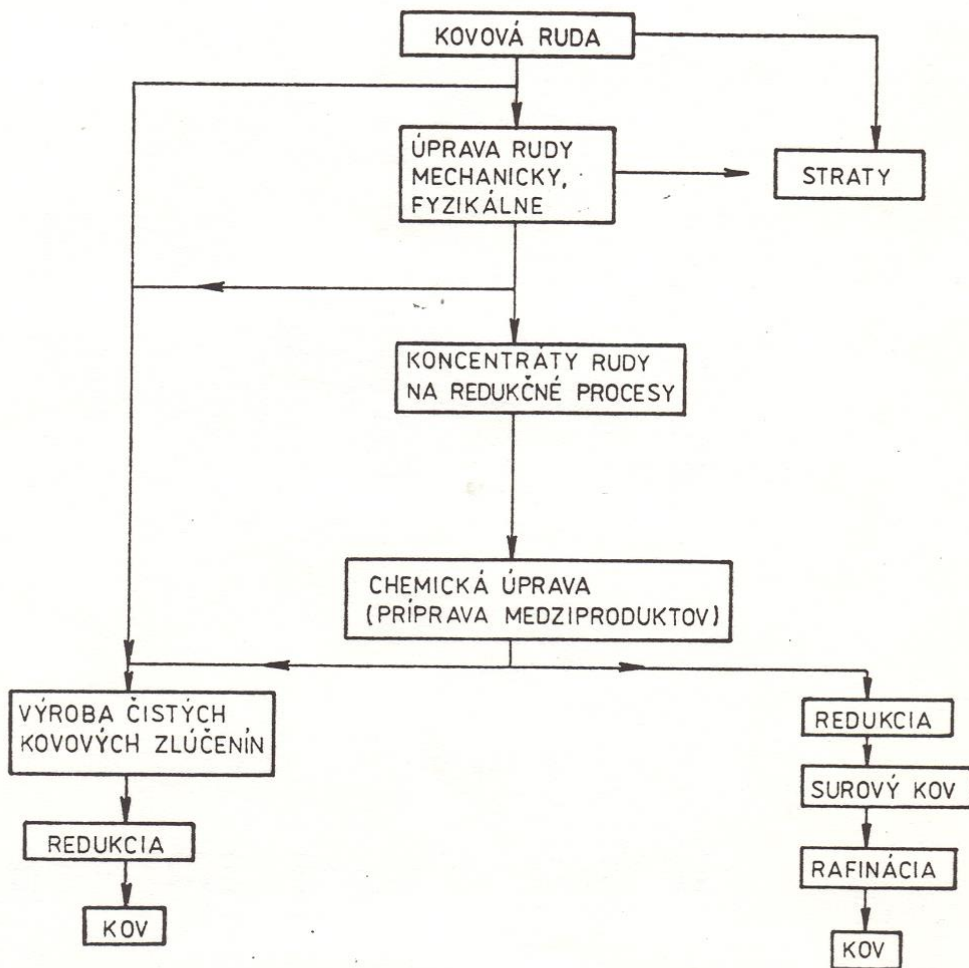
	[%]
suchý koks	74-78
koks.plyn	15-17
surový dehet	3,2-3,8
pyrogenetická voda	2-5
surový benzen	0,9-1,2
NH ₃	0,2-0,32
naftalen	0,03-0,06
sirovodík	0,2-0,3
fenoly	0,11-0,18
pyridin	0,04-0,08

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

Problémy:

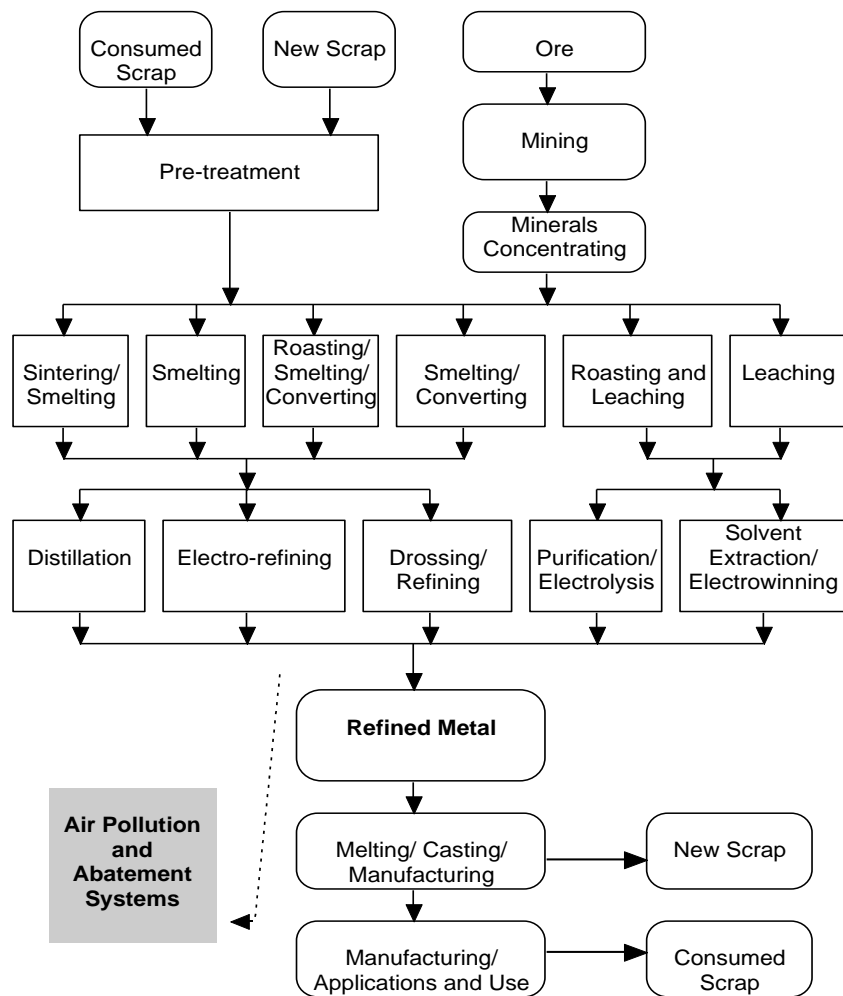
- ↙ OV z praní uhlí (oddělení hlušiny)
- ↙ prachové úlety
- ↙ OV: fenoly, aromáty, oleje, NH₃, H₂SO₄
- ↙ prach: vykládání, mletí, plnění komor, karbonizace, hašení, třídění, drcení

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:

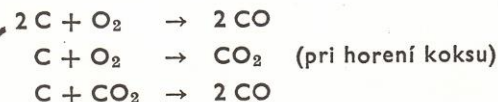
- ↪ Fe_2O_3 - Hematit
- ↪ Fe_3O_4 - Magnetit
- ↪ $\text{FeO}(\text{OH})$ - Limonit
- ↪ FeCO_3 - Siderit
- ↪ FeS_2 - Pyrit - S - negativní ovlivnění kvality železa

Výroba železa

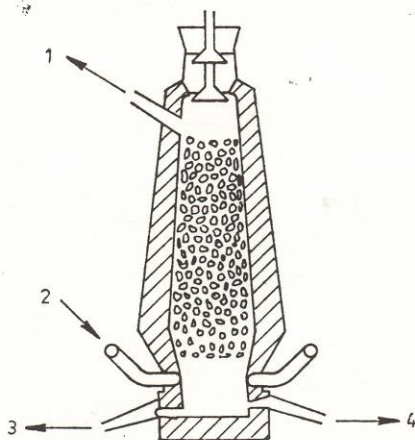
2 až 3 t železnej rudy (podľa obsahu Fe),
1 t koksu,
0,4 t vápenca,
3 až 6 t vzduchu,
60 až 70 m³ vody.

Vysoká pec pracuje nepretržite.

Podľa teploty prebieha v peci niekoľko chemických reakcií:

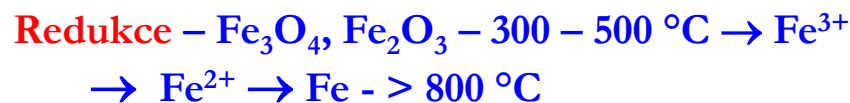


Redukcia železa prebieha účinkom C a CO



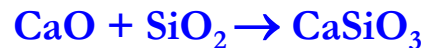
Obr. 5-18. Schéma vysokej pece

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



CaO:

- tavidlo - snižuje BT SiO₂, Al₂O₃ (nečistoty)
snižuje spotrebu koksu
- neutralizace – neutralizace kyselé strusky SiO₂,
Al₂O₃ (koroze vyzdívky)



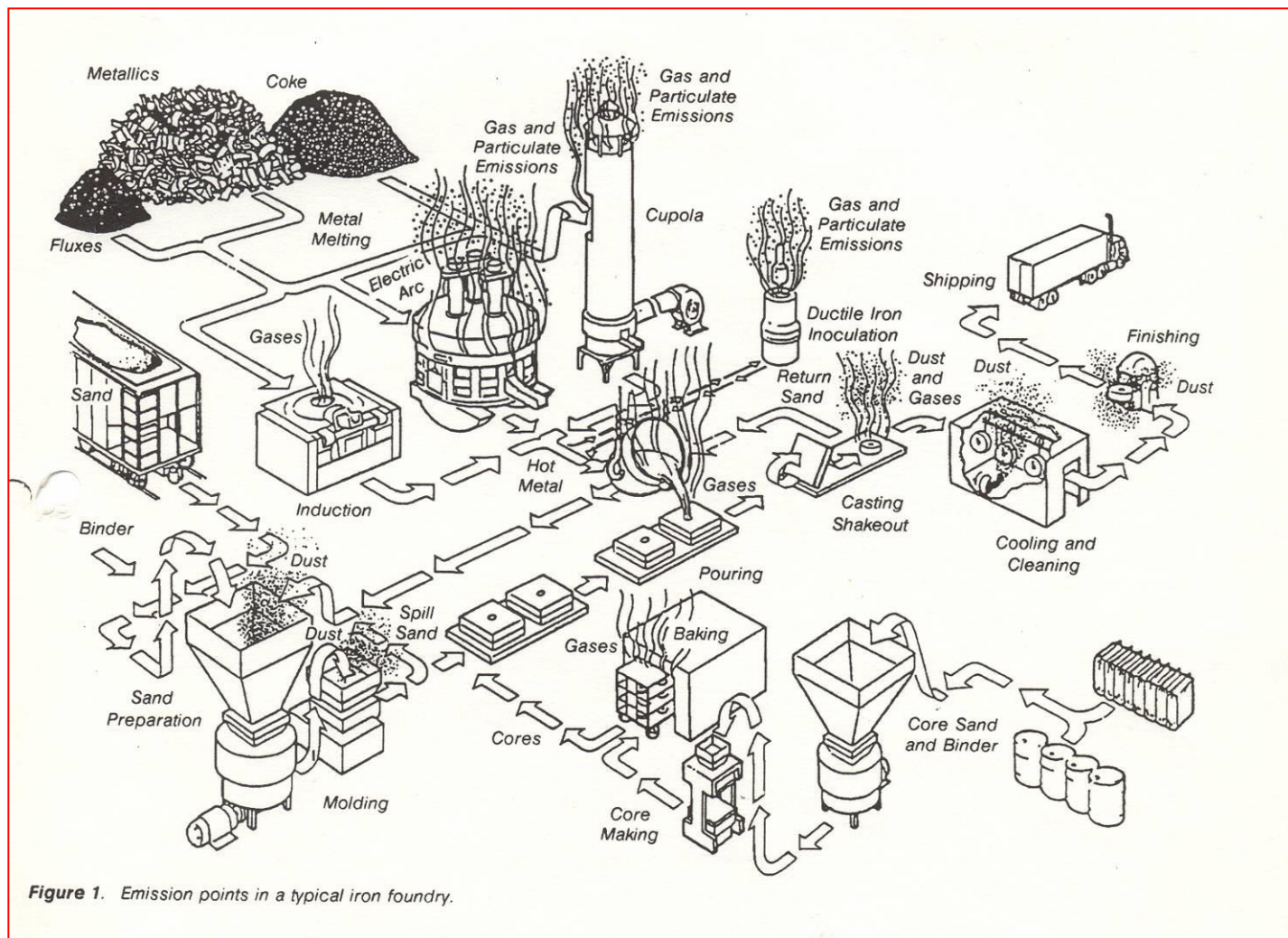
- odstraňuje S z Fe:



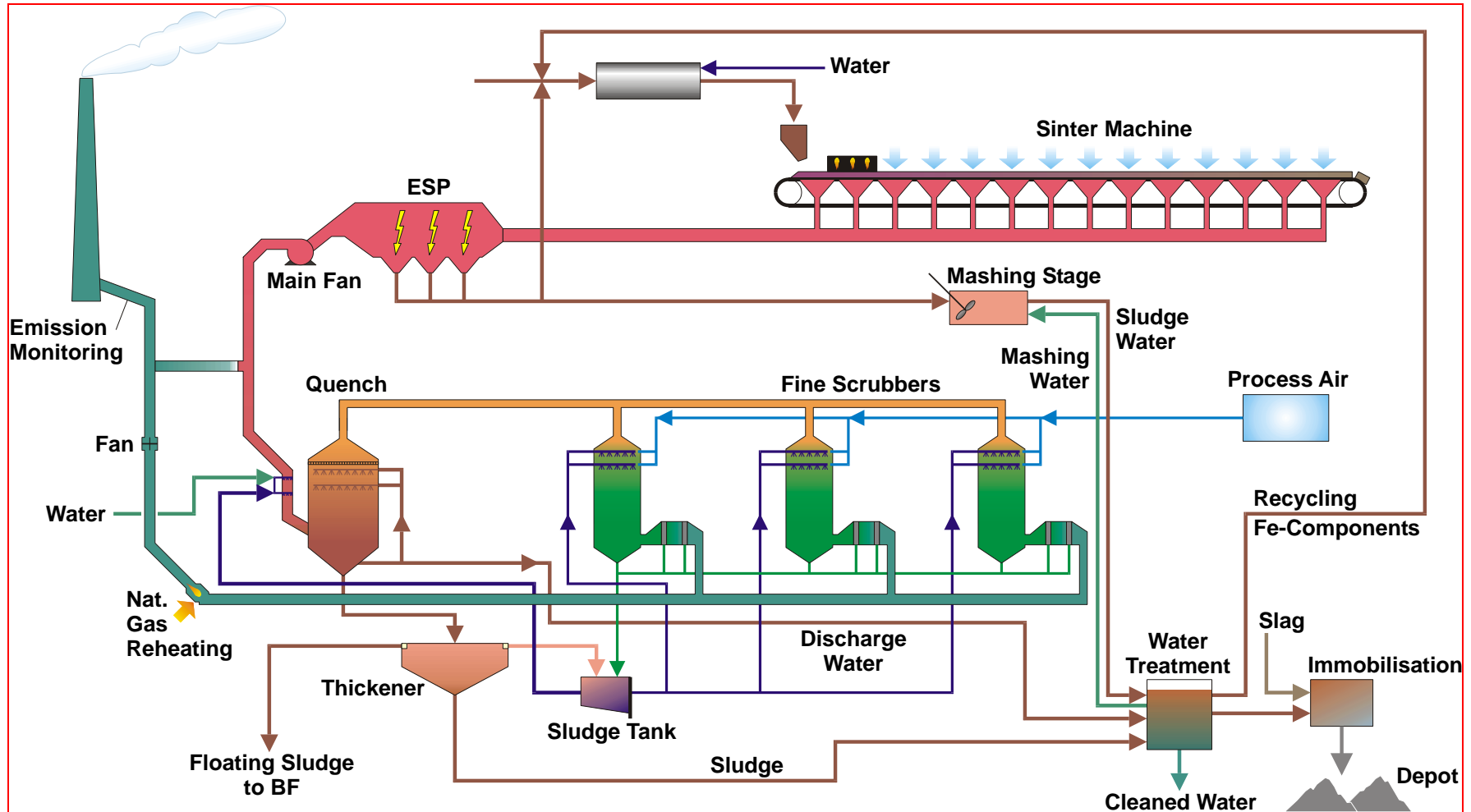
Surové Fe - 3-10% nečistot - 2- 5% C, ďalej Si,
Mn, P, S

není kujné, krehké - ďalší zpracování – odlévání
→ ďalší zpracování (oxidace vzduchem
nebo O₂) → 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

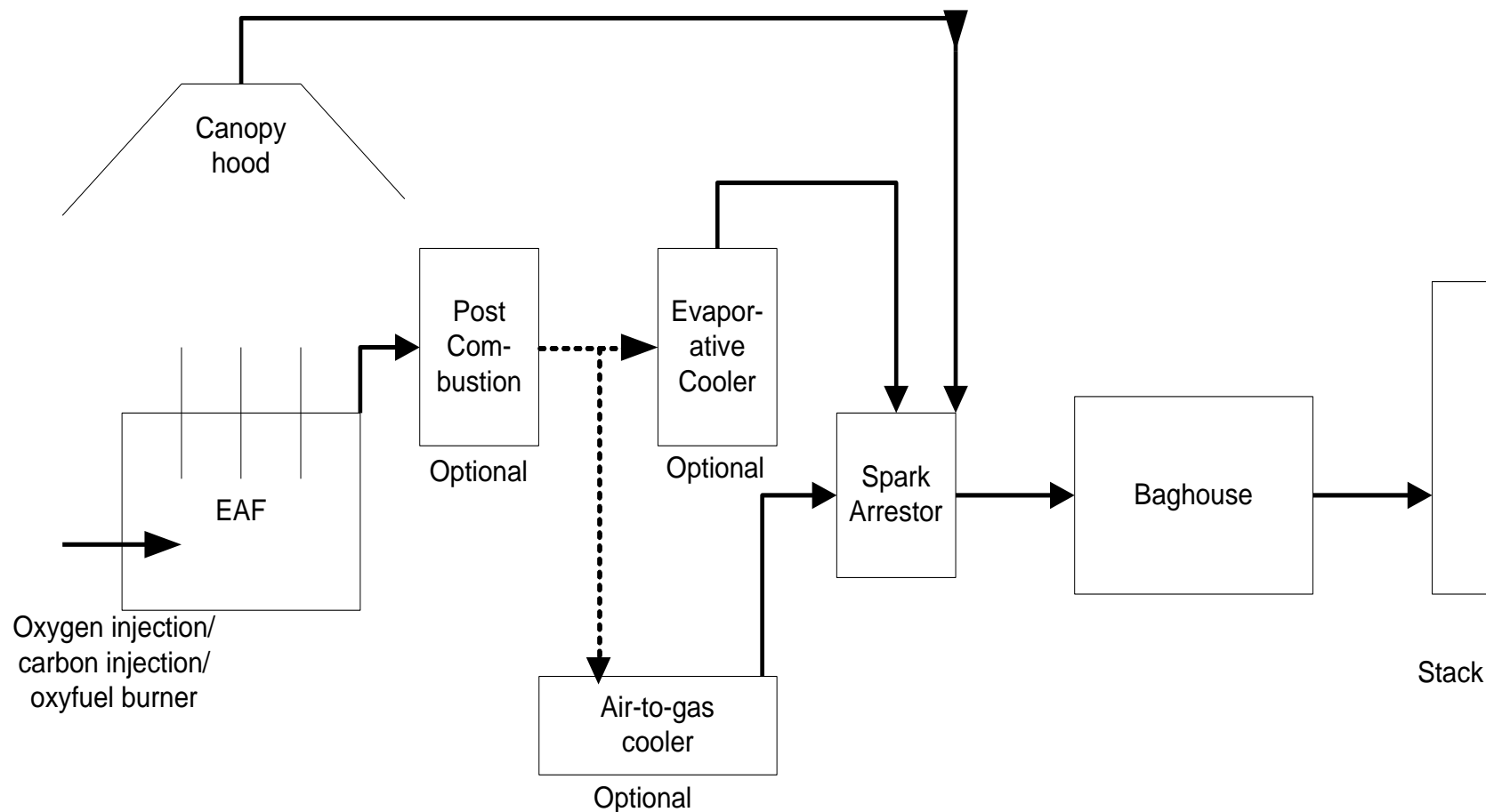
2 způsoby:

- ↪ 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

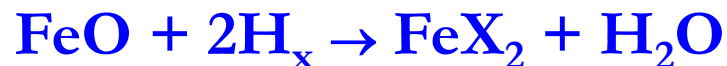
Struska s výroby slitin

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

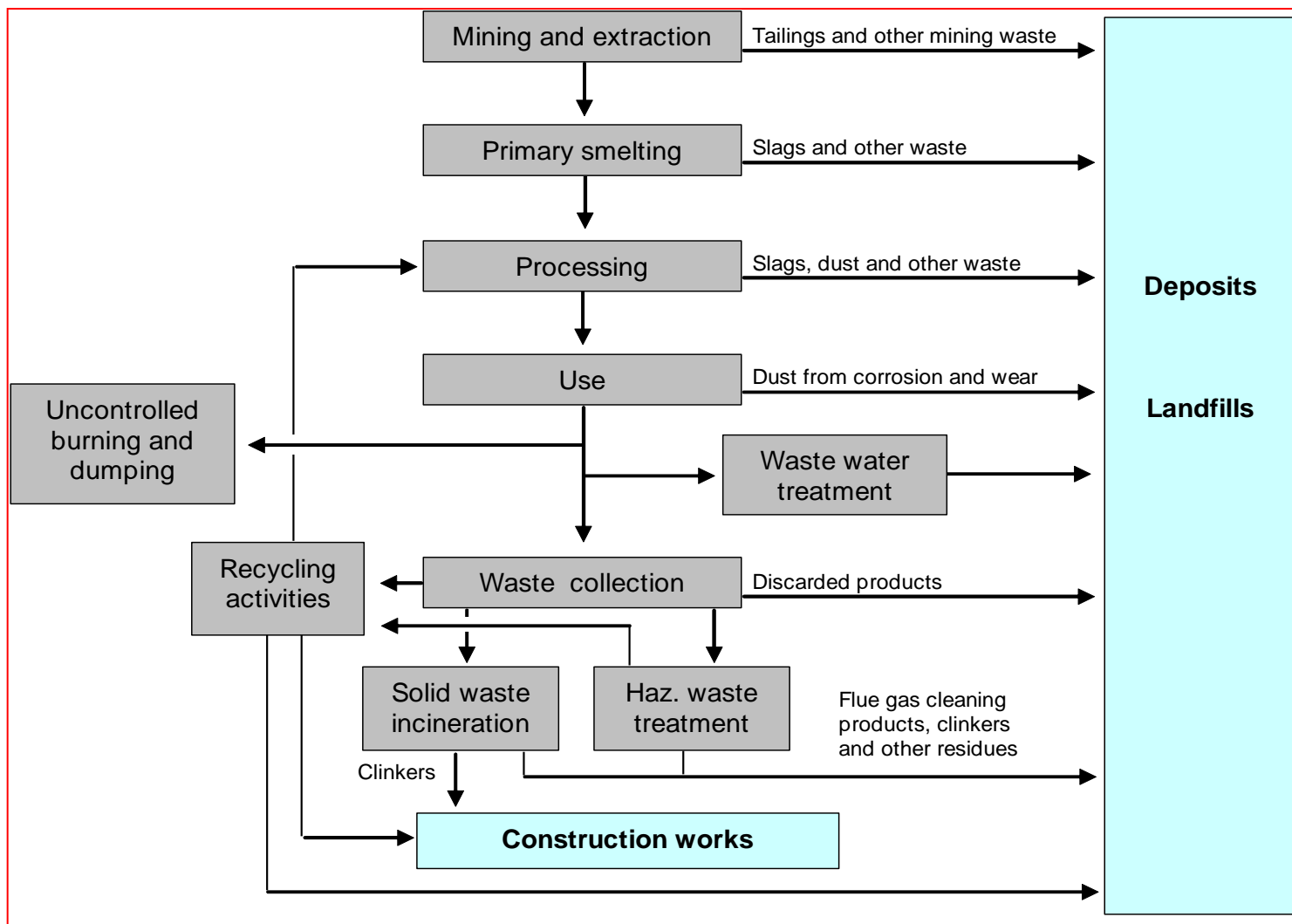
↪ Tuhé kaly – odstranění elektromagneticky

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

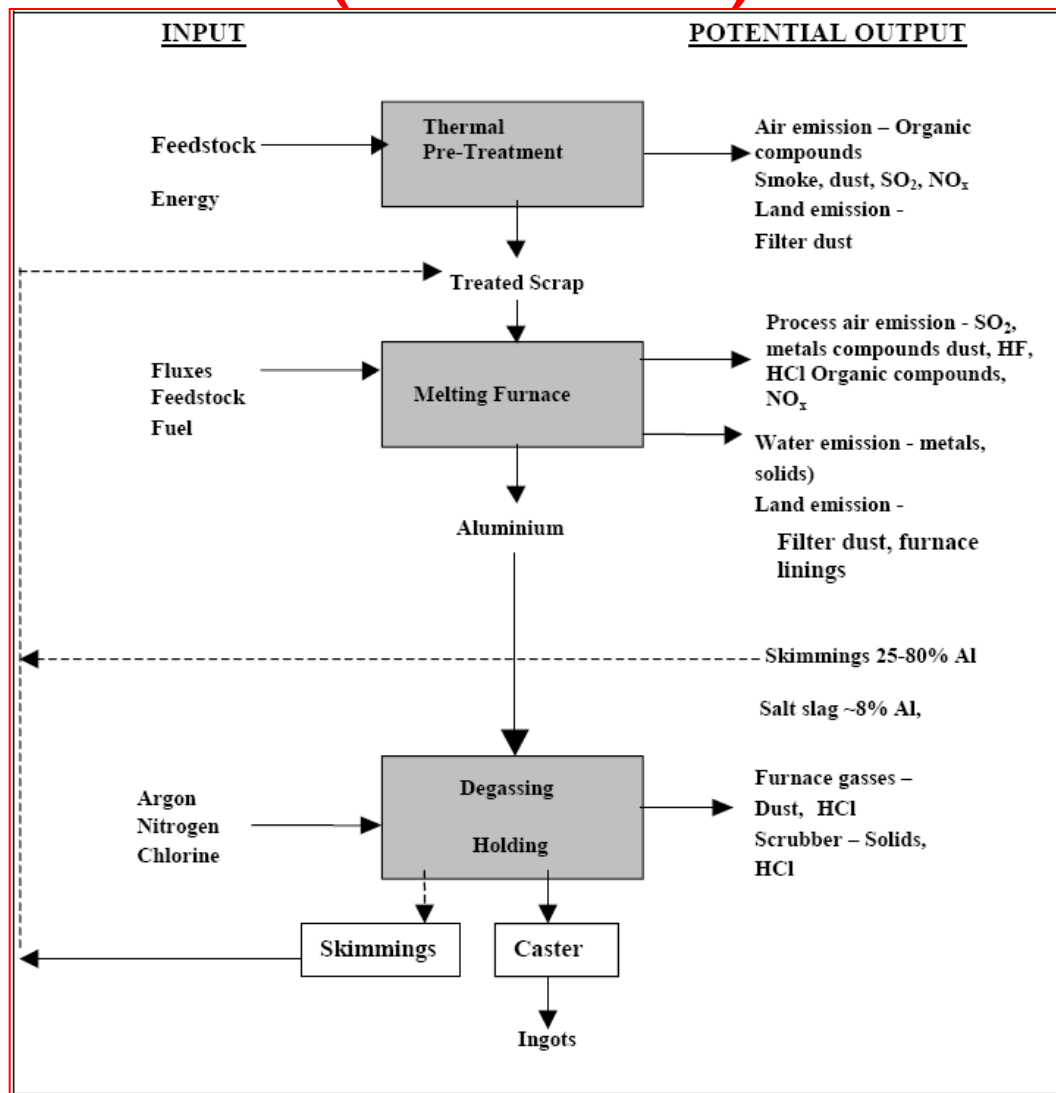
Čistý Al_2O_3 se rozpustí v NaAlF_4 → elektrolýza (Fe vana vyložená uhlíkem (katoda) se závěsnými C anodami $950\text{ }^\circ\text{C}$) → na (-) tekutý Al → na dně pod elektrolytem → vakuové odsávání → slévárna

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)

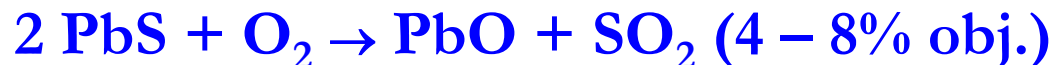


Neželezná metalurgie – výroba olova

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)



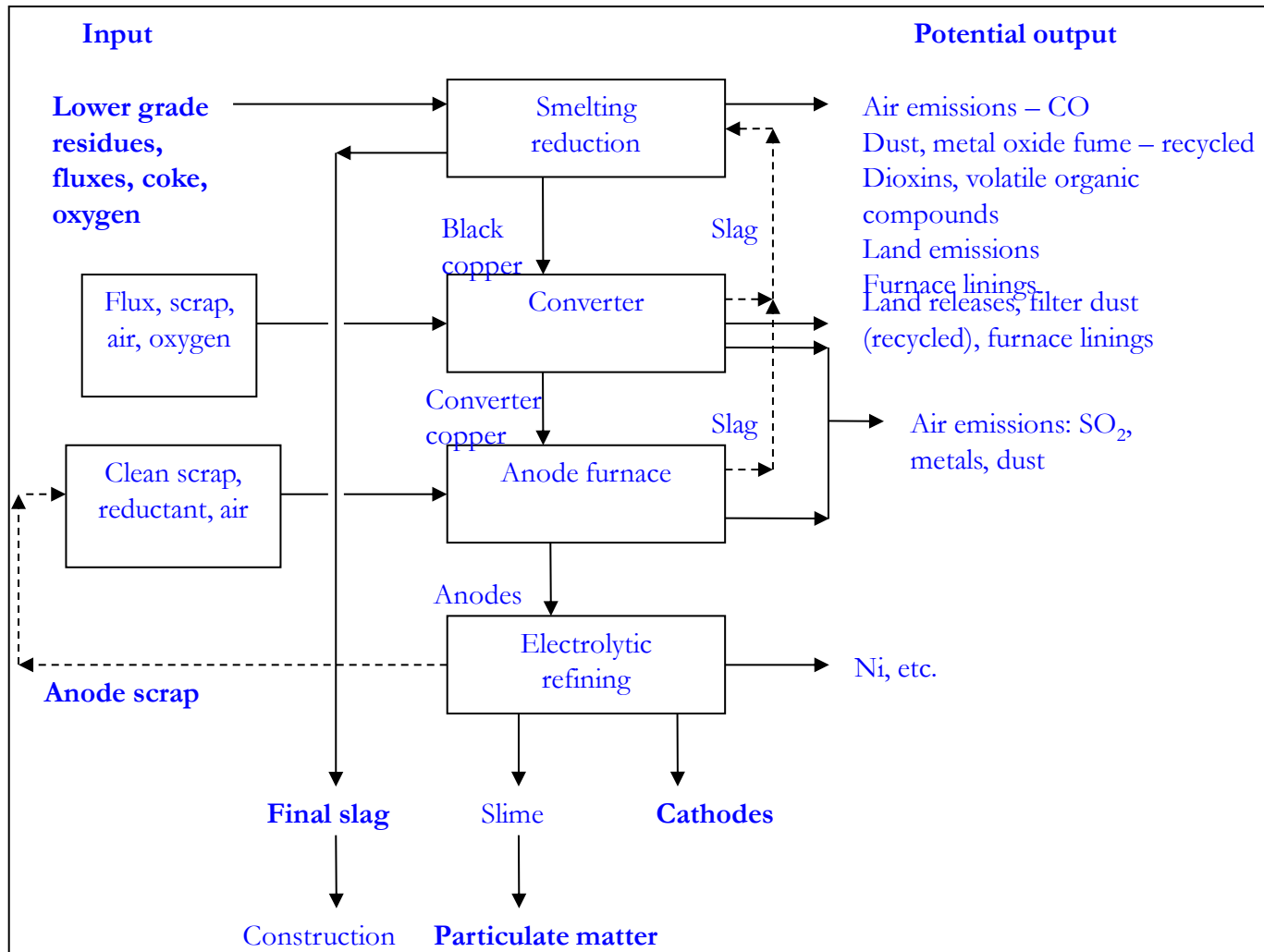
Sb ← redukce (šachtová pec) ← redestilace (80% Sb + As, Pb, Fe, Cu)

Neželezná metalurgie – výroba mědi

Chalkopyrit (CuFeS_2) → pražení → aglomerát



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