

Marian Mazur*, Robert Oleniacz*, Marek Bogacki*, Przemysław Szczygłowski*

Emisja zanieczyszczeń z pieca Achesona do grafityzacji wyrobów drobnych**

1. Wstęp

Do produkcji różnorodnych wyrobów z węgla i grafitu (elektrod, kształtek, past, uszczelek, szczotek, tygli itp.) stosowanych jest szereg procesów, w których wykorzystywany jest koks, węgiel i inne surowce, jak np. smoła (rys. 1). Węglowe lub grafitowe elektrody (anody i katody) oraz ogniotrwałe wyłożenia pieców są produkowane dla wielu procesów produkcji metali żelaznych i nieżelaznych, a w szczególności przy pierwotnym wytapianiu aluminium oraz produkcji żelazostopów i stali [1, 2]. Ponad 200 produktów różnych wielkości, kształtów i własności produkuje się dla innych zastosowań.

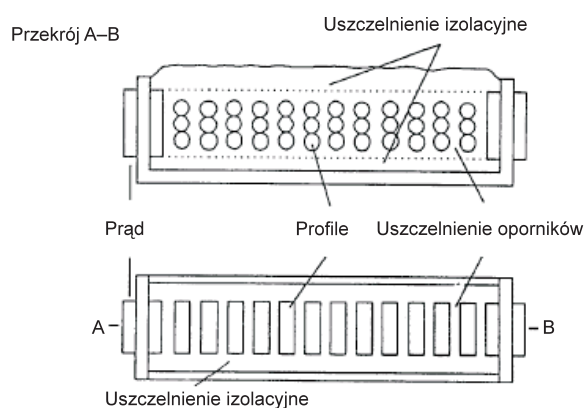
Grafityzacja jest końcowym etapem procesu produkcyjnego, w wyniku którego uzyskuje się wyroby grafitowe. Polega ona zwykle na ogrzewaniu wstępnie wypalonego węgla do temperatury ok. 2800°C. Grafityzacja wyrobów węglowych może się odbywać w piecach tunelowych, elektrycznych oporowych, indukcyjnych lub specjalnych [1]. Do grafityzacji kształtek węglowych o nieregularnych wymiarach i przekrojach, w tym też większości wyrobów drobnych, najczęściej używane są piece oporowe Achesona. W piecach tych profile są umieszczane wewnątrz korpusu pieca, a szczeliny wypełniane zasypką oporową (uszczelnienie oporników stanowi zwykle mieszanina węgla i grafitu), przez którą również przepływa prąd (rys. 2). Izolację termiczną zapewnia najczęściej mieszanina węgliku krzemu, koksu, trocin i piasku [1]. Cykl produkcyjny w piecach Achesona jest długi, może trwać od kilku do ponad 20 dni w przypadku dużych pieców do grafityzacji elektrod (ok. 3–4 dni trwa sam proces rozgrzewania elektrod do końcowej temperatury grafityzacji, po którym następuje cykl chłodzenia) [3].

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska

** Praca finansowana z badań statutowych AGH nr 11.11.150.171 i umowy nr 5.5.150.633

Surowce	Proces	Produkty
Antracyt	Kalcynacja	Antracyt kalcynowany
Koks, dodatki (w stanie stałym)	Składowanie Przeładunek Rozdrabnianie Przesiewanie	Koks – frakcje ziarniste
Smoła, dodatki (ciekłe)	Składowanie Przeładunek	Smoła Dodatki (ciekłe)
Koks, smoła, dodatki	Mieszanie	Pasty (np. odlewnicza Pasta Søderberga)
Pasta	Formowanie	Profile niewypalone (np. elektrody Søderberga)
Profile niewypalone, impregnowane	Wypalanie	Profile wypalone (np. wstępnie wypalane anody)
Profile wypalone. smoła, żywice, inne dodatki	Impregnacje	Profile impregnowane
Profile spiekane	Grafityzacja	Profile grafitowe
Profile spiekane i grafityzowane	Obróbka (maszynowa)	Grafitowe i węglowe komponenty

Rys. 1. Przegląd procesów produkcyjnych wyrobów węglowych i grafitowych [1]



Rys. 2. Piec grafityzacyjny Achesona [1]

Proces grafityzacji jest uciążliwy dla środowiska z uwagi na duże zużycie energii elektrycznej i emisję gazów pografityzacyjnych do powietrza [4, 5]. Uciążliwości te mogą być zmniejszone np. poprzez zastosowanie pieca Castnera, który jest także piecem elektrycznym oporowym, ale cechuje się zdecydowanie krótszym cyklem produkcyjnym i mniejszą emisją zanieczyszczeń [7–9]. Może być on jednak używany tylko do kształtek o równoległych powierzchniach czołowych, gdyż profile tworzą tutaj całą ścieżkę prądu [1]. W przypadku konieczności stosowania pieców Achesona, ograniczenie emisji zanieczyszczeń do powietrza może odbywać się m.in. poprzez poprawę ogólnej sprawności procesu, stosowanie odpowiednich sorbentów (np. dolomitu) jako dodatku do zasyпки termoizolacyjnej oraz w końcu oczyszczanie gazów unoszonych z pieca przed ich odprowadzeniem do atmosfery [6, 10].

2. Charakterystyka obiektu badań

Obiektem badań była instalacja do grafityzacji wyrobów drobnych SGL An-graph Sp. z o.o. w Nowym Sączu, oparta na siedmiu pracujących zamiennie piecach Achesona o maksymalnej zdolności przerobowej 5,5 Mg tworzywa każdy. Piece te posiadają następujące wymiary: przekrój rdzenia – 1400 (1050 mm, długość przestrzeni roboczej (od czoła do czoła pieca) – 4,8 m. Odciągane z pieca gazy kierowane są do wspólnego kolektora, a stamtąd po oczyszczeniu – do atmosfery. Układ oczyszczania gazów pografityzacyjnych składa się z wielokomorowego adsorbera koksowego o wymiarach (dł. × szer. × wys.): 8 × 1,5 × 2 m. W charakterze adsorbenta stosowany jest koks suchogaszony o granulacji 25÷40 mm.

Badania przeprowadzono podczas grafityzacji dwóch różnych rodzajów tworzyw (po procesie wypalania):

- 1) tworzywa opartego na koksie naftowym (symbol MN-1), formowanego w postaci wałków (prasowanych przelotowo);
- 2) tworzywa opartego na koksie pakowym (symbol E-28S), formowanego w postaci płytek (prasowanych blokowo).

Tworzywa te różnią się także uziarnieniem i sposobem ich zabudowy w piecu grafityzacyjnym. Zabudowa pieca wsadem oraz ułożenie zasyпки izolacyjnej i oporowej są następujące (na przykładzie tworzywa MN-1). Na dno pieca wysypuje się 500-milimetrową warstwę zasyпки izolacyjnej, wyrównuje i ubija. Na szerokość rdzenia wykonuje się 100-milimetrowy dywanik z zasyпки oporowej. Na dywaniku układa się rdzeń pieca wg określonego schematu zabudowy. Po ułożeniu

wsadu zakłada się blachy dystansowe. Wsad przesypuje się zasypką oporową, równomiernie na całej długości. Przestrzeń między blachami a ścianami pieca wypełnia się zasypką izolacyjną. Na górę rdzenia wysypuje się 100-milimetrową warstwę zasypki oporowej. Następnie zakłada się pozostałą warstwę ściany rozbieralnej i zabezpiecza słupkami wsporczymi. Przestrzeń między blachami dystansowymi a ścianami pieca wypełnia się zasypką izolacyjną do wysokości rdzenia, po czym wyciąga się blachy dystansowe. Na górę pieca wysypuje się co najmniej 500-milimetrową warstwę zasypki izolacyjnej, nasuwa się pokrywę odciagu gazów i podłącza do kolektora instalacji odciągowej.

Po podłączeniu do czoł pieca torów wysokoprądowych i uruchomieniu instalacji chłodzenia opraw kontaktowych następuje włączenie pieca. Szarża prądowa prowadzona jest według odpowiedniej krzywej prądowej i może trwać w zależności od rodzaju i masy wsadu od ok. 20 do ok. 30 godzin. Po zakończeniu szarży prądowej piec studzi się przy czynnym odciągu gazów, przynajmniej do zakończenia intensywnego gazowania. Potem w razie potrzeby okap jest przesuwany na inny piec. W celu przyspieszenia procesu studzenia zdejmuje się górną warstwę zasypki izolacyjnej do wysokości rdzenia.

3. Metodyka badań

Przeprowadzone zostały dwie ok. 40-godzinne serie pomiarowe – po jednej dla każdego z grafityzowanych tworzyw. Każdy z badanych cykli produkcyjnych realizowany był w identycznych piecach, choć różnił się parametrami wsadowymi, a tym samym długością tzw. szarży prądowej i zużyciem energii elektrycznej (tab. 1). Zarówno masa wsadu, jak i czas trwania szarży prądowej były dużo większe w wypadku tworzywa MN-1.

Badaniami objęto m.in.:

- tlenek węgla (CO), tlenki azotu (NO_x), dwutlenek siarki (SO_2), siarkowodór (H_2S) oraz sumę lotnych związków organicznych i wodoru ($\text{HC} + \text{H}_2$), oznaczane w serii pomiarów 5÷10-minutowych za pomocą automatycznego analizatora (z wykorzystaniem czujników elektrochemicznych);
- dwusiarczek węgla (CS_2), oznaczany metodą manualną kolorymetryczną bezpośrednio (po ok. 10 minutach) po aspiracyjnym poborze próbki realizowanym przez 15 minut z prędkością przepływu ok. $10 \text{ dm}^3/\text{h}$ (pochłanianie w etanolowym roztworze trietanolaminy z dodatkiem monohydratu octanu miedzi (II), po wcześniejszym zatrzymaniu H_2S w filtrze nasączonym octanem ołowiu);
- amoniak (NH_3) pochłaniany w roztworze kwasu siarkowego przez 30 minut z prędkością przepływu ok. $30 \text{ dm}^3/\text{h}$ i oznaczany kolorymetrycznie (zawartość płuczki z pobraną próbką po dodaniu odczynnika fenolowego

- oraz roztworu dichlorocyjanuranu kondycjonowano przez 20 min w temperaturze 50°C zgodnie z PN-Z-04009-2, oznaczenie spektrofotometryczne bazuje na reakcji NH_3 z dichlorocyjanuranem i fenolem w obecności nitroprusydku sodu w środowisku zasadowym z wytworzeniem indofenolu);
- metan (CH_4) i inne węglowodory alifatyczne do C_6 , których próbki pobierano przez ok. 0,5 minuty do pipet gazowych o pojemności 0,5 dm³, a zawartość w próbkach oznaczono za pomocą chromatografu gazowego HP5890 z detektorem FID, stosując kolumnę stalową o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 3 mm z izocyjanianem fenylu na Porasilu B (temperatura pracy 40°C, gaz nośny – argon);
 - benzen i jego homologi – toluen, etylobenzen, ksyleny (BTX), oznaczane metodą chromatografii gazowej ze wzbogacaniem próbki zgodnie z PN-89/Z-04016.03 (pobór aspiracyjny przez 30 minut z prędkością przepływu ok. 30 dm³/h z adsorpcją na węglu aktywnym; ekstrakcja dwusiarczkiem węgla wolnym od węglowodorów) z wykorzystaniem chromatografu Pye Unicam z detektorem FID z rozdziałem na dwóch kolumnach szklanych: o długości 2,8 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, zawierającej 15% fosforanu tri-p-krezylu na Chromosorbie W-AW DMCS oraz o długości 2,5 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, zawierającej 15% SE-30 na Chromosorbie W-AW DMCS (temperatura kolumny: 120°C, temperatura dozownika: 160°C, temperatura detektora: 220°C; gaz nośny – argon);
 - pył ogółem, którego stężenie mierzone było metodą grawimetryczną zgodnie z PN-Z-04030-7:1994, z wykorzystaniem automatycznego pyłomierza grawimetrycznego z zewnętrzną separacją pyłu (pył zatrzymywany był na filtrze płaskim z mikrowłókna szklanego, pobory 2÷4-godzinne);
 - substancje smołowe (związki organiczne, posiadające punkty wrzenia w temperaturze 300°C i wyższej) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), oznaczane w fazie stałej pobranej na filtrze pyłomierza grawimetrycznego, po 8-godzinnej ekstrakcji próbek dichlorometanem w aparacie Soxhleta, zagęszczaniu ekstraktów w aparacie Kuderna–Danisch i ich podzieleniu na dwie części do osobnych oznaczeń substancji smołowych (według procedury AEERL/12-9/2/86) i WWA (metodą chromatografii gazowej – chromatograf gazowy HP5890 z detektorem FID i kolumną kapilarną HP DB5 o długości 30 m pracującą z programowanym wzrostem temperatury 8°C/min od 40°C do 280°C).

Równolegle z pomiarami stężeń ww. substancji mierzony był skład gazów pografitacyjnych (O_2 , CO_2) oraz ich parametry termodynamiczne w przekroju pomiarowym w celu określenia gęstości, wilgotności i strumienia objętości emitowanych gazów. Przekrój pomiarowy zlokalizowany był bezpośrednio na emitorze.

Tabela 1. Charakterystyka badanych cykli produkcyjnych

Parametr	Grafityzacja tworzywa MN-1	Grafityzacja tworzywa E-28S
Zasypka oporowa:		
— masa [kg]	3100	3100
— oporność właściwa [$\Omega \cdot m$]	0,082	0,117
Zasypka izolacyjna:		
— masa [kg]	20 000	20 000
— oporność właściwa [$\Omega \cdot m$]	0,665	0,812
Wsad:		
— masa całkowita [kg]	5405	3040
— uziarnienie [mm]	0÷3	0÷0,063
— sposób prasowania	przelotowy	blokowy
— wymiary wyrobu [mm]	$\phi 90 \times 1600$	$125 \times 108 \times 37,5$
Zabudowa rdzenia pieca:		
— liczba sztuk (wyrobów)	298	3660
— liczba warstw	9	6
— liczba rzędów	34	26
Czas trwania szarży prądowej [h]	ok. 30	ok. 19
Średnie jednostkowe zużycie energii [kWh/t tworzywa]	6000	5800

Częstotliwość poboru próbek gazowych i wykonywania poszczególnych pomiarów zależała od rodzaju substancji i fazy procesu. Była ona największa w okresie występowania spodziewanych maksimów stężeń.

Podczas poszczególnych serii pomiarowych wykonano w sumie:

- 63÷69 pomiarów stężeń 5÷10-minutowych CO, NO_x, SO₂, H₂S i HC+H₂;
- 18÷25 pomiarów stężeń 15-minutowych CS₂;
- 18÷20 pomiarów stężeń 30-minutowych NH₃ i BTX oraz stężeń chwilowych węglowodorów alifatycznych C₁–C₆;
- 10÷11 pomiarów stężeń 2÷4-godzinnych stężeń pyłu, substancji smołowych i WWA.

4. Wyniki badań

Zbiornicze zestawienia średnich i maksymalnych wartości stężeń i strumieni masy analizowanych substancji w gazach emitowanych do powietrza oraz wskaźników emisji odniesionych do całkowitej masy grafityzowanych tworzyw (średnich dla serii pomiarowych) przedstawiono w tabelach 2–4. Na rysunkach 3–7 przedstawiono z kolei przebiegi zmienności stężeń wybranych substancji w gazach emitowanych do powietrza podczas obydwu analizowanych cykli produkcyjnych (grafityzowanych tworzyw).

Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, grafityzacja wyrobów drobnych bez względu na rodzaj wsadu (tworzywa) jest istotnym źródłem emisji do powietrza CO i innych palnych składników gazów pografitacyjnych (lotnych związków organicznych i wodoru). Szczególnie wysokie stężenia tych składników w emitowanych gazach obserwowane są przez ok. 20 godzin (ważny jest tutaj czas trwania szarży prądowej), przy czym rozpoczynają się one w zależności od substancji i rodzaju grafityzowanego tworzywa pomiędzy 6. a 10. godziną cyklu produkcyjnego (rys. 1).

Istotna jest także emisja H_2S i CS_2 w stosunku do emisji SO_2 . W drugiej fazie procesu zdecydowanie np. wzrasta udział H_2S kosztem SO_2 , zwłaszcza w przypadku grafityzacji tworzywa MN-1 (opartego na koksie naftowym). Wyraźne maksimum stężeń SO_2 osiągane jest pomiędzy 11. a 15. godziną cyklu produkcyjnego, a maksimum stężeń CS_2 – pomiędzy 13. a 16. godziną cyklu. W wypadku H_2S jest podobnie. Podwyższone stężenia rozpoczynają się pomiędzy 10. a 12. godziną cyklu i z reguły trwają przez kilkanaście godzin (ok. 10 godzin w przypadku tworzywa nr 1 i ok. 20 godzin w przypadku tworzywa nr 2) z możliwymi lokalnymi maksimami (rys. 2).

Stężenia sumy węglowodorów alifatycznych do C_6 w gazach pografitacyjnych występują z reguły poniżej 12 mg/m^3 , a sumy BTX – poniżej 1 mg/m^3 . Wyjątek stanowi początkowa faza procesu (pomiędzy 6. a 10. godziną cyklu produkcyjnego), w której mogą występować wyższe wartości stężeń tych substancji, zwłaszcza w przypadku grafityzacji tworzywa MN-1 (rys. 3 i 4). W przypadku tworzywa MN-1 w okresie tym obserwowany był szczególnie wysoki wzrost zawartości toluenu i etylobenzenu, niespotykany w wypadku tworzywa E-28S.

Stężenia pyłu ogółem w badanych gazach pografitacyjnych utrzymywały się zwykle na niskim poziomie, rzędu $0,1\text{--}1,8\text{ mg/m}^3$ (rys. 5). Zawartość substancji smołowych w pyłe wynosiła od ok. 4 do 29 (średnio 15,9) % wag. w wypadku grafityzacji tworzywa MN-1 oraz od ok. 3 do 91 (średnio 37) % wag. w wypadku grafityzacji tworzywa E-28S. Łączny udział WWA w smole wynosił od ok. 0,2 do 1,5 (średnio 0,7) % wag. w wypadku grafityzacji tworzywa MN-1 oraz od ok. 0,2 do 7,0 (średnio 2,4) % wag. w przypadku grafityzacji tworzywa E-28S.

Tabela 2. Wyniki pomiarów wielkości emisji podczas grafityzacji tworzywa MN-1

Rodzaj substancji	Stężenie*			Emisja		
	jednostka	wartość średnia	wartość maks.	jednostka	wartość średnia	wartość maks.
CO	mg/m ³	907	2114	kg/h	27,2	63,5
HC+H ₂ (jako CH ₄)	mg/m ³	252	657	kg/h	7,6	19,7
NO _x (jako NO ₂)	mg/m ³	3,9	16,6	kg/h	0,117	0,500
SO ₂	mg/m ³	23,9	111	kg/h	0,717	3,33
H ₂ S	mg/m ³	7,0	16,9	kg/h	0,209	0,507
CS ₂	mg/m ³	4,1	20,8	kg/h	0,123	0,625
NH ₃	mg/m ³	0,32	0,52	kg/h	0,010	0,016
CH ₄	mg/m ³	8,9	27,6	kg/h	0,267	0,828
C ₂ H ₆	mg/m ³	0,75	2,33	kg/h	0,023	0,070
C ₂ H ₄	mg/m ³	0,57	1,77	kg/h	0,017	0,053
C ₃ H ₈	mg/m ³	0,37	2,12	kg/h	0,011	0,064
Inne C ₂ –C ₆	mg/m ³	–	n.w.	kg/h	–	n.w.
Razem w. alif. C ₁ –C ₆	mg/m ³	10,6	33,8	kg/h	0,318	1,02
Benzen	mg/m ³	0,337	1,39	kg/h	0,010	0,042
Toluen + etylobenzen	mg/m ³	0,492	3,10	kg/h	0,015	0,093
Ksylene	mg/m ³	0,046	0,17	kg/h	0,001	0,005
Razem BTX	mg/m ³	0,876	3,79	kg/h	0,026	0,114
Pył ogółem	mg/m ³	0,910	1,75	kg/h	0,029	0,053
Substancje smołowe	mg/m ³	0,085	0,152	kg/h	0,0025	0,0046
Naftalen	µg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Acenaftylen	µg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Acenaften	µg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Fluoren	µg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Fenantren	µg/m ³	0,085	0,085	g/h	0,0026	0,0026
Antracen	µg/m ³	0,050	0,097	g/h	0,0015	0,0029
Fluoranten	µg/m ³	0,242	0,442	g/h	0,0073	0,0133
Piren	µg/m ³	0,050	0,069	g/h	0,0015	0,0021
Benzo(a)antracen	µg/m ³	0,081	0,081	g/h	0,0024	0,0024
Chryzen	µg/m ³	0,085	0,085	g/h	0,0025	0,0025
Benzo(b)fluoranten	µg/m ³	0,060	0,146	g/h	0,0018	0,0044
Benzo(k)fluoranten	µg/m ³	0,060	0,095	g/h	0,0018	0,0029
Benzo(a)piren	µg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Indeno(1,2,3-cd)piren	µg/m ³	0,107	0,147	g/h	0,0032	0,0044
Dibenzo(a,h)antracen	µg/m ³	0,177	0,195	g/h	0,0053	0,0059
Benzo(g,h)perylen	µg/m ³	0,168	0,188	g/h	0,0050	0,0057
Razem WWA	µg/m ³	0,53	1,54	g/h	0,016	0,046

* w gazie suchym w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa

Tabela 3. Wyniki pomiarów wielkości emisji podczas grafityzacji tworzywa E-28S

Rodzaj substancji	Stężenie*			Emisja		
	jednostka	wartość średnia	wartość maks.	jednostka	wartość średnia	wartość maks.
CO	mg/m ³	529	1846	kg/h	16,7	58,4
HC+H ₂ (jako CH ₄)	mg/m ³	349	1310	kg/h	11,0	41,4
NO _x (jako NO ₂)	mg/m ³	2,2	8,3	kg/h	0,070	0,26
SO ₂	mg/m ³	12,6	58,9	kg/h	0,399	1,86
H ₂ S	mg/m ³	3,9	14,8	kg/h	0,124	0,47
CS ₂	mg/m ³	2,3	21,2	kg/h	0,073	0,67
NH ₃	mg/m ³	0,37	0,71	kg/h	0,012	0,023
CH ₄	mg/m ³	4,6	19,2	kg/h	0,145	0,61
C ₂ H ₆	mg/m ³	0,37	1,3	kg/h	0,012	0,042
C ₂ H ₄	mg/m ³	0,30	0,9	kg/h	0,009	0,028
C ₃ H ₈	mg/m ³	0,30	1,0	kg/h	0,010	0,031
Inne C ₂ –C ₆	mg/m ³	–	n.w.	kg/h	–	n.w.
Razem w. alif. C ₁ –C ₆	mg/m ³	5,6	22,4	kg/h	0,176	0,71
Benzen	mg/m ³	0,559	0,79	kg/h	0,0177	0,025
Toluen + etylobenzen	mg/m ³	0,053	0,10	kg/h	0,0017	0,003
Ksylene	mg/m ³	0,083	0,34	kg/h	0,0026	0,011
Razem BTX	mg/m ³	0,695	1,15	kg/h	0,0220	0,037
Pył ogółem	mg/m ³	0,280	0,763	kg/h	0,0084	0,0227
Substancje smołowe	mg/m ³	0,066	0,124	kg/h	0,0021	0,0039
Naftalen	μg/m ³	0,191	0,191	g/h	0,0061	0,0061
Acenaftylen	μg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Acenaften	μg/m ³	–	n.w.	g/h	–	n.w.
Fluoren	μg/m ³	0,020	0,032	g/h	0,0006	0,0010
Fenantren	μg/m ³	0,031	0,031	g/h	0,0010	0,0010
Antracen	μg/m ³	0,048	0,055	g/h	0,0015	0,0018
Fluoranten	μg/m ³	0,111	0,218	g/h	0,0035	0,0069
Piren	μg/m ³	0,043	0,062	g/h	0,0013	0,0019
Benzo(a)antracen	μg/m ³	0,220	0,425	g/h	0,0069	0,0135
Chryzen	μg/m ³	0,376	0,970	g/h	0,0119	0,0307
Benzo(b)fluoranten	μg/m ³	0,445	1,442	g/h	0,0141	0,0456
Benzo(k)fluoranten	μg/m ³	0,337	0,859	g/h	0,0106	0,0272
Benzo(a)piren	μg/m ³	0,295	0,551	g/h	0,0093	0,0174
Indeno(1,2,3-cd)piren	μg/m ³	0,155	0,408	g/h	0,0049	0,0129
Dibenzo(a,h)antracen	μg/m ³	0,138	0,204	g/h	0,0044	0,0064
Benzo(g,h)perylene	μg/m ³	0,214	0,563	g/h	0,0068	0,0178
Razem WWA	μg/m ³	1,52	5,50	g/h	0,048	0,174

* w gazie suchym w warunkach odniesienia: temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa

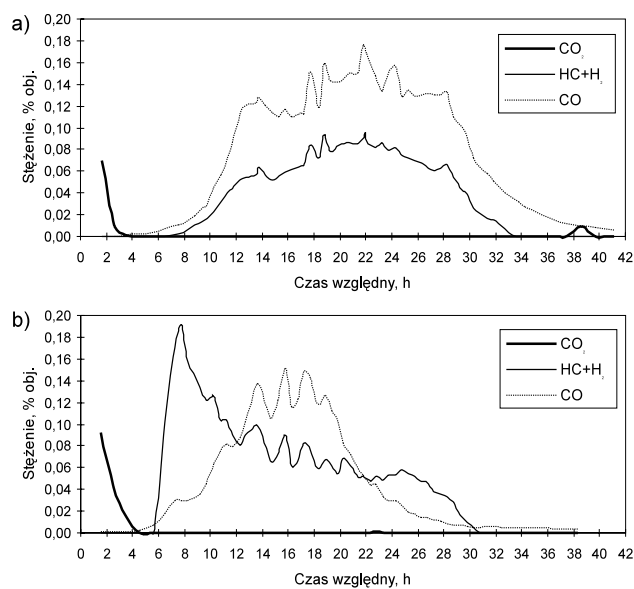
Tabela 4. Wskaźniki emisji określone dla procesu grafityzacji

Rodzaj substancji	Jednostka	Tworzywo MN-1	Tworzywo E-28S	Wartość średnia
CO	kg/Mg wsadu	200	201	200,5
HC+H ₂ (jako CH ₄)	kg/Mg wsadu	56	132	93,5
NO _x (jako NO ₂)	kg/Mg wsadu	0,851	0,855	0,853
SO ₂	kg/Mg wsadu	5,25	4,80	5,03
H ₂ S	kg/Mg wsadu	1,54	1,51	1,52
CS ₂	kg/Mg wsadu	0,888	0,855	0,872
NH ₃	kg/Mg wsadu	0,068	0,141	0,105
CH ₄	kg/Mg wsadu	1,92	1,68	1,80
C ₂ H ₆	kg/Mg wsadu	0,16	0,13	0,15
C ₂ H ₄	kg/Mg wsadu	0,12	0,11	0,12
C ₃ H ₈	kg/Mg wsadu	0,08	0,11	0,10
Benzen	g/Mg wsadu	74,0	211	142
Toluen + etylobenzen	g/Mg wsadu	107	19,7	63,5
Ksylene	g/Mg wsadu	9,3	29,6	19,4
Pył ogółem	kg/Mg wsadu	0,21	0,10	0,15
Substancje smołowe	g/Mg wsadu	18,4	24,5	21,4
Suma 16 WWA*	mg/Mg wsadu	116	561	338

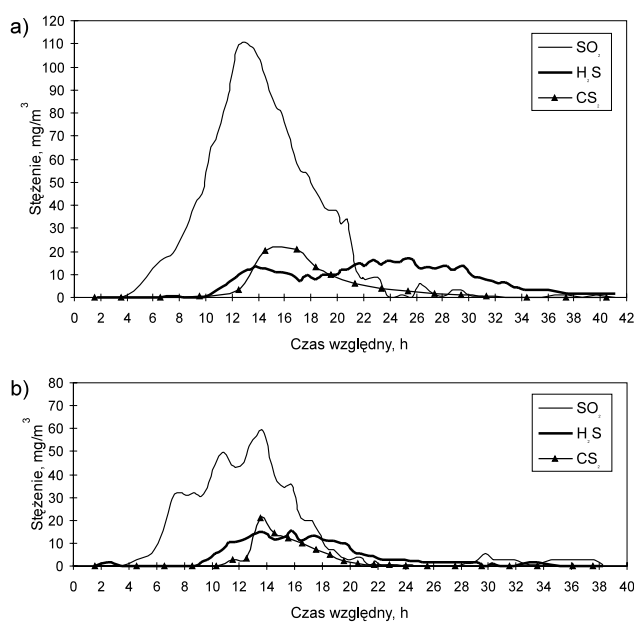
* naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen i benzo(g,h)perylen

Wyraźny wzrost stężeń WWA w badanych gazach (zwłaszcza benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu i benzo(a)pirenu) wystąpił pomiędzy 16. a 24. godziną procesu, ale tylko w przypadku grafityzacji tworzywa E-28S.

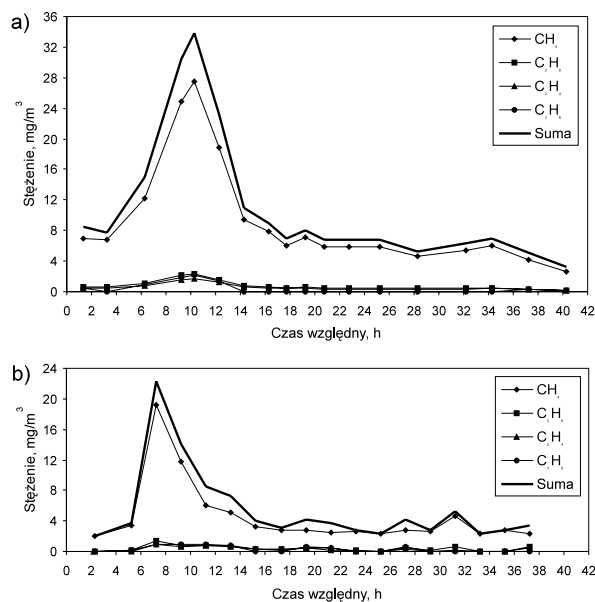
Wprawdzie stężenia wszystkich analizowanych substancji w emitowanych gazach nie odbiegają znacznie od wyników uzyskiwanych w wypadku większych pieców grafityzacyjnych, posiadających zwykle rozbudowany system oczyszczania gazów odlotowych, ale jest to bardziej efekt znacznego rozcieńczenia gazów unoszonych z badanego pieca powietrzem z zewnątrz (mającego miejsce na odcinku od pieca do wentylatora) niż działania zastosowanego układu oczyszczania. Przeprowadzone dodatkowe badania wykazały, że wielokomorowy adsorber kok-sowy zastosowany do oczyszczania gazów pografityzacyjnych w analizowanych warunkach eksploatacyjnych cechuje się raczej niską skutecznością zatrzymywania np. tlenku węgla i lotnych związków organicznych.



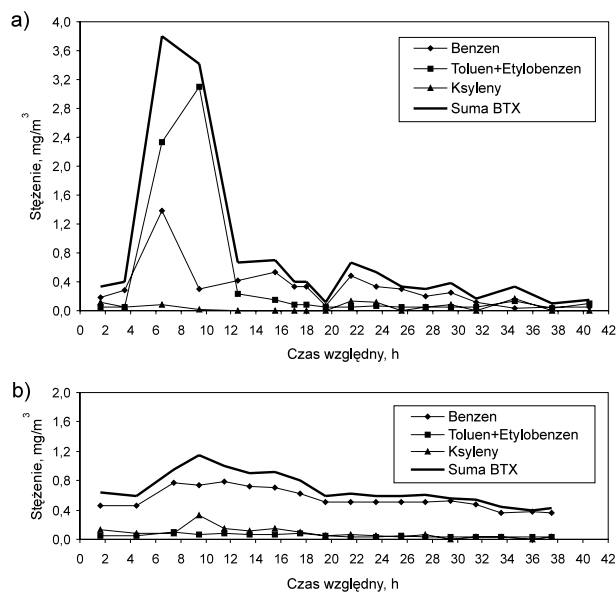
Rys. 3. Przebieg zmienności stężeń objętościowych CO_2 , CO oraz $\text{HC} + \text{H}_2$ w gazach odprowadzanych do powietrza z procesu grafityzacji wyrobów drobnych: a) tworzywo MN-1; b) tworzywo E-28S



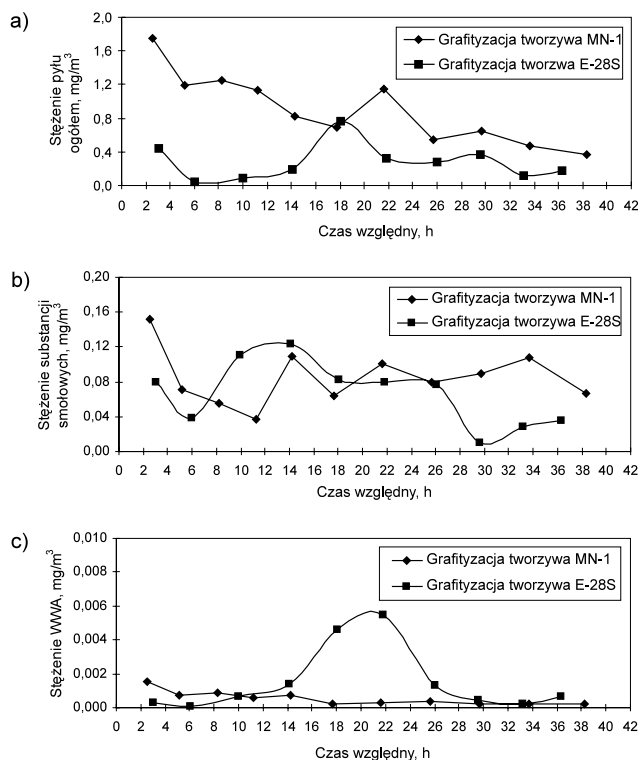
Rys. 4. Przebieg zmienności stężeń SO_2 , H_2S oraz CS_2 w gazach odprowadzanych do powietrza z procesu grafityzacji wyrobów drobnych: a) tworzywo MN-1; b) tworzywo E-28S (temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, gaz suchy)



Rys. 5. Przebieg zmienności stężeń węglowodorów alifatycznych do C₆ w gazach odprowadzanych do powietrza z procesu grafityzacji wyrobów drobnych: a) tworzywo MN-1; b) tworzywo E-28S (temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, gaz suchy)



Rys. 6. Przebieg zmienności stężeń BTX w gazach odprowadzanych do powietrza z procesu grafityzacji wyrobów drobnych: a) tworzywo MN-1; b) tworzywo E-28S (temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, gaz suchy)



Rys. 7. Przebieg zmienności stężeń: a) pyłu ogółem; b) substancji smołowych; c) sumy WWA, w gazach odprowadzanych do powietrza z procesu grafityzacji wyrobów drobnych (temperatura 273 K, ciśnienie 101,3 kPa, gaz suchy)

Wynika to zapewne ze zbyt rzadkiego wymieniania zużywającego się adsorbentu, długotrwałe narażonego na kontakt z gazami zawierającymi duże ilości substancji mogących wypełniać pojemność sorpcyjną sorbentu lub zatykać jego pory (smoła). Związki palne mogłyby być dopalane termokatalitycznie przed odprowadzeniem do otoczenia, jak to ma miejsce w niektórych innych instalacjach oczyszczania gazów pografityzacyjnych [6, 8, 9].

5. Podsumowanie

Grafityzacja wyrobów drobnych w małych piecach Achesona przebiega przez kilka dni, przy czym faza prądowa trwa ok. 20÷30 godzin, a po niej następuje faza schładzania.

Badania wielkości emisji zanieczyszczeń powietrza z tego procesu przeprowadzono dla dwóch tworzyw w okresie intensywnego powstawania gazów pografityzacyjnych aż do znacznego spadku stężeń substancji zanieczyszczających w gazach odlotowych. Wykazały one, że po rozgrzaniu rdzenia pieca do wysokich temperatur następuje znaczny wzrost zawartości zanieczyszczeń w gazach unoszonych z pieca i emitowanych do powietrza oraz ich utrzymywanie się na podwyższonym poziomie przynajmniej przez okres trwania fazy prądowej. W istotnych ilościach emitowane są szczególnie substancje gazowe, takie jak np. tlenek węgla, lotne związki organiczne, wodór oraz charakterystyczne dla tego typu procesu związki siarki (SO_2 , H_2S i CS_2). Zawartość składników palnych w gazach pografityzacyjnych nie jest na tyle duża, aby uzasadniała możliwość ich energetycznego zagospodarowania (np. poprzez utylizację w kotłach energetycznych, w których gazy te mogłyby stanowić dodatkowy strumień energii chemicznej), ale teoretycznie gazy te mogłyby być stosowane w charakterze źródła tlenu (zastępując powietrze spalania), a przy okazji następowałoby dopalanie składników palnych. W przypadku odprowadzania tego typu gazów do powietrza, powinny być one oczyszczane, co może odbywać się za pomocą adsorberów z koksem lub węglem aktywnym, który musi być jednak regularnie wymieniany. W przeciwnym razie będą one spełniać jedynie rolę urządzenia odpylającego oraz zatrzymującego substancje smołowe.

Literatura

- [1] *Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries*. European Commission, December 2001
- [2] *Integrated Pollution Prevention and Control. Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel*. European Commission, December 2001
- [3] Lebedziejewski M.: *Elektrody grafitowe w hutnictwie*. Katowice, Wyd. Śląsk 1984
- [4] Mazur M., Westfal M., Sadowska-Janusz D., Lipowski J.: *Problemy emisji zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod*. Ochrona Powietrza, nr 6, 1990, 129–131
- [5] Mazur M.: *Emisja związków siarki z procesów hutnictwa żelaza*. Seria: Rozprawy Monografie nr 37, Kraków, Wyd. AGH 1995
- [6] Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P.: *Ocena funkcjonowania instalacji oczyszczania gazów odlotowych z procesu grafityzacji elektrod węglowych*

- w SGL Carbon S.A. w Nowym Sączu. [w]: Konieczyński J., Zarzycki R. (red.), Problemy ochrony powietrza w aglomeracjach miejsko-przemysłowych, Łódź, Gliwice, Wyd. PAN 2003
- [7] Mazur M., Szczygłowski P., Oleniacz R., Bogacki M.: *Emisja BTX towarzysząca produkcji wyrobów węglowych i grafitowych*. [w]: Konieczyński J., Zarzycki R. (red.), Ochrona powietrza w teorii i praktyce. Zabrze, Wyd. IPIŚ PAN 2004
- [8] Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P.: *Emisja zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod węglowych w piecach LWG (Castnera). Część 1. Wybrane substancje gazowe*. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 10, z. 2, 2005, 149–160
- [9] Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P.: *Emisja zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod węglowych w piecach LWG (Castnera). Część 2. Wybrane substancje pyłowe*. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, t. 11, z. 1, 2006
- [10] Orszulik E., Świądrowski J.: *Ograniczenie emisji SO_2 , CS_2 i H_2S do powietrza atmosferycznego z procesu grafityzacji wyrobów węglowych*. Karbo-Energochemia-Ekologia, nr 5, 1996, 177–258