

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

Emisja zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod węglowych w piecach LWG (Castnera). Część 2. Wybrane substancje pyłowe**

1. Wstęp

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań oceniających ilość substancji pyłowych unoszonych i emitowanych do powietrza z procesu grafityzacji elektrod węglowych. Obiektem badań była instalacja pieców LWG (Castnera) o długości 26 m, wyposażona w dwustopniowy system oczyszczania gazów pografityzacyjnych oparty na instalacjach: dopalania katalitycznego (reaktory typu SWINGTHERM-KORMORAN) i oczyszczania mokrego (skruber natryskowy) [1]. Charakterystyka obiektu badań przedstawiona została w części 1 artykułu, poświęconej problematyce emisji substancji gazowych [2]. W procesie grafityzacji elektrod węglowych mogą się tworzyć wyższe węglowodory aromatyczne, stąd badaniami oprócz pyłu ogółem objęto również zawarte w nim substancje smołowe, a także wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) i benzo(b)-nafto-(2,1)tiofen (BNT). Oznaczano w sumie 16 WWA z listy EPA: 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)perylene.

2. Metodyka badań

Pobór próbek pyłowych z gazów odlotowych odbywał się zgodnie z PN-Z-040-30-7 [5] w sposób izokinetyczny z wykorzystaniem zestawów automatycznych pyłomierzy grawimetrycznych. Dokonywany on był jednocześnie w dwóch punk-

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

** Praca finansowana z badań statutowych AGH nr 11.11.150.171 oraz umowy nr 5.5.150.611

tach (przekrojach) pomiarowych, z których jeden zlokalizowany był na prostoliniowym odcinku kanału doprowadzającym unoszone z pieca LWG surowe gazy pografityzacyjne do instalacji dopalania katalitycznego, a drugi na emitorze odprowadzającym gazy odlotowe do powietrza atmosferycznego (po oczyszczeniu w instalacji mokrej).

Pył wraz z substancjami smołowymi, WWA i BNT zatrzymywany był na filtrach z mikrowłókien szklanych (szkło borokrzemowe), przy czym:

- w przypadku punktu zlokalizowanego przed instalacją dopalania katalitycznego (gazy unoszone z pieca) stosowano gilzy o wymiarach 30×95 mm,
- w przypadku punktu zlokalizowanego na emitorze (gazy emitowane do powietrza) stosowano filtry płaskie (sączki) o średnicy 50 mm.

Z uwagi na niską temperaturę gazów pografityzacyjnych w obydwu punktach pomiarowych analizowane związki organiczne występowały tylko w fazie stałej. Równoległe z poborem próbek pyłowych prowadzone były pomiary parametrów częściowego strumienia gazu zasysanego do pyłomierzy oraz parametrów gazu w przekrojach pomiarowych niezbędne w obliczeniach stężenia i strumienia masy rozpatrywanych substancji w gazach odlotowych.

Badaniami objęto dwa cykle produkcyjne grafityzacji elektrod węglowych w tym samym piecu LWG. Pomiary wykonywano w okresie, gdy gazy pografityzacyjne były odprowadzane do atmosfery w sposób zorganizowany (założona pokrywa ssąca) z wykorzystaniem obydwu instalacji oczyszczania i komina. Cykle te charakteryzowały się identycznymi parametrami wsadowymi (99 elektrod o łącznej masie 110,9 Mg, w tym 60 elektrod ϕ 600×2530 mm o masie 81,8 Mg oraz 39 elektrod ϕ 500×1950 mm o masie 29,1 Mg). W charakterze zasypki izolacyjnej stosowany był regenerat w postaci mieszaniny koksów metalurgicznego i z węgla brunatnego w stosunku 2:3 (ok. 240 Mg) oraz mieszanina koksów metalurgicznego i z węgla brunatnego w stosunku 4:3 (ok. 30 Mg), przy czym podczas drugiego z badanych cykli produkcyjnych zastosowano nową (świeżą) zasypkę izolacyjną [2].

W ciągu ok. 18÷19-godzinnych serii pomiarowych w obydwu punktach pobrano:

- po 8 próbek pyłowych podczas pierwszej serii pomiarowej (pierwszy badany cykl produkcyjny, pobory ok. 1,5÷2,5-godzinne);
- po 6 próbek pyłowych podczas drugiej serii pomiarowej (drugi badany cykl produkcyjny, pobory ok. 2,5÷3-godzinne).

Zawartość substancji smołowych w pobranych próbkach oznaczono według procedury AEERL/12-9/2/86 [6]. Gilzy i sączki z zatrzymaną frakcją stałą ekstrahowano dichlorometanem przez 8 godzin w aparacie Soxhleta. Uzyskane ekstrakty zagęszczano do objętości 5 ml, odparowując rozpuszczalnik w aparacie Kuderna-Danisch.

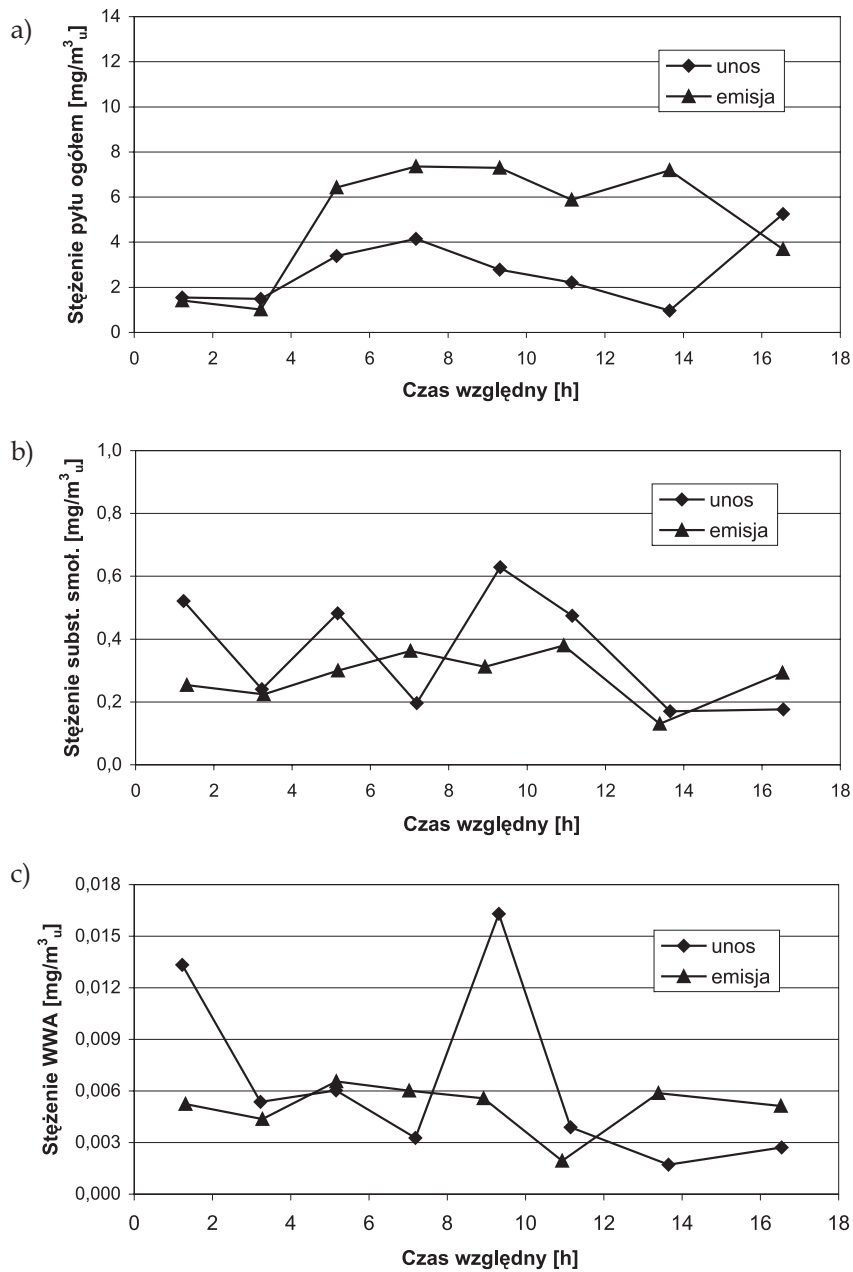
Uzyskane ekstrakty dzielono na dwie części: 1 ml i 4 ml. Próbkę ekstraktu o pojemności 1 ml przeznaczano do oznaczenia zawartości WWA, natomiast w pozostałych 4 ml ekstraktu oznaczono zawartość smoły (związki organiczne, posiadające punkty wrzenia w temperaturze 300°C i powyżej). Postępowano w następujący sposób: ekstrakt przenoszono ilościowo do szalki aluminiowej o wywiniętych brzegach, przykrywano, zapewniając cyrkulację powietrza i odparowywano próbkę w temperaturze pokojowej do sucha. Następnie szalkę z próbką umieszczano w eksykatorze wypełnionym żelazem krzemionkowym na ok. 8 godzin. Po tym czasie ważono i powtarzano co 4 godziny czynności kondycjonowania i ważenia aż do uzyskania między kolejnymi ważeniami masy nie różniącej się więcej niż o 0,0002 g. Analogicznie postępowano ze ślepą próbą.

Oznaczenie zawartości WWA i BNT w ekstraktach chlorometanowych pobranych próbek wykonano metodą chromatografii gazowej. Stosowano chromatograf gazowy HP5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) i kolumną kapilarną HP DB5 o długości 30 m pracującą z programowanym wzrostem temperatury (8°C/min) od 40 do 280°C. Automatycznie dozowane 2 ml próbki odparowywano w temperaturze 300°C w strumieniu helu jako gazu nośnego. Do przeliczenia powierzchni pików na stężenia wyznaczono dla każdego z oznaczanych związków współczynniki kalibracyjne z chromatogramów mieszanek wzorcowych zawierających znane stężenia 16 WWA oraz BNT w dichlorometanie. Powierzchnie pików oznaczanych związków korygowano, odejmując powierzchnię tła.

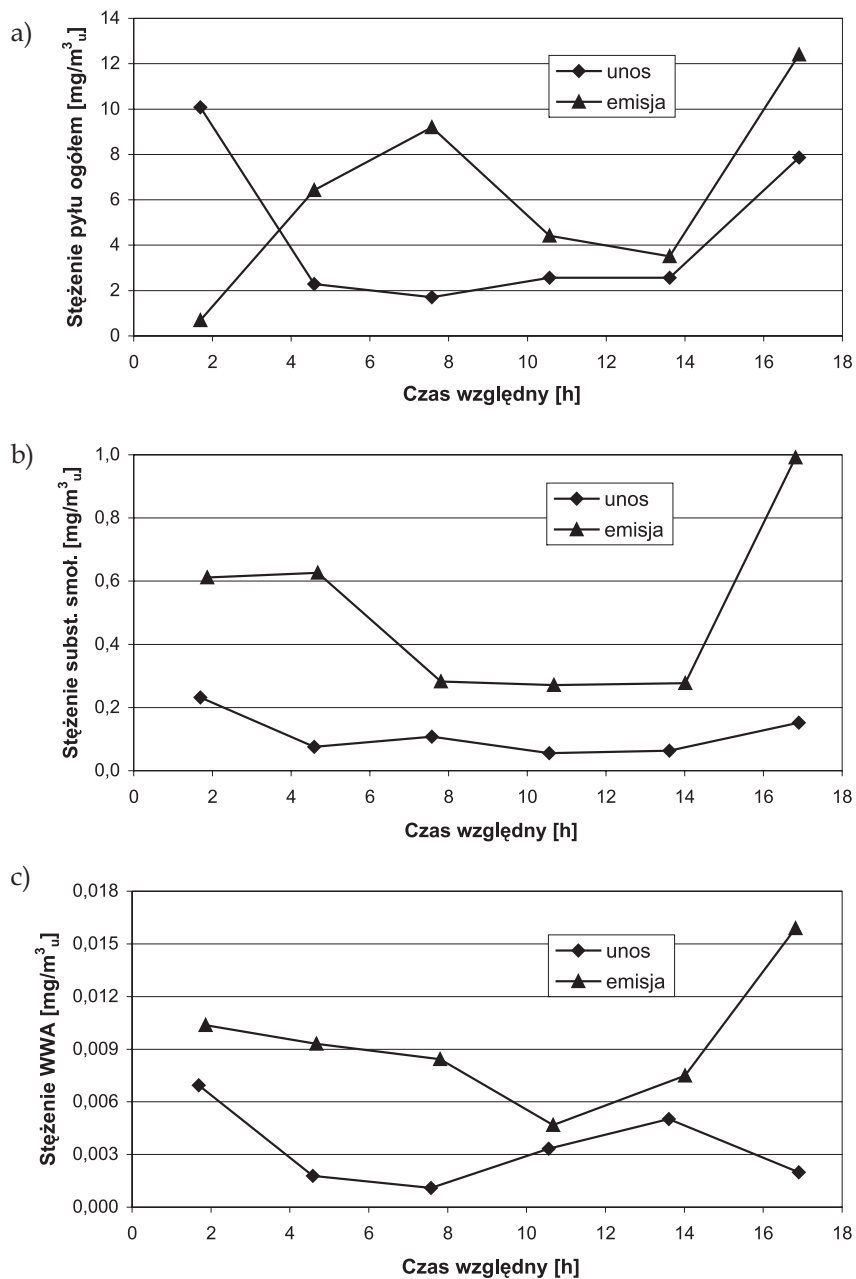
3. Wyniki badań

Uzyskane w wyniku przeprowadzonych pomiarów wartości średnie, minimalne i maksymalne stężeń poszczególnych substancji pyłowych w gazach pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG i odprowadzanych do powietrza (po oczyszczeniu) oraz wielkości ich emisji zamieszczono w tabeli 1 (na wklejce). Graficzne porównanie wyników pomiarów stężeń pyłu ogółem, substancji smołowych oraz sumy WWA w gazach pografityzacyjnych otrzymanych przed i za systemem oczyszczania zamieszczono na rysunku 1 (pierwszy badany cykl produkcyjny) i rysunku 2 (drugi badany cykl produkcyjny – z nową zasypką izolacyjną). Na rysunku 3 przedstawiono z kolei przebiegi zmienności zawartości substancji smołowych i sumy WWA w pobranych próbkach pyłu.

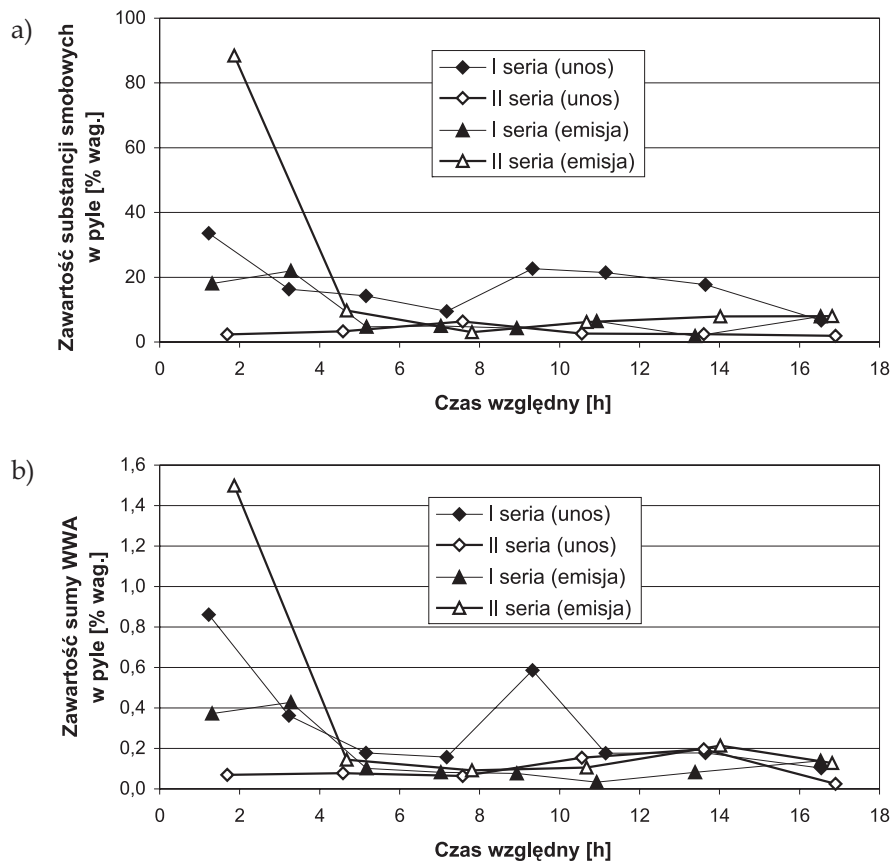
Wyniki pomiarów uzyskane dla obydwu badanych cykli produkcyjnych różnią się nieco między sobą zarówno pod względem wartości średnich dla całej serii pomiarowej (cyklu produkcyjnego), jak i w aspekcie zmienności tych wartości w czasie trwania procesu grafityzacji elektrod węglowych.



Rys. 1. Porównanie stężeń substancji pyłowych (średnie ok. 100÷150-minutowe) w gazach pografityzacyjnych wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego (unos) i emitowanych do powietrza (emisja) otrzymanych dla pierwszego badanego cyklu produkcyjnego: a) pył ogółem; b) substancje smołowe; c) suma WWA (gaz suchy, warunki odniesienia: $p_u = 101,3$ kPa, $T_u = 273$ K)



Rys. 2. Porównanie stężeń substancji pyłowych (średnie ok. 150÷180-minutowe) w gazach pografityzacyjnych wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego (unos) i emitowanych do powietrza (emisja) otrzymanych dla drugiego badanego cyklu produkcyjnego: a) pył ogółem; b) substancje smołowe; c) suma WWA (gaz suchy, warunki odniesienia: $p_u = 101,3$ kPa, $T_u = 273$ K)



Rys. 3. Porównanie zawartości substancji smołowych (a) i WWA (b) w próbkach pyłowych pobranych podczas I i II serii pomiarowej

Dla drugiego cyklu produkcyjnego (II serii pomiarowej), w którym zastosowano nową (świeżą) zasypkę izolacyjną, w gazach emitowanych do powietrza uzyskano wyższe średnie stężenia pyłu ogółem oraz substancji smołowych i sumy WWA niż dla pierwszego cyklu produkcyjnego (I serii pomiarowej), ale w gazach unoszonych z pieca (wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego) stężenia substancji smołowych i sumy WWA wystąpiły na wyższym poziomie podczas I serii pomiarowej. W przypadku benzo(b)nafto(2,1-d)tiofenu (BNT) i niektórych WWA (np. benzo(a)antracenu i dibenzo(a,h)antracenu) ich zawartość w gazach pogrąfityzacyjnych była zdecydowanie niższa podczas II serii pomiarowej bez względu na położenie punktu pomiarowego.

Istotne różnice wystąpiły również w ilości substancji pyłowych unoszonych i emitowanych do powietrza w różnych etapach cyklu produkcyjnego (zarówno w ramach danej serii pomiarowej, jak i w odniesieniu do innego cyklu produkcyj-

nego). Jak wynika z porównania wyników pomiarów uzyskanych dla obydwu serii pomiarowych (rys. 1 i 2), w przypadku zastosowania świeżej zasyпки izolacyjnej (II seria pomiarowa) stężenia pyłu ogółem w gazach pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG były zdecydowanie najwyższe (rzędu $8\pm 10 \text{ mg/m}_u^3$) w pierwszych i ostatnich trzech godzinach analizowanego cyklu produkcyjnego. W okresie tym w unoszonym pyłe stwierdzono najmniejszą zawartość substancji smołowych (rzędu $1,9\pm 2,3\%$ wag.) i WWA ogółem (rzędu $0,03\pm 0,07\%$ wag.), a więc dominującym jego składnikiem były zapewne najdrobniejsze ziarna zasyпки izolacyjnej odciągane z pieca oraz zanieczyszczenia pyłowe zawarte w powietrzu wentylującym piec (zasysanym z hali przez szczelinę pod pokrywą ssącą) i w powietrzu pochodzącym spoza tego układu (zasysanym przez nieszczelności kanałów doprowadzających gazy pografityzacyjne do instalacji dopalania katalitycznego). Dla porównania podczas pierwszego z badanych cykli produkcyjnych (I seria pomiarowa) przy identycznej masie grafityzowanego wsadu, ale przed wymianą zasyпки izolacyjnej, ilość pyłu odprowadzanego z tego samego pieca na początku szarży prądowej była ponad 6 razy mniejsza, natomiast zawartość substancji smołowych w tym pyłe wynosiła prawie 34% wag., a sumaryczna zawartość WWA – prawie 0,9% wag.

Jak wynika z rysunku 3, w dalszej fazie pierwszego z badanych cykli produkcyjnych występowała już nieco mniejsza zawartość substancji smołowych i WWA w unoszonym pyłe z wyraźnym maksimum pomiędzy 8 i 10 godziną cyklu. W przypadku gazów emitowanych do powietrza podwyższona zawartość substancji smołowych i WWA w pyłe występowała w początkowych 4÷5 godzinach cyklu produkcyjnego, a więc wtedy, gdy obserwowano bardzo małą wielkość emisji pyłu ogółem. Co ciekawe, najmniejsza wielkość emisji pyłu wynosząca ok. 33 g/h (co odpowiada stężeniu ok. $0,7 \text{ mg/m}_u^3$) wystąpiła w pierwszych trzech godzinach drugiego z badanych cykli produkcyjnych, a więc w okresie, w którym zaobserwowano największe stężenie pyłu w gazach unoszonych z pieca (ponad 10 mg/m_u^3). W tym czasie uzyskano zatem wyjątkowo wysoką redukcję stężeń pyłu ogółem w zastosowanym systemie oczyszczania gazów pografityzacyjnych (głównie w absorberze natryskowym).

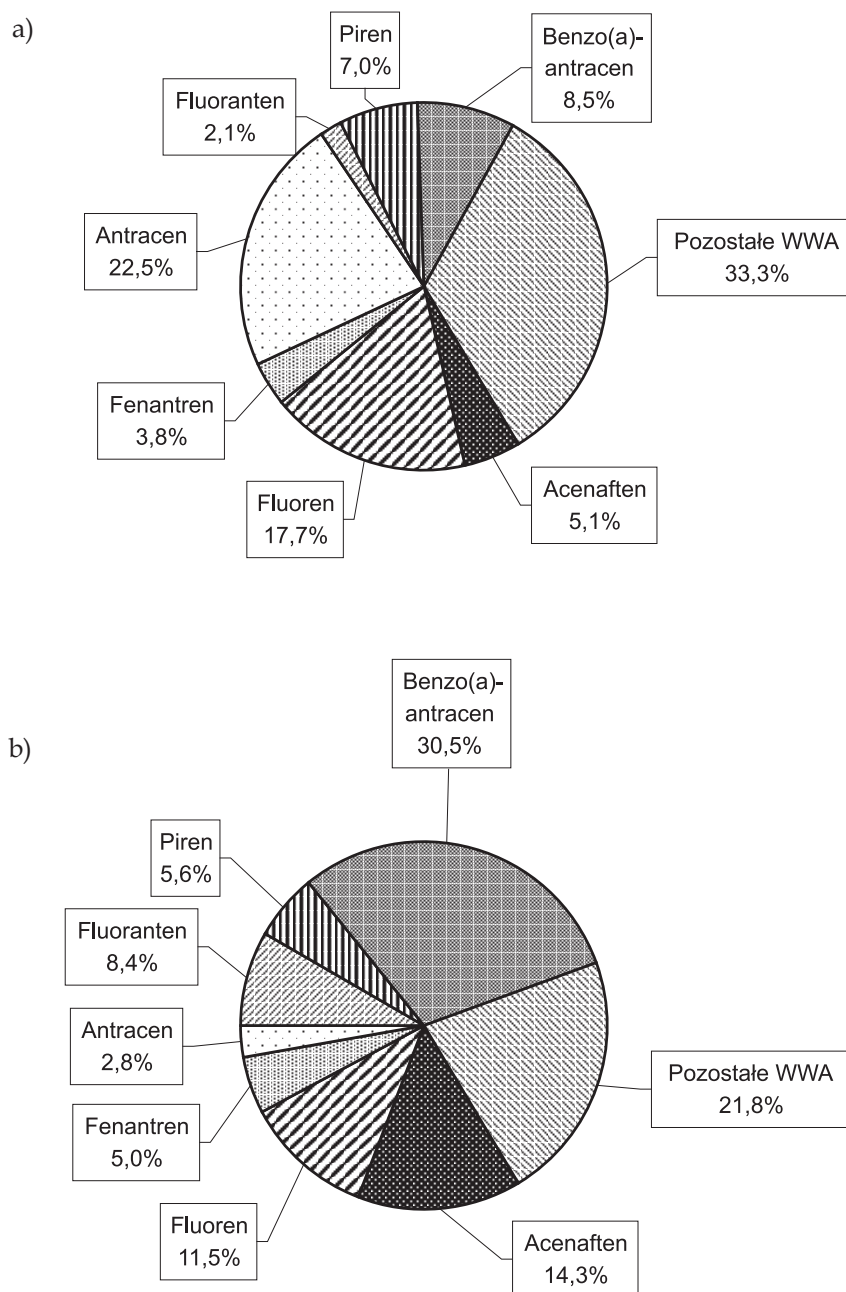
Poza nielicznymi wyjątkami (początkowa i ewentualnie końcowa faza procesu) stężenia pyłu ogółem w gazach emitowanych do powietrza przeważnie jednak występowały na wyższym poziomie niż w gazach unoszonych z pieca (wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego). Podobna sytuacja obserwowana była także w przypadku substancji smołowych oraz sumy WWA, ale już tylko podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego. Pomijając błąd pomiarowy, który może być znaczny z uwagi na generalnie niskie stężenia substancji pyłowych, obserwowany przyrost stężeń pyłu ogółem i zawartych w nim związków organicz-

nych po przejściu analizowanych gazów przez system oczyszczania może wynikać z tego, że część nieoczyszczonych gazów pografityzacyjnych odprowadzanych była bezpośrednio z pieców LWG do czopucha komina (z pominięciem obydwu instalacji oczyszczania) [1] oraz że system oczyszczania i ewakuacji gazów pografityzacyjnych jest źródłem powstawania i/lub unoszenia dodatkowych ilości substancji pyłowych, w tym też wyższych związków organicznych emitowanych do powietrza w fazie stałej.

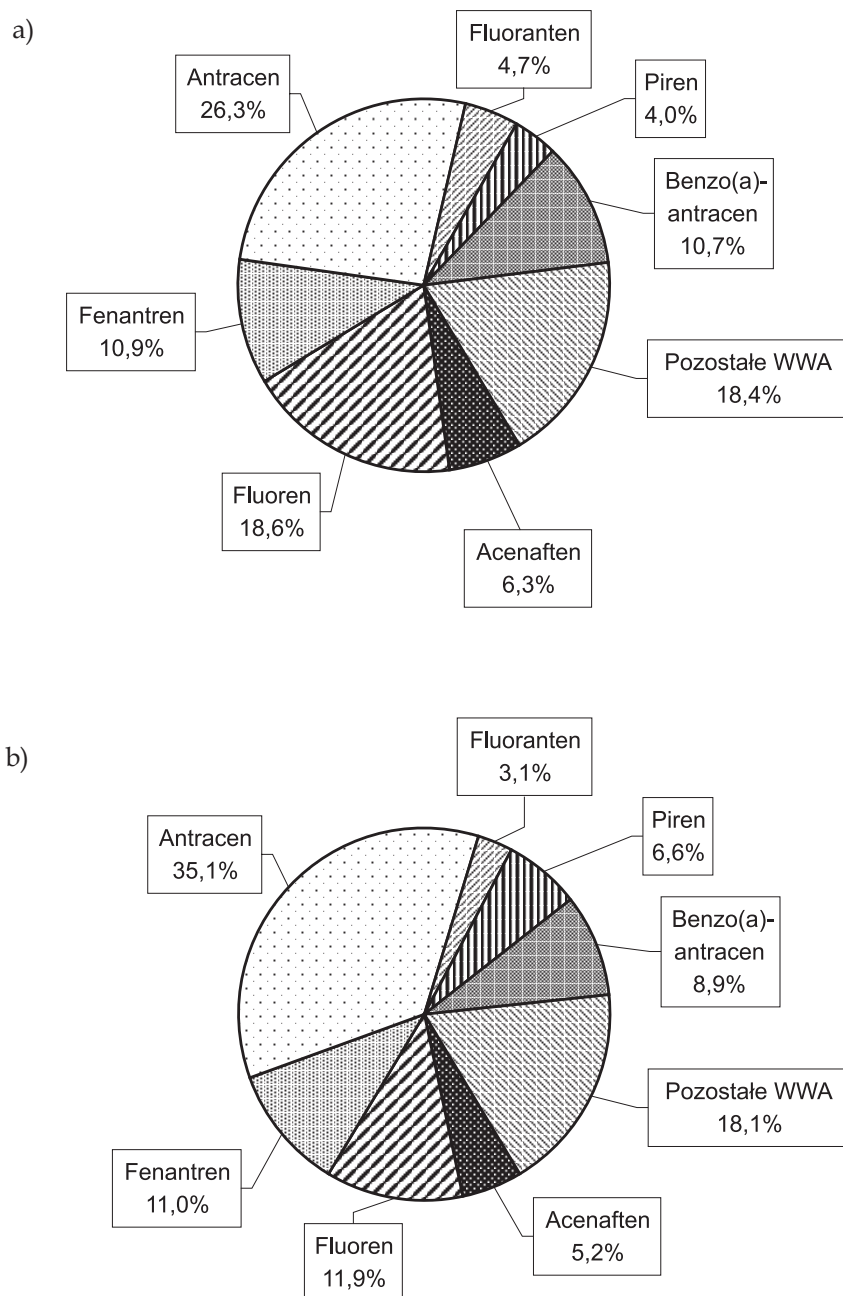
Dodatkowy ładunek substancji pyłowych może być wprowadzany do gazów pografityzacyjnych zarówno w obrębie instalacji dopalania katalitycznego (tworzenie się pyłów kondensacyjnych z węglowodorów wyższych powstających w tej instalacji), jak i w instalacji oczyszczania mokrego (porywanie przez gazy odlotowe części zawiesiny z cieczy absorpcyjnej stosowanej w skruberze natryskowym). W obrębie reaktorów katalitycznych możliwe jest powstawanie węglowodorów aromatycznych (zarówno z węglowodorów alifatycznych, jak i z innych węglowodorów aromatycznych), co obserwowane już było w przypadku np. benzenu [2]. Analiza wyników pomiarów zawartości WWA w pyłach wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego i opuszczających cały system oczyszczania gazów pografityzacyjnych (emitowanych do powietrza) świadczy o zachodzącym przegrupowywaniu WWA w obrębie systemu oczyszczania, a właściwie już po przejściu przez reaktory katalityczne (w instalacji oczyszczania mokrego, występującej w dalszej kolejności, przegrupowywanie to jest niemożliwe).

Porównanie średniej struktury wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych otrzymanej dla poszczególnych serii pomiarowych przedstawiono na rysunkach 4 i 5. Z rysunków tych wynika, że podczas obydwu badanych cykli produkcyjnych faza stała emitowana do powietrza ulega wzbogaceniu w pewne WWA, a zubożeniu w inne w porównaniu z fazą stałą unoszoną z pieca (przed wprowadzeniem do systemu oczyszczania), przy czym:

- w przypadku pierwszego cyklu produkcyjnego (rys. 4) w największym stopniu (kilka razy) w profilu WWA wzrósł udział benzo(a)antracenu, acenaftenu i fluorantenu, a drastycznie (ponad 60 razy) zmalał udział antracenu (do poziomu poniżej 3%);
- w przypadku drugiego cyklu produkcyjnego (rys. 5) zmiany w profilu WWA nie były już tak duże i miały one zdecydowanie inny charakter, wystąpił np. istotny wzrost udziału antracenu (z ponad 26% do ponad 35%) i pirenu (z ok. 4% do prawie 7%) i analogiczny spadek udziału innych substancji, w tym np. benzo(a)antracenu, acenaftenu, fluorantenu czy fluorenu, ale w rzeczywistości zawartość wszystkich tych substancji w gazach emitowanych do powietrza zwiększyła się, i to znacznie (średnio 2÷4 razy), w porównaniu z gazami unoszonymi z pieca.



Rys. 4. Średnia struktura WWA zawartych w pyłe wprowadzanym do instalacji dopalania katalitycznego (a) i emitowanym do powietrza (b) podczas pierwszego badanego cyklu produkcyjnego



Rys. 5. Średnia struktura WWA zawartych w pyłe wprowadzanym do instalacji dopalania katalitycznego (a) i emitowanym do powietrza (b) podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego

4. Podsumowanie

Przedmiotem badań był proces grafityzacji elektrod węglowych w piecu oporowym typu LWG (Castnera) jako źródło emisji substancji zanieczyszczających powietrze. W porównaniu z wynikami pomiarów stężeń niektórych zanieczyszczeń gazowych [2], wartości stężeń substancji pyłowych w gazach pografityzacyjnych unoszonych i emitowanych do powietrza z pieca LWG są dużo niższe. Maksymalne stężenia w gazach odlotowych dla czasów uśredniania rzędu 100÷180 minut wynosiły ok. 12 mg/m³ w przypadku pyłu ogółem, ok. 1,0 mg/m³ w przypadku substancji smołowych oraz ok. 16 µg/m³ w przypadku sumy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (w warunkach odniesienia: $p_u = 101,3$ kPa, $T_u = 273$ K, gaz suchy). A zatem stosowanie do grafityzacji elektrod węglowych pieców LWG wiąże się ze znacznie mniejszym całkowitym unosem substancji pyłowych (w tym też substancji smołowych i wyższych węglowodorów) w porównaniu z piecami starszego typu (Achesona), w których proces produkcyjny trwa zdecydowanie dłużej, podobnie jak to miało miejsce w przypadku głównych zanieczyszczeń gazowych [2-4].

Ilość substancji pyłowych (a zwłaszcza substancji smołowych i poszczególnych wyższych węglowodorów aromatycznych) odprowadzanych z pieca wraz z gazami odlotowymi w kolejnych fazach procesu zależy m.in. od rodzaju stopnia zużycia stosowanej zasypki izolacyjnej. Niestety instalacje wykorzystywane do oczyszczania gazów pografityzacyjnych są prawdopodobnie źródłem powstawania i/lub unoszenia dodatkowych ilości substancji mogących występować w fazie stałej, a do układu oczyszczania i ewakuacji gazów na odcinkach, w których panowało podciśnienie, jest dodatkowo zasysane zapyłone powietrze z zewnątrz. Przy niskich stężeniach substancji pyłowych w gazach odlotowych czynniki te mają na tyle istotne znaczenie, że powodują wzrost zawartości fazy stałej w gazach odprowadzanych do powietrza w stosunku do gazów unoszonych z pieca, pomimo że znaczna część tych gazów przechodzi przez system oczyszczania, w tym przez instalację mokrą (skruber natryskowy), pełniącą funkcję zarówno instalacji odsiarczającej, jak i odpylającej.

W eksploatacji instalacji stosowanych do oczyszczania gazów pografityzacyjnych z pewnością należy dbać o ich dobry stan techniczny, ze szczególnym uwzględnieniem szczelności całego układu, czystości złoża katalitycznego (wykorzystywanego w instalacji dopalania katalitycznego) oraz właściwej regeneracji roztworu posorpcyjnego (wykorzystywanego w instalacji oczyszczania mokrego). Prawdopodobnie jednak nie da się uniknąć tworzenia się w obrębie reaktorów katalitycznego dopalania dodatkowych ilości substancji smołowych i niektórych WWA, co skutkuje też zmianą profilu wyższych węglowodorów aromatycznych.

Literatura

- [1] 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]: Koniecznyński J., Zarzycki R. (red.), *Problemy ochrony powietrza w aglomeracjach miejsko-przemysłowych*, Łódź, Gliwice, Wyd. PAN, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska i Gospodarki Komunalnej 2003
- [2] 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
- [3] Mazur M., Westfal M., Sadowska-Janusz D., Lipowski J.: *Problemy emisji zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod*. *Ochrona Powietrza*, nr 6, 1990, 129–131
- [4] Orszulik E., Świądrowski J.: *Ograniczenie emisji SO₂, CS₂ i H₂S do powietrza atmosferycznego z procesu grafityzacji wyrobów węglowych*. *Karbo-Energochemia-Ekologia*, nr 5, 1996, 177–180
- [5] PN-Z-0404030-7 *Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości pyłu. Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu metodą grawimetryczną*. Grudzień 1994
- [6] Procedura AEERL/12-9/2/86: *Standardowy tok postępowania przy grawimetrycznej analizie ekstraktów organicznych*. Oprac. na podstawie Haris J.C. i in. *Laboratory Evaluation, Level 1, Organic Analysis Procedure, EPA-600/ S7-82-048, NTIS PB 82-239*, pp. 30–36, March 1982 oraz Lentzen D.E., Wagoner D.E., Estes E.D., Gutknecht W.F., *IERL-RTP Procedures Manual, Level I, Environment Assessments (Second Edition), EPA 6000/7-78/201, NTIS No PB293-795, 140–142, October 1978*