

Хрипович А.А.

**Белорусский национальный технический университет,
г.Минск**

ПРИМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ БОЛЕЕ ЧИСТОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ

Рассмотрена возможность применения современных наилучших доступных технологий при производстве керамики с целью минимизации вредных газообразных выбросов в условиях Беларуси.

В контексте соблюдения требований Директивы Совета Европейского Союза 96/61/ЕС (Директивы по комплексному предотвращению и контролю загрязнения) в технологии керамики особенно важно обеспечить снижение выбросов загрязняющих веществ в воздух [1].

Газообразные соединения выделяются из сырьевых материалов в ходе сушки, прокаливания и обжига, а также при сжигании топлива. Типичным газообразным загрязняющим веществом в технологии керамики является фтор. Концентрация SO_x (преимущественно SO_2) в дымовых газах тесно связана с содержанием серы в исходном сырье и в топливе. В керамических материалах сера может присутствовать в форме пирита (FeS_2), гипса и других сульфатов, а также органических серосодержащих соединений. В газообразном топливе сера практически отсутствует, однако ее оксиды образуются при сгорании твердого топлива и мазутов. NO_x в основном выделяются при термическом «связывании» азота и кислорода в воздухе, подаваемом для горения топлива. Протеканию этой реакции способствуют повышенные температуры (особенно > 1200 °C) и избыток кислорода. Также реакция связывания может протекать в горячей зоне факела, даже если температура в печи

ниже 1200 °С. При сгорании соединений азота, содержащихся в топливе (как правило, в твердом и жидком) и в органических добавках, образование NO_x происходит при более низких температурах. Моноксид углерода (CO) выделяется при сгорании органических веществ, присутствующих в керамике, особенно в условиях недостатка кислорода. Летучие органические вещества (ЛОС) могут присутствовать как непосредственно в сырье, так и входить в состав материала в виде различных вспомогательных веществ: связующих, порообразователей, осушителей, адгезивов, термических и выгорающих добавок. На начальной стадии термообработки протекает карбонизация органических соединений, сопровождаемая выбросом широкого спектра ЛОС.

Выбросы тяжелых металлов (ТМ) при производстве керамики образуются, в основном, при обжиге глазурованных изделий. Для предотвращения эмиссии ТМ из керамических пигментов и глазурей предлагается проводить обжиг таких изделий по скоростному режиму, при котором ТМ входят в прочную кристаллическую структуру типа шпинели или циркона, а улетучивание компонентов сводится к минимуму.

Практически все глины содержат фтор. При нагреве материала происходит выделение фтороводородной кислоты. Однако при низких температурах (500-700 °С) и наличии паров воды происходит образование фторида кальция, что резко снижает выброс фтора в атмосферу. Разложение фторида кальция наблюдается при температуре выше 900 °С, таким образом введение в сырье добавок, содержащих кальций, и соблюдение режима обжига и сушки существенно влияют на выброс такого опасного загрязнителя атмосферы, как фтор [2].

С целью снижения выбросов оксидов азота, серы, хлора, фтора и ЛОС рекомендуется использовать сырье с низким содержанием этих элементов, что в условиях Беларуси не всегда возможно, а при наличии доступа к другой сырьевой базе повышаются транспортные расходы.

Введение кальциевых добавок в шихту возможно при производстве кирпича, керамических труб и глазурованных изделий, но не применимо в производстве огнеупоров, т.е. для

Беларуси, практически не производящей огнеупоры, внедрение данного метода перспективно на большинстве предприятий.

Основные методы оптимизации технологического процесса согласно одобренных в ЕС наилучших доступных технологий [2–5]:

- Оптимизация процесса обжига;
- Уменьшение содержания паров воды в топочных газах ;
- Дожигание газов зоны нагрева в печи;
- Применение горелок с низким выделением NO_x ;
- Использование современных поглотительных установок

для очистки дымовых газов.

Уменьшения содержания паров воды в топочных газах возможно добиться за счет применения непрямого обогрева печи при помощи газовых излучательных горелок [6] или электрообогрева печи. Современное оборудование – печи с выкатным подом, роликовые печи [2,3] – очень перспективно при производстве облицовочной и напольной плитки, посуды, декоративных, санитарно-технических изделий, технической керамики, абразивов на неорганической связке, однако требует серьезных капитальных вложений.

Дожигание дымовых газов обеспечивают путем их подачи из зоны нагрева в зону обжига, где происходит их сгорание под действием высокой температуры. С этой целью часть печи, где выделяются ЛОС (зону карбонизации), необходимо отделить от остального печного пространства, что делают при помощи одного или нескольких раздвижных заслонов или специальной системы отсоса газов. Этот прием дает возможность значительно снизить уровень выбросов не только ЛОС, но и CO . Внедрение термического дожигания при использовании туннельной печи как простого противоточного теплообменника зачастую создает трудности в ходе ее эксплуатации и повышать связанные с этим расходы. Вследствие этого в последние годы на предприятиях, особенно новых, растет интерес к системам внешнего дожигания топочных газов в термореакторах и системах каталитического дожигания [5,7].

В качестве поглотительных установок для очистки дымовых газов можно рекомендовать горизонтальные

адсорберы каскадного типа, сухую очистку при помощи рукавных и электрофильтров, мокрую очистку – форсуночных и центробежных скрубберов и скрубберов Вентури [2,4].

Сравнительный анализ технологической и экономической эффективности различных способов очистки отходящих газов [2,8] приведен в следующей таблице.

Таблица

Технологические параметры, эффективность, уровень потребления и затраты на различные технологии очистки дымовых газов

Способ	Горизонтальные каскадного типа			адсорберы		Сухая фильтрация дымовых газов		Мокрая очистка дымовых газов	
		$SO_2 < 1500 \text{ мг/м}^3$ (н. у.)	$SO_2 \geq 2500 \text{ мг/м}^3$ (н. у.)						
Поглотитель	$CaCO_3$	Модифиц. $CaCO_3$	Модифиц. $CaCO_3$	$Ca(OH)_2$	$NaHCO_3$	Вода / $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$	Едкий натр (кауст. сода)		
Эффективность очистки: HF	90 % (до 99 %)	до 99 %	до 99 %	80 до 96 %	> 95 %	92–99 %	98 %		
SO_2	8–20 %	43 до 85 %	30–43 %	7 до 80 %	98–99 %	20–98 %	90–98%		
SO_3	80 %	80–85 %	80 - 85 %	80–90 %	98 - 99 %	92–95 %	94–96 %		
HCl	50 %	> 50 %	50 %	10–85 %	89 %	50 до 95 %	90–95 %		
Пыль	100 %	100 %	99 %	90–99 %	99 %	100 %	100 %		
Избыток сорбента ^А	2,5	2,5	2,5	1,35–2,00		1,01–2,00			
Водопотребление (м ³ /сут.) ^В	0	0	0	0		86–240			
Расход эл.энергии (кВт·ч/сут.) ^В	641–864	864	864	1200–2880		2352–4824			
Стоимость сорбента (евро/т)	59	99	99	104		30–100			
Капиталовложения (тыс. евро) ^{В, С}	228–278	692	692	766–1081		511–659			

^А — отношение между количеством сорбента, необходимым на практике для обеспечения требуемой эффективности очистки и рассчитанным теоретически (исходя из стехиометрии реакции адсорбции)

^В — по данным четырех типовых предприятий.

^С — затраты на установку и накладные расходы.

Как показывает анализ таблицы и подходов к методологии более чистого производства керамики для белорусских реалий наиболее применимы методы внесения кальциевых добавок в сырье, оптимизация процессов горения и обжига, а также, при возможности, модернизация оборудования с целью интенсификации горения топлива и снижения потерь энергии и тепла.

Библиографический список:

1. <http://eippcb.jrc.es>
2. VITO (2003). "The Flemish BAT-report on the ceramic industry (brick and roof tile industry), English translation of parts of the original Dutch version - published in 1999".
3. CERAME-UNIE (2003). "Proposed Best Available Techniques (BAT) Reference Document (BREF) for the European Ceramic Industry, Rev. Nov. 2003".
4. UBA (2001). "Exemplary Investigation into the State of Practical Realisation of Integrated Environmental Protection within the Ceramics Industry under Observance of the IPPC-Directive and the Development of BAT Reference Documents".
5. TWG Ceramics (2005). "Merged and sorted comments master spread sheet on draft 1".
6. InfoMil (2003). "Dutch Fact Sheets for the Production of Ceramics".
7. Navarro, J. E. (1998). "Integrated Pollution Prevention and Control in the Ceramic Tile Industry. Best Available Techniques (BAT)".
8. TWG Ceramics (2005). "Merged and sorted comments master spread sheet on draft 2".