

«ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ»

Бахов Ж.К.

Южно-Казахстанский государственный университет им.М.Ауэзова, г.Шымкент, Республика Казахстан

Целесообразность утилизации того или иного вида промышленного отхода оценивается прежде всего достигаемым показателем экономического эффекта, хотя такой подход не учитывает возможное отрицательное воздействие материалов, полученных с использованием промышленных отходов на здоровье людей, работающих и соприкасающихся с ними. Поэтому промышленные отходы могут быть успешно утилизированы, если будут учитываться не только их технологические, строительно-технические и технико-экономические показатели, но и эколого-гигиенические свойства как самих отходов, так и материалов на их основе.

Промышленные отходы являются источниками антропогенного загрязнения окружающей среды не только на локальном уровне, но и в глобальном масштабе, поскольку возникают как неизбежный результат потребительского отношения и непозволительно низкого коэффициента использования природных ресурсов.

Анализ существующего положения процессов образования промышленных отходов в контексте их потенциального воздействия на геосистемы требует выработки таких методологий оценок воздействий промышленных отходов, позволяющих решать задачи динамичного развития природно-технических систем.

Нами разработаны методологические основы инженерно-экологического анализа и экологической оптимизации системы «химическое предприятие – окружающая среда», позволяющие выявить внутренние резервы для экологической оптимизации и нормирования техногенной нагрузки на природную подсистему.

Методология предполагает применение для оценки степени техногенного воздействия химического предприятия на природную среду эксергетического метода термодинамического анализа.

Анализ практического опыта работы по термической подготовке фосфатного сырья к переработке в элементарный фосфор [1] позволяют заключить, что для каждого вида сырья в зависимости от его минералогического состава и физико-химических свойств, а также методов подготовки необходимо выбирать определенный режим обжига.

Из [2] известно, что при термической обработке фосфоритов происходят следующие основные физико-химические процессы:

- удаление гигроскопической влаги, идущее при 370-390 К;
- разложение фосфатного вещества исходного сырья при температуре до 870 К с выделением химически связанной воды;
- диссоциация карбоната магния при 950-1100 К с максимумом выделения CO_2 при ~1000 К;
- диссоциация карбоната кальция при 1150-1270 К с максимумом выделения CO_2 при 1200 К;
- при более высоких температурах (выше 1300 К) наблюдается выделение соединений фтора преимущественно в виде фтористого кремния.

Требованиями к сырью [3] определены ограничения по содержанию влаги и карбонатов. При переработке шихты с влажностью выше установленных норм увеличивается степень выделения в газовую фазу тетрафторида кремния, что приводит к повышению кислотности воды, рециркулирующей в ваннах конденсации и увеличению шламообразования. Кроме того, повышенное влагосодержание сырья ухудшает показатели технологического процесса и условия эксплуатации оборудования. Немаловажным фактором является и дополнительный расход тепловой энергии на испарение влаги.

Карбонаты существенно снижают качество получаемого фосфора. Авторы [2] отмечают, что углекислота даже окисляет фосфор. Разложение карбонатов, содержащихся в шихте, также сопровождается расходом значительного количества тепловой энергии. Выделяющаяся при этом углекислота окисляет углерод до оксида углерода. Это, непременно, увеличивает объем печных газов и

ухудшает условия их очистки от пыли. Поэтому, перед подачей в электропечь фосфорит прокаливают (в зависимости от вида сырья) при 1200-1500 К, а кварцит и кокс при 850-900 и 950-1000 К, соответственно. Предварительная проковка значительно сокращает затраты электроэнергии и на другие побочные процессы, протекающие в ванне печи.

Наилучшие условия теплообмена в ванне печи обеспечиваются в том случае, если сырье имеет равномерный гранулометрический состав. Во избежание повышенного пылевыведения при транспортировке и переработке сырья необходимо удалить из него мелкие фракции путем грохочения в грохотах.

Процесс термической подготовки (обжига) кусковой фосфоритной руды осуществляется в шахтно-щелевых печах, работающих под разрежением. В качестве теплоносителя в таких печах используют дымовые газы, получаемые при сжигании природного газа. Шахтно-щелевая печь имеет следующую температурную характеристику:

- температура газа на выходе из топок - 1220-1370 К, в зоне обжига - 1170-1320 К, в средней части зоны подогрева - 770-970 К, вверху зоны подогрева - 470-670 К, на выходе из щелей - 420-470 К;
- температура охлаждающего воздуха после зоны охлаждения 420-470 К;
- температура материала выходящего из зоны охлаждения 370-400 К;
- температура выходящего из водоохлаждаемой воронки 370 К.

Использованные газы с температурой 450-480 К отводят с верхней части печи и направляют на очистку. В нижней части печи через слой фосфорита просасывается воздух, охлаждающий материал. Использованный при этом воздух с температурой 470-520 К также направляется на очистку.

При выполнении анализа для расчета тепловых составляющих потоков энергии использованы формулы [4], выведенные на основе многолетних исследовательских и практических работ в данной отрасли.

Приходная часть теплового баланса одной 12 секционной шахтно-щелевой печи с производительностью 60 т/час представлена теплом от сжигания природного или печного газа и составляет 19 092 000 ккал/час.

Расходная часть баланса складывается из следующих составляющих (квт ч/т): тепло, на испарение гигроскопической влаги – 2326; теплота испарения гидратной влаги – 565; тепло на разложение карбонатов – 3070; тепло, уносимое уходящими газами – 3656; тепло, уносимое охлаждающим воздухом – 9687; тепло с фосфоритом – 1941; тепло в окружающую среду – 953.

На стадии термоподготовки сырья за исключением удаления влаги и CO_2 , доля которых в общей массе сырья незначительна, глубоких химических превращений не происходят.

Сущность процесса агломерации фосфоритов на агломашинах [1] – наиболее распространенного способа окускования рудной мелочи, заключается в том, что сравнительно тонкий слой увлажненной шихты из мелких фракций фосфоритов и необходимого количества топлива загружают на колосниковую решетку агломерационной машины. После зажигания верхнего слоя шихты, продукты горения просасываются сверху вниз через слой шихты. Горение, начавшееся на поверхности, постепенно идет через весь слой шихты узкой зоной с высокой температурой (~1570 К). Когда зона высокой температуры достигнет колосников, процесс спекания заканчивается. После зажигания шихты на расстоянии 1,5-2,0 м от горна наблюдается резкий подъем температуры, достигающей 1470 К в верхних слоях, а при дальнейшем движении зоны спекания - до 1570 К в нижних слоях. За счет горения топлива, заключенного в шихте, выделяется такое количество теплоты, которого будет достаточно для плавления минеральной составляющей шихты.

В процессе спекания агломерата происходит диссоциация карбонатных минералов. Выделившиеся при этом окислы кальция и магния реагируют с кремнеземом, образуя кальциевые и кальций-магниевые силикаты. Если испарение свободной влаги идет при ~370 К, то кристаллизационная влага удаляется при более высоких температурах. Процесс спекания с просасыванием воздуха сопровождается большими скоростями реакций. Воздух, необходимый для горения топлива, находящегося в шихте, является еще и передатчиком теплоты внутри слоя шихты. После достижения максимальных температур спекания наступает охлаждение и затвердевание агломерата, который имеет мелкопористое строение за счет просасывания воздуха через расплавленную шихту. Образующийся на агломашине спек при 1070-1170 К поступает на одновалковую дробилку горячего агломерата, где разламывается на куски размером до 150-200 мм, после чего передается на самобалансный грохот для отсева «горячего» возврата фракции 0-8 мм. Освобожденные от мелочи куски агломерата, охлаждаются на прямолинейном охладителе до 370 К.

Агломерационные газы содержат значительные количества пыли и химические загрязнения, в виде таких компонентов, как P_2O_5 , PH_3 , SO_2 . [5] Основная часть пыли осаждается в пылевых мешках газового коллектора, откуда удаляется через гидрозатворы. Остальная часть пыли улавливается на очистных установках, расположенных перед эксгаустерами. Газообразные химические загрязнители улавливаются на установках мокрой химической очистки. В небольшом количестве они попадают также и в вентиляционный воздух от аспирационных установок, а также в горячий воздух от охладителя.

По сравнению с методом гранулирования данный метод имеет как преимущества, так и недостатки. При агломерации отпадает необходимость тонкого размола фосфатного сырья и ввода связующего, достигается более высокая степень декарбонизации в процессе прокалики и одновременно идет офлюсовывание сырья за счет высоких температур, что особенно важно при работе на фосфоритах с невысоким содержанием P_2O_5 . Для проведения агломерации используется готовое комплектное высокопроизводительное оборудование металлургической промышленности.

Исследованиями, выполненными в промышленных условиях [6,7], установлено, что качество фосфора, получаемого при переработке агломерата, практически не отличается от качества фосфора, полученного при переработке обожженного кускового фосфатного сырья.

К недостаткам же метода агломерации следует отнести более высокие капиталовложения, меньшую прочность и более широкий диапазон фракционного состава агломерата. Кроме того, при агломерации в качестве топлива применяется дефицитный кокс, а выделение в большом количестве пыли и вредных газообразных веществ требует значительных капитальных затрат на очистку газопылевых выбросов.

В своих исследованиях мы основное внимание уделяем другому методу окускования фосфатного сырья - окомкованию мелких фракций фосфатного сырья с получением гранул (окатышей), поскольку на наш взгляд этот метод является более гибким к техническому совершенствованию. Фосфоритные гранулы, получаемые на тарельчатых грануляторах с влажностью 11-15% загружаются на обжиговые машины, где проходят сушку, обжиг и охлаждение.

Обжиговая машина состоит из колосниковой решетки, предназначенной для обжига гранул и примыкающей к ней второй решетки, выполняющей функцию зоны охлаждения. Решетка разделена на зоны: сушки, обжига и выдержки. Для сушки используют отходящие газы зоны обжига с температурой от 450 до 670 К. В зону обжига гранулы поступают с влажностью до 5%. Обжиг ведут при температуре 1220-1320 К. Во избежание растрескивания гранул температуру повышают постепенно по мере продвижения материала. Температура отходящих из зоны сушки газов составляет 370-420 К. Отходящие газы зоны сушки и обжига отсасываются снизу решетки через изолированные друг от друга вакуум-камеры. Количество теплоты, подводимое к определенным участкам, регулируют по начальной температуре горячих газов и температуре отходящих газов в отдельных вакуум-камерах. Температурный режим в 4-х зонах вакуум-камеры находится в пределах от 370 до 870 К. Горячий воздух отсасывается и частично передается в зону сушки.

Отходящие газы зоны сушки и часть горячего воздуха из зоны охлаждения после предварительной очистки выбрасываются в атмосферу. Охлажденный до 330-370 К материал передается на рассев для отделения мелких фракций сырья < 5 мм.

К числу недостатков указанного метода подготовки сырья относится: необходимость тонкого измельчения фосфатного сырья, который сопровождается значительным пылеобразованием. Кроме того, из-за неравномерности температур в обжигаемом слое гранулы имеют различную прочность. Это приводит к увеличению количества «возврата» мелких фракций сырья.

Выполненные расчеты показывают, что при термоподготовке сырья входные и выходные потоки энергии, эксергии в основном приходятся: при обжиге фосфорита - на обжиговую машину, а при сушке кварцита и кокса - на сушильные барабаны. Анализ показывает, что именно в этих аппаратах имеют место большие потери эксергии, связанные с горением топлива при получении теплоносителя.

Анализ диаграммы показывает, что коэффициент полезного использования энергии (эксергии) составляют, соответственно: в обжиговой машине - 0,06 (0,05), в сушильном барабане кварцита - 0,09 (0,085), а в сушильном барабане кокса - 0,097 (0,098), т.е. термодинамически наиболее несовершенными являются обжиговая машина и сушильные барабаны кварцита и кокса. Это значит, что на стадии термоподготовки сырья эти аппараты следует рассматривать в качестве наиболее опасных источников выбросов техногенных веществ.

При возгонке фосфора в качестве восстановителя применяется углерод кокса, который в электропечи окисляется до окиси углерода, являющейся основной составной частью печного газа. Содержание CO в газах колеблется в пределах 57-85 объемных %. Теплота сгорания такого газа 2,9-3 квт ч/м³ и он может быть использован в качестве топлива.

Процесс восстановления фосфора осуществляется при высоких температурах в электропечах, причем для получения 1 т фосфора затрачивается только электроэнергии более 16 тыс. квт·ч. Из них более 14 тыс. квт·ч приходится непосредственно на технологический процесс электротермического восстановления фосфора.[7] Учитывая этот фактор результаты расчетов процесса электротермической переработки фосфатного представлены более подробно в виде балансовой таблицы (таблица 3.5), в которой учтены не только основные компоненты шихты, но и вспомогательные материалы, несущие в себе химическую и физическую энергию.

Чтобы проанализировать вклад в общую техногенную нагрузку на природную подсистему отдельных элементов была построена диаграмма потерь энергии и эксергии в технологических операторах (номера ТО в соответствии с рисунком 3.5) в расчете на 1 т фосфора.

Значительную часть энергии и эксергии из фосфорной печи уносят с собой печной газ и шлак. Энергия и эксергия значительно теряется в печном отделении при охлаждении водой стенок и пода печи, шлаковых и феррофосфорных леток, короткой сети электрододержателя.

Электрофильтры благодаря специальному подогреву не имеют больших потерь энергии и эксергии, а в конденсаторах при резком охлаждении значительно обесценивается эксергия печного газа.

Самая большая доля потери эксергии приходится на отходящие печные газы, которые ввиду отсутствия технологических решений сжигаются «на свече». Печной газ, следует отметить, представлен в основном высокопотенциальной химической энергией.

Несмотря на технические решения проблем транспортировки и устранения агрессивности среды, печной газ до сих пор не утилизируется. В этой связи его приходится сжигать, расходуя на это дополнительное количество природного газа, что, несомненно, сказывается на общих технико-экономических показателях всего производства.

Выполненный инженерно-экологический анализ показал, что для повышения эффективности производства элементарного фосфора необходимо полезно использовать химическую энергию печного газа, физическое тепло и химическую энергию фосфорного шлака и феррофосфора. На достигнутом уровне технологических решений возможно сложно будет найти способы утилизации физического тепла воды, охлаждающей стенки, под и шлаковую летку печи, короткую сеть и электрододержатель, а также тепла отходящих от обжиговых, агломерационных машин и сушильных барабанов газов.

Результаты исследований направлены как на снижение техногенной нагрузки теплоэнергетических предприятий на окружающую среду, так и на повышение их энергоэффективности. При этом научные разработки предусматривают оптимизационные технологические решения по сокращению потерь эксергии с отходами, стоками и выбросами в окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Талхаев М.П., Борисова Л.И., Сухарников Ю.И., Гальперина С.Я. Производство фосфоритных окатышей. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 246 с.
- 2 Технология фосфора / Под ред. В.А.Ершова и В.Н.Белова. – Л.: Химия, 1979. – 306 с.
- 3 Патрушев Д.А., Смородинников А.В. Требования к химическому и гранулометрическому составу компонентов фосфоритных шихт // Сб. трудов УНИХИМа. 1970, вып. XIX.. – С.3-11.
- 4 Методические рекомендации по выявлению резервов экономии топлива за счет использования вторичных энергетических ресурсов на предприятиях фосфорной промышленности / Под ред. Поверго В.А. – Л.: ЛенНИИГипрохим, 1973. – 66 с.
- 5 Бишимбаев В.К., Балтабаев Л.Ш., Шакиров Б.С. Мониторинг и конверсия газов в химии и нефтехимии. – Алматы: Гылым, 2005. – 289 с.
- 6 Термическая обработка и окускование фосфатного сырья / Шумаков Н.С., Талхаев М.П., Ковалев О.С. и др. – М.: Химия, 1987. – 192 с.
- 7 Альперович И.Г. Основы создания замкнутых электротермических ХТС для производства фосфора: автореф. дисс. докт. техн. наук. - Л.: 1990. – 37 с.