

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

Emisja zanieczyszczeń z procesu grafityzacji elektrod węglowych w piecach LWG (Castnera). Część 1. Wybrane substancje gazowe**

1. Wstęp

Produkcja wyrobów z węgla i grafitu zalicza się do tych dziedzin przemysłu, które mogą niekorzystnie oddziaływać na środowisko poprzez emisję wielu szkodliwych substancji do powietrza. Ograniczenie wielkości emisji z tej branży wiąże się z budową nowych, bardziej skutecznych urządzeń oczyszczających gazy z poszczególnych węzłów produkcyjnych lub z wprowadzaniem zmian w samej technologii produkcji, zgodnie z wymogami najlepszej dostępnej techniki. W przypadku procesu grafityzacji elektrod węglowych możliwe jest np. zastosowanie nowoczesnych pieców grafityzacyjnych typu LWG (Castnera) w miejsce pieców starego typu (Achesona), dzięki czemu uzyskuje się znaczne (zwykle kilkukrotne) skrócenie cyklu produkcyjnego i ograniczenie zużycia energii oraz zmniejszenie wielkości emisji zanieczyszczeń do powietrza. Jest to szczególnie istotne z uwagi na fakt, że cykl produkcyjny w piecach Achesona jest długotrwały i może przebiegać ok. 15 dni w przypadku pieców średnich i od 20 do 25 dni w przypadku pieców dużych (w tym ok. 3–4 dni trwa sam proces rozgrzewania elektrod do końcowej temperatury grafityzacji) [2, 3, 4]. Tymczasem czas rozgrzewania wsadu w piecach Castnera wynosi najczęściej 12–24 godziny, a okres chłodzenia nie przekracza zwykle tygodnia.

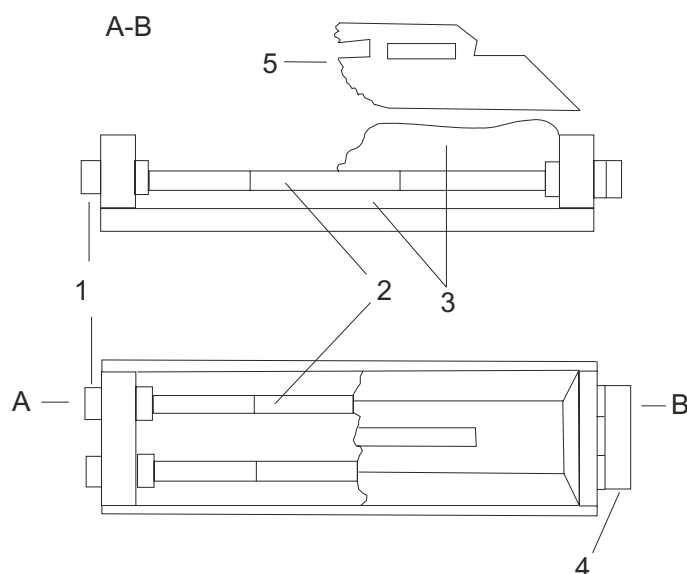
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań oceniających wielkość unosu i emisji zanieczyszczeń powietrza z jednej z krajowych instalacji opartej na piecach Castnera o długości 26 m, wyposażonej w dwustopniowy system oczyszczania gazów odlotowych. W pierwszej części artykułu uwaga została skoncentrowana na wybranych substancjach gazowych.

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

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

2. Charakterystyka obiektu badań

Badaniami objęto proces grafityzacji elektrod węglowych w piecach elektrycznych oporowych typu LWG (Castnera), pracujących w Grafitowni SGL Carbon S.A. w Nowym Sączu. W piecu Castnera prąd jest doprowadzany bezpośrednio do rdzenia, który stanowią grafityzowane elektrody, a przepływ prądu następuje wzdłuż elektrod (rys. 1).



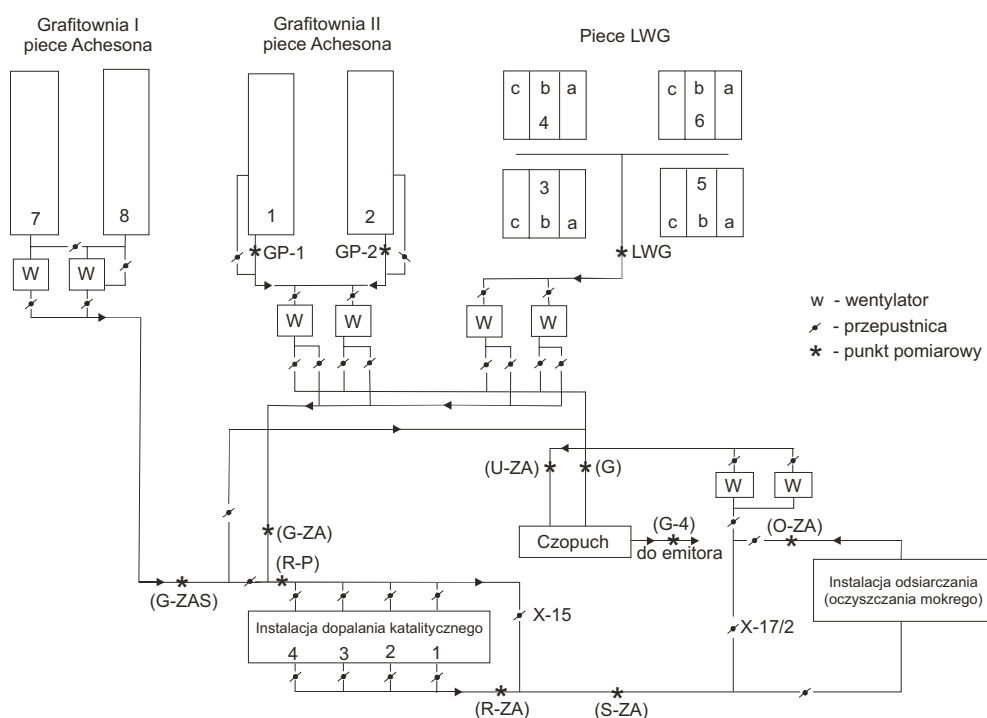
Rys. 1. Schemat pieca grafityzacyjnego Castnera: 1 - doprowadzenie prądu, 2 - grafityzowane elektrody, 3 - zasypka izolacyjna, 4 - mostek prądowy, 5 - pokrywa odciągająca gazy

Dla porównania, w piecach Achesona, również zainstalowanych w Grafitowni, przepływ prądu jest poprzeczny w stosunku do grafityzowanych elektrod. W ten sposób w piecu typu LWG można grafityzować elektrody węglowe o porównywalnych kształtach i równych powierzchniach przekroju w miejscach ich wzajemnych połączeń, a technologia grafityzacji wymaga stosowania (w przeciwieństwie do pieców Achesona) tylko zasypki izolacyjnej. Parametry techniczne zastosowanych pieców LWG zestawiono w tabeli 1. Na cztery zainstalowane piece przypadają trzy pokrywy ssące i dwa wentylatory, za pomocą których odciągane są gazy pografityzacyjne (rys. 2). Jednocześnie może pracować tylko jeden piec z uwagi na obciążenie instalacji zasilającej oraz wydajność instalacji oczyszczających gazy odlotowe.

Gazy pografityzacyjne stanowią mieszaninę powietrza zasysanego z hali i gazów powstających w procesie grafityzacji wypalonych elektrod węglowych. Proces ten polega na stopniowym ogrzewaniu wsadu do temperatury rzędu 2500±2800°C.

Tabela 1. Wybrane parametry techniczne badanych pieców LWG (Castnera)

Parametr	Jednostka	Wartość
Liczba pieców	–	4
Długość pieca (pomiędzy głowicami)	m	26
Szerokość jednej głowicy pieca	m	2,9
Całkowita szerokość pieca (trzy głowice)	m	10,3
Wysokość głowicy pieca	m	2,575
Średnia masa grafityzowanych elektrod	Mg	26,2
Średnice grafityzowanych elektrod	mm	350÷600
Nominalny prąd zasilający	kA	120
Maksymalny prąd zasilający	kA	140
Napięcie zasilające	V	90÷280



Rys. 2. Schemat układu odprowadzenia i oczyszczania gazów odlotowych z pieców grafityzacyjnych

Na skutek zachodzących w elektrodach zmian fizycznych i chemicznych w czasie trwania danego cyklu produkcyjnego (tzw. szarży grafityzacyjnej) zmienia się także skład unoszonych z tego procesu gazów. W pierwszym etapie (do temperatury ok. 1500°C) odgazowaniu ulega wodór i siarka, w drugim etapie (1500÷1800°C) dla większości półwyrobów wytwarzanych z koksów naftowych i lepiszcza pakowego następuje wzrost objętości (pęcznienie) o ok. 0,2÷0,6%, w trzecim etapie (powyżej 2000°C) rozpoczyna się stopniowy proces grafityzacji materiału węglowego oraz oddestylowywanie składników popiołu [2].

Do oczyszczania gazów pografityzacyjnych zastosowano dwie instalacje:

- 1) instalację dopalania katalitycznego, składającą się z czterech reaktorów typu SWINGTHERM-KORMORAN 30.0 z wypełnieniem ceramicznym KERATERM oraz katalizatorem platynowym o podwyższonej odporności na związki siarki (temperatura pracy rzędu 340÷425°C);
- 2) instalację oczyszczania mokrego (absorber natryskowy), opartą na metodzie dwualkalicznej odsiarczania spalin, polegającej na zraszaniu gazów roztworem NaOH (dozowanie Na_2CO_3) oraz regeneracji roztworu posorpcyjnego za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1, 8]).

Szerszą charakterystykę ww. instalacji przedstawiono w pracach [5, 6]. Z uwagi na konieczność zapewnienia obejścia (używanego w przypadkach awaryjnych i w sytuacjach, gdy odciągane gazy nie wymagają danego sposobu oczyszczania), dla każdej z tych instalacji przewidziano tzw. by-pass (rys. 1). W praktyce część gazów pografityzacyjnych omija pierwszy, drugi lub obydwa węzły oczyszczania (w tym ostatnim przypadku gazy odprowadzane z pieca LWG wędrują bezpośrednio do czopucha komina) na skutek braku możliwości całkowitego domknięcia poszczególnych przepustnic.

3. Zakres i metodyka badań

Przeprowadzone badania polegały m.in. na pomiarach zmienności stężeń i strumieni masy wybranych zanieczyszczeń powietrza w gazach nieczyszczonych (punkt R-P) i emitowanych do powietrza (punkt G-4), odprowadzanych z procesu grafityzacji elektrod węglowych w piecu LWG. Badaniami objęto wszystkie główne etapy cyklu produkcyjnego, w tym całą szarżę prądową oraz fazę wentylacji pieca, w okresie gdy gazy pografityzacyjne były odprowadzane do atmosfery w sposób zorganizowany (założona pokrywa ssąca) z wykorzystaniem obydwu instalacji oczyszczania i komina. Większość badań wykonano podczas dwóch ok. 18-19-godzinnych serii pomiarowych, obejmujących dwa cykle produkcyjne charakteryzujące się identycznymi parametrami wsadowymi (99 elektrod o łącznej masie 110,9 Mg, w tym 60 elektrod $\phi 600 \times 2530$ mm o masie 81,8 Mg oraz 39 elektrod $\phi 500 \times 1950$ 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, co spowodowało pewne wydłużenie czasu trwania szarży prądowej. Jedynie w przypadku niektórych substancji pierwszą serię pomiarów wielkości emisji (w punkcie G-4) przeprowadzono podczas krótszego, ok. 16-godzinnego procesu grafityzacyjnego 273 elektrod $\phi 350 \times 1950$ mm o łącznej masie 101,4 Mg (zasypka izolacyjna jak w cyklu pierwszym).

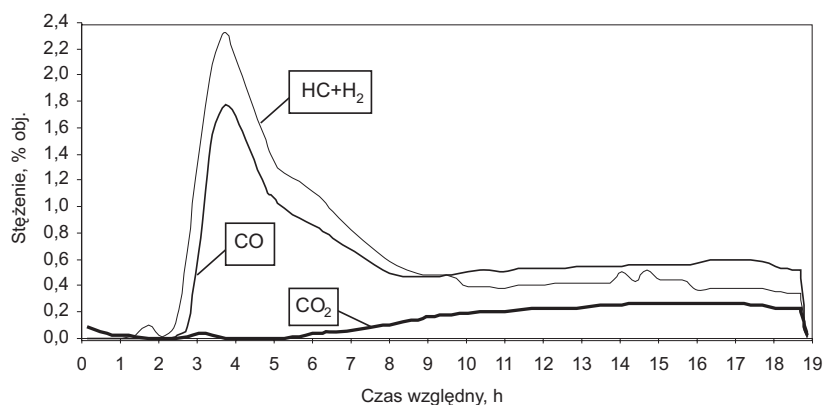
Zakres pomiarów obejmował m.in. następujące substancje gazowe:

- tlen (O_2), tlenek węgla (CO), dwutlenek węgla (CO_2), sumę węglowodorów gazowych i wodoru ($HC+H_2$), dwutlenek siarki (SO_2), siarkowodór (H_2S), tlenek azotu (NO) oraz dwutlenek azotu (NO_2), których zawartość w gazach pografityzacyjnych oznaczana była kilka razy na godzinę za pomocą automatycznego analizatora typu Lancom Series II (Land Combustion);
- metan (CH_4) i inne węglowodory alifatyczne do C_6 , których zawartość w próbkach „chwilowych” gazów (pobieranych co godzina do pipet gazowych o pojemności $0,5 \text{ dm}^3$) oznaczana była metodą chromatografii gazowej za pomocą chromatografu HP5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (kolumna stalowa o długości 2 m i średnicy wewnętrznej 3 mm, zawierająca izocyjanian fenylu na Porasilu B; temperatura pracy kolumny: 40°C ; gaz nośny – argon, $30 \text{ cm}^3/\text{min}$);
- dwusiarczek węgla (CS_2), amoniak (NH_3) oraz BTX (benzen i jego homologi – toluen, etylobenzen, ksyleny), których zawartość w gazach pografityzacyjnych oznaczana była metodami manualnymi z poborem co najmniej jednej próbki na godzinę (czas poboru od 10 do 55 minut w zależności od spodziewanego stężenia), przy czym CS_2 i NH_3 zatrzymywane były w odpowiednich roztworach pochłaniających i oznaczane kolorymetrycznie z wykorzystaniem spektrofotometru HACH DR/2000, a BTX adsorbowane na węglu aktywnym, ekstrahowane dwusiarczkiem węgla i oznaczane w ekstrakcie metodą chromatografii gazowej za pomocą chromatografu Pye Unicam z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym FID (rozdział 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, $30 \text{ cm}^3/\text{min}$).

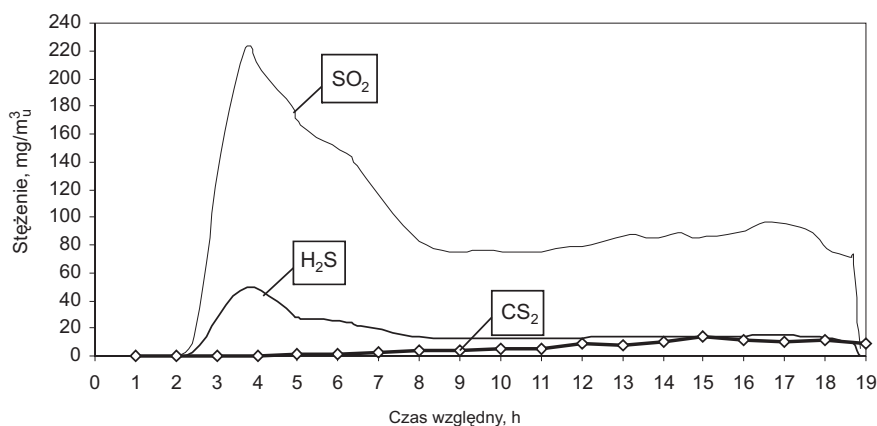
Szczegółowy opis sposobu poboru próbek w poszczególnych seriach pomiarowych oraz metodyk analiz przedstawiono w pracy [5]. Równocześnie mierzona była średnia prędkość przepływu gazów przez poszczególne przekroje pomiarowe w celu określenia strumienia objętości gazów i strumienia masy badanych substancji.

4. Wyniki badań

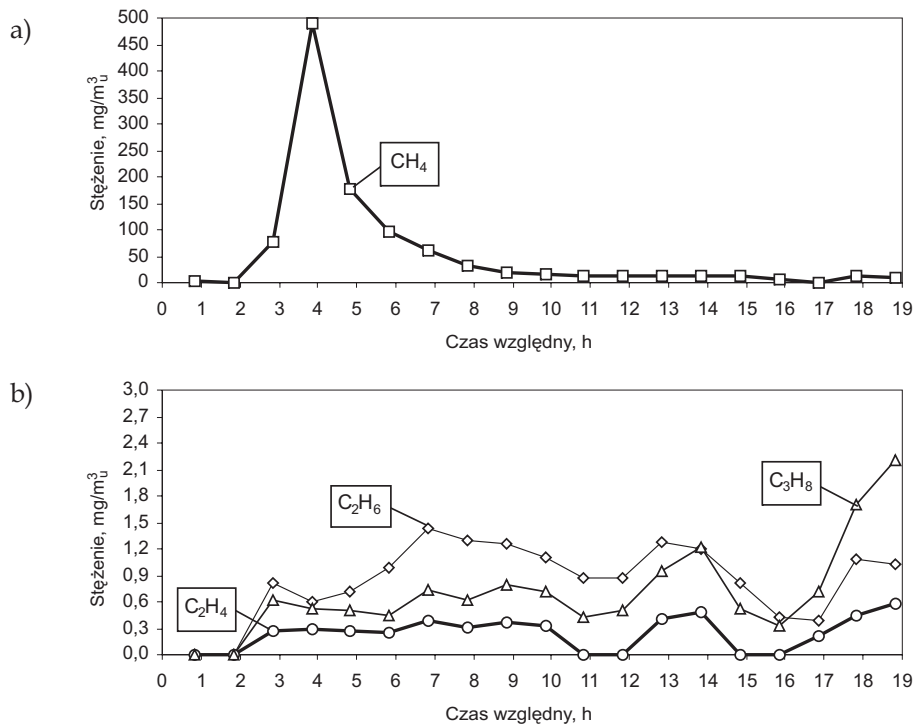
Zbiorcze zestawienie średnich i maksymalnych wartości stężeń poszczególnych analizowanych substancji w gazach pografityzacyjnych nieoczyszczonych (unoszonych z pieca LWG) i oczyszczonych (odprowadzanych do powietrza) oraz wielkości ich emisji zamieszczono w tabeli 2 (na wklejce). Uzyskany w wyniku pomiarów, przeprowadzonych podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego (z nową zasypką), przebieg zmienności stężeń wybranych substancji gazowych w gazach pografityzacyjnych odprowadzanych z pieca LWG (przed ich oczyszczeniem) przedstawiono graficznie na rysunkach 3–6.



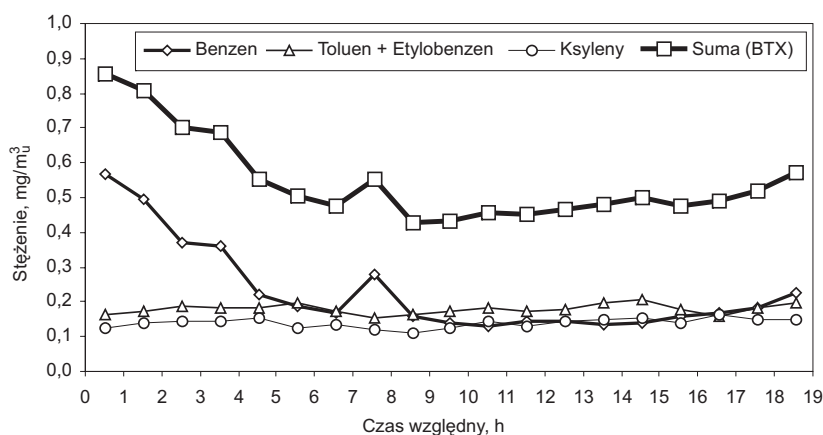
Rys. 3. Przebieg zmienności stężeń podstawowych składników gazów pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego (gaz suchy nieoczyszczony – pomiary w punkcie R-P)



Rys. 4. Przebieg zmienności stężeń wybranych związków siarki w gazach pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego (gaz suchy nieoczyszczony – pomiary w punkcie R-P, warunki odniesienia: $p_u = 101,3$ kPa, $T_u = 273$ K)



Rys. 5. Przebieg zmienności stężeń węglowodorów alifatycznych do C₆ zidentyfikowanych w gazach pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego: a) CH_4 ; b) C_2H_4 , C_2H_6 i C_3H_8 (gaz suchy nieoczyszczony - pomiary w punkcie R-P, warunki odniesienia: $p_u = 101,3 \text{ kPa}$, $T_u = 273 \text{ K}$)



Rys. 6. Przebieg zmienności stężeń BTX w gazach pografityzacyjnych unoszonych z pieca LWG podczas drugiego badanego cyklu produkcyjnego (gaz suchy nieoczyszczony - pomiary w punkcie R-P, warunki odniesienia: $p_u = 101,3 \text{ kPa}$, $T_u = 273 \text{ K}$)

Spośród analizowanych substancji na rysunkach tych nie uwzględniono jedynie O_2 , którego stężenia oscylowały w zakresie 20÷21% obj. (co świadczy o znacznym rozcieńczeniu gazów procesowych powietrzem zasysanym m.in. przez szczelinę pomiędzy pokrywą ssącą a piecem), oraz NO_x i NH_4 , których stężenia w nieoczyszczonych gazach pografityzacyjnych dla wszystkich serii pomiarowych były bardzo niskie, osiągając maksymalnie ok. 10 mg/m^3_u w przypadku NO_x (suma NO i NO_2 w przeliczeniu na NO_2) oraz 350 mg/m^3_u w przypadku NH_4 (warunki odniesienia: $p_u = 101,3 \text{ kPa}$, $T_u = 273 \text{ K}$, gaz suchy). Spośród NO_x zdecydowanie dominował NO , a spośród węglowodorów alifatycznych – CH_4 , przy czym w zakresie oznaczalności stosowanych metod analitycznych zidentyfikowano jeszcze tylko C_2H_6 , C_2H_4 i C_3H_8 (rys. 5).

Przebiegi zmienności stężeń podstawowych substancji gazowych w nieoczyszczonych gazach pografityzacyjnych otrzymane dla wszystkich badanych cykli produkcyjnych były bardzo podobne, zwłaszcza w zakresie występowania wartości maksymalnych CO , CH_4 , H_2 , SO_2 i H_2S , pojawiających się najczęściej w trzeciej lub czwartej godzinie procesu produkcyjnego (szarży prądowej), w zależności od czasu trwania całej szarży. Dochodzenie do wartości maksymalnej od poziomu niemal zerowego jest bardzo szybkie i najczęściej trwa nie dłużej niż godzinę. Po osiągnięciu maksimum następuje początkowo bardzo szybki, a następnie coraz wolniejszy spadek (z niewielkimi wahaniami) zawartości w gazach większości zanieczyszczeń. Nie dotyczy to CO_2 i CS_2 , w przypadku których drugie lub jedyne maksimum stężeń obserwowane było w dalszej fazie procesu (10.–15. godzina cyklu), przy niskich stężeniach w fazie początkowej. W przypadku drugiego badanego cyklu produkcyjnego (rys. 3–6), prawdopodobnie z uwagi na zastosowanie nowej zasypki izolacyjnej, uzyskano też zdecydowanie wyższe, niż ma to zwykle miejsce, wartości stężeń CO , a – końcowej fazy procesu – także niektórych węglowodorów (w tym też sumy HC i H_2). W drugiej fazie procesu w miejsce powolnego spadku nastąpiła stabilizacja stężeń wielu substancji na pewnym poziomie, a nawet ich okresowy wzrost (dotyczy to w szczególności CO , SO_2 i C_3H_8). W pozostałych badanych cyklach produkcyjnych w drugiej fazie procesu występowały także zwykle kilkukrotnie niższe stężenia zidentyfikowanych węglowodorów alifatycznych C_2 – C_3 .

Zmienność stężeń większości analizowanych substancji w gazach emitowanych do powietrza w czasie trwania procesu produkcyjnego jest bardzo podobna, przy czym stężenia te występują z reguły na niższym poziomie niż w gazach nieoczyszczonych.

Przykładowo, w drugim badanym cyklu produkcyjnym stwierdzono następującą średnią redukcję stężeń w gazach oczyszczonych (punkt G-4) w stosunku do gazów nieoczyszczonych (punkt R-P):

- CO: ok. 86%,
- HC+H₂: ok. 64%,
- SO₂ i H₂S: ok. 75%,
- CS₂: ok. 72%,
- NH₃: > 93%.

Najwyższy z otrzymanych efektów redukcji stężeń wystąpił w przypadku NH₃, co wynika głównie z dużej łatwości, z jaką substancja ta jest absorbowana w wodzie, a tym bardziej w roztworze alkalicznym (NaOH i Ca(OH)₂), stosowanym w instalacji oczyszczania mokrego.

Do oczyszczania gazów pografityzacyjnych z pozostałych związków w znacznym stopniu przyczynia się instalacja dopalania katalitycznego, która utlenia [6]:

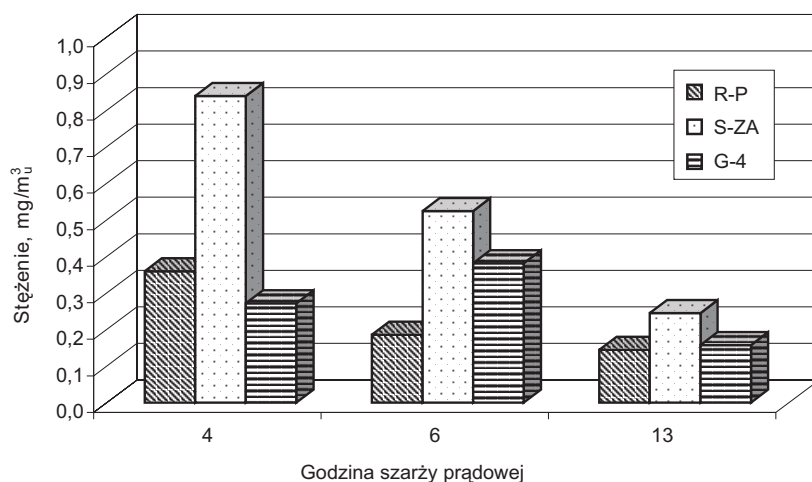
- CS₂ (do CO₂ i SO₂) ze średnią skutecznością wynoszącą ok. 43%,
- CO (do CO₂), HC i H₂ (do CO₂ i H₂O), H₂S (do SO₂ i H₂O) oraz SO₂ (do SO₃) ze średnią skutecznością rzędu 72÷85% (jedynie metan był utleniany w dużo mniejszym stopniu niż pozostałe węglowodory alifatyczne czy wodór).

W ten sposób ułatwione zadanie ma instalacja oczyszczania mokrego, w której następuje zatrzymanie prawdopodobnie większości powstałego trójtlenku siarki (SO₃), średnio ok. 33% SO₂ oraz pewnej, zwykle niewielkiej ilości innych substancji (poprzez absorpcję w roztworze alkalicznym) [6]. Stwierdzona stosunkowo mała skuteczność absorpcji SO₂ w zastosowanym absorberze wynika zapewne z niskich stężeń SO₂ (rzędu 10÷60 mg/m³_u) w gazach na wlocie do instalacji. Dodatkowy, niekorzystny wpływ na efekty oczyszczania gazów pografityzacyjnych osiągnane w obydwu zastosowanych instalacjach ma wspomniany już wcześniej fakt, że część gazów unoszonych z pieca LWG omija jedną lub obydwie instalacje oczyszczania na skutek braku możliwości całkowitego domknięcia przepustnic na zastosowanych by-passach.

W przypadku niektórych powstających w procesie grafityzacji w małych ilościach węglowodorów alifatycznych (np. propanu - C₃H₈) i aromatycznych (np. benzenu - C₆H₆) w gazach emitowanych do powietrza okresowo lub stale obserwowane były wyższe stężenia niż w gazach wprowadzanych do pierwszej z zastosowanych instalacji oczyszczania (reaktorów katalitycznego dopalania). Świadczy to o tym, że w rejonie instalacji dopalania katalitycznego lub oczyszczania mokrego istnieją dodatkowe źródła powstawania i/lub wprowadzania tych substancji do gazów odlotowych (fazy gazowej). Tworzenie się tych substancji możliwe jest np. w wyniku termicznego przekształcania innych węglowodorów alifatycznych lub aromatycznych, co może zachodzić w instalacji dopalania katalitycznego. Możliwa jest też termiczna desorpcja niektórych węglowodorów gazowych zaadsorbowanych ewentualnie wcześniej na cząstkach stałych (pyłe węglowo-grafitowym i substancjach smołowych), mogąca zachodzić wydajnie po podgrzaniu gazów pografityzacyjnych w instalacji dopalania katalitycznego i trwać aż

do momentu schłodzenia tych gazów w instalacji oczyszczania mokrego. Wspomniana wcześniejsza adsorpcja na cząstkach stałych może mieć miejsce już po opuszczeniu przez analizowane gazy pieca grafityzacyjnego, a zwłaszcza po ich ochłodzeniu do temperatury niewiele wyższej od temperatury otoczenia zachodzącego podczas transportu tych gazów do instalacji dopalania katalitycznego. Kolejnym źródłem pochodzenia omawianych węglowodorów może być ich zasysanie z zewnątrz poprzez różne nieszczelności pomiędzy instalacją dopalania katalitycznego i wentylatorem wyciągowym znajdującym się za instalacją oczyszczania mokrego. Wzrost stężeń niektórych substancji w gazach pografityzacyjnych będzie występował oczywiście tylko wtedy, gdy ich zawartość w zasysanym powietrzu będzie wyższa niż w analizowanych gazach. Możliwa jest wreszcie desorpcja niektórych związków z roztworu absorpcyjnego cyrkulującego w instalacji oczyszczania mokrego, mogąca zachodzić np. w okresie, gdy stężenie danego związku w fazie gazowej znacznie maleje lub gdy roztwór absorpcyjny jest silnie zanieczyszczony.

Jak wynika z dodatkowych pomiarów przeprowadzonych w punktach położonych pomiędzy instalacją dopalania katalitycznego i oczyszczania mokrego (punkt R-ZA i S-ZA), proces dopalania katalitycznego powoduje znaczny wzrost stężeń benzenu w gazach pografityzacyjnych i pomimo że umieszczona dalej instalacja oczyszczania mokrego usuwa z tych gazów pewną ilość benzenu, nie zawsze wiąże się to z osiągnięciem poziomu zbliżonego do stanu wyjściowego, tj. sprzed dopalania katalitycznego (rys. 7).



Rys. 7. Porównanie stężeń 1-godzinnych benzenu w gazach pografityzacyjnych wprowadzanych do instalacji dopalania katalitycznego (punkt R-P), wprowadzanych do instalacji oczyszczania mokrego (punkt S-ZA) i emitowanych do powietrza (punkt G-4) w wybranych godzinach szarży prądowej otrzymany dla drugiego badanego cyklu produkcyjnego (gaz suchy, warunki odniesienia: $p_u = 101,3$ kPa, $T_u = 273$ K)

Z kolei w przypadku C_3H_8 , a także C_2H_6 i C_2H_4 prawie zawsze występowało pewne zmniejszenie ich stężeń w wyniku dopalania katalitycznego. A zatem za ewentualny wzrost ich stężeń w gazach emitowanych do powietrza, obserwowany szczególnie w pierwszym badanym cyklu produkcyjnym (tab. 2), nie była już odpowiedzialna instalacja dopalania katalitycznego, jak to ma miejsce w przypadku benzenu.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone pomiary ilości substancji gazowych unoszonych i emitowanych do powietrza z procesu grafityzacji elektrod w piecach typu LWG wskazują, że skrócenie czasu trwania cyklu produkcyjnego w elektrycznych piecach oporowych intensyfikuje ilość powstających w tym procesie gazów i powoduje skumulowanie bardzo wysokich ładunków zanieczyszczeń powietrza (w tym CO, HC, SO_2 i H_2S) w gazach pografityzacyjnych w krótkim przedziale czasu (rzędu 1-2 godzin) już po ok. 3-4 godzinach od momentu rozpoczęcia szarży prądowej i utrzymywanie się podwyższonych stężeń wielu substancji przez co najmniej kilka kolejnych godzin. Z porównania z badaniami przeprowadzonymi kilkanaście lat wcześniej dla pieców Achesona, gdy gazy pografityzacyjne były jeszcze emitowane bez jakiegokolwiek oczyszczenia [3, 4], wynika, że istotna emisja ww. substancji z pieców LWG trwa ok. 3-5 razy krócej, nie mówiąc już o niższym jej poziomie (głównie w związku z zastosowanym oczyszczaniem gazów odlotowych). W rezultacie stosowanie pieców LWG w miejsce pieców Achesona oraz instalacji oczyszczania wiąże się ze zdecydowanie mniejszym całkowitym ładunkiem zanieczyszczeń wprowadzanych do powietrza z omawianego procesu. Nie zaobserwowano tutaj także charakterystycznych maksimum stężeń NH_3 i CS_2 , występujących w cyklu produkcyjnym prowadzonym w piecach Achesona w czasie podgrzewania elektrod do wysokich temperatur (w przypadku NH_3 w fazie wcześniejszej, w przypadku CS_2 w fazie późniejszej - równoległe z maksimum H_2S), a najwyższe wartości stężeń - nawet w gazach nieczyszczonych - były zdecydowanie niższe (10-20 razy w przypadku NH_3 i 2-5 razy w przypadku CS_2). W analizowanym procesie powstają także niewielkie ilości tlenku azotu (NO).

Pomimo zastosowania instalacji dopalania katalitycznego gazów pografityzacyjnych piece LWG nadal stanowią znaczne źródło emisji CO. Emisja ta z reguły przez kilkanaście godzin utrzymuje się na poziomie kilkudziesięciu kg/h z maksimum przekraczającym w niektórych przypadkach 100 kg/h. W związku z dużym strumieniem objętości gazów istotna jest także emisja SO_2 , H_2S i CS_2 mogąca dochodzić odpowiednio do 3,0 (SO_2), 0,5 (H_2S) i 0,7 (CS_2) kg/h. Emisja ta byłaby zdecydowanie większa, gdyby nie korzystny efekt działania obydwu zastosowa-

nych instalacji oczyszczania gazów pografityzacyjnych – w tym instalacji oczyszczania mokrego (odsiarczania). W wyniku zastosowania mokrego węzła oczyszczania zatrzymywana jest też większość NH_3 , przez co jego emisja do powietrza jest pomijalnie mała.

Wielkość emisji węglowodorów występujących w fazie gazowej zwykle też nie jest duża. Wyjątek stanowi CH_4 , który obok CO i H_2 jest dominującym produktem gazowym powstającym w procesie grafityzacji elektrod węglowych i nie jest w wystarczającym stopniu utleniany w instalacji dopalania katalitycznego. Benzen i jego homologi z nasyconym łańcuchem bocznym emitowane są w ilościach zdecydowanie mniejszych, niż ma to miejsce choćby w procesie wypalania elektrod węglowych [7], ale należy zaznaczyć, że zastosowana instalacja dopalania katalitycznego przyczynia się do powstawania dodatkowych ilości benzenu, zapewne w wyniku termokatalitycznego rozkładu wyższych węglowodorów aromatycznych.

Literatura

- [1] Koniecznyński J.: *Oczyszczanie gazów odlotowych*. Gliwice, Wyd. Politechniki Śląskiej 1993
- [2] Lebedziejewski M.: *Elektrody grafitowe w hutnictwie*. Katowice, Wyd. Śląsk 1984
- [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] Mazur M.: *Emisja związków siarki z procesów hutnictwa żelaza*. Seria: Rozprawy Monografie nr 37, Kraków, Wyd. AGH 1995
- [5] Mazur M. i in.: *Ocena wielkości emisji zanieczyszczeń ze zmodernizowanej Grafittowni SGL Carbon S.A. w Nowym Sączu*. Kraków, AGH, Wyd. GGiŚ, Zakład Kształtowania i Ochrony Środowiska, styczeń 2003 (praca niepublikowana)
- [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]: 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
- [7] Mazur M., Szczygłowski P., Oleniacz R., Bogacki M.: *Emisja BTX towarzysząca produkcji wyrobów węglowych i grafitowych*. [w]: Koniecznyński J., Zarzycki R. (red.), *Ochrona powietrza w teorii i praktyce*, Zabrze, Wyd. IPIŚ PAN w Zabrzu 2004
- [8] Mazur M.: *Systemy ochrony powietrza*. Kraków, Wyd. AGH 2004