

ЕКСЕРГОЕКОЛОГИЧЕН АНАЛИЗ НА ПРОЦЕСИТЕ НА ПРЕРАБОТВАНЕ НА ЦИНКОВИ КЕКОВЕ ОТ ПРОИЗВОДСТВО НА ЦИНК

Г. Патронов, Сн. Магаева

*Пловдивски Университет „Паисий Хилендарски“,
Катедра „Химична технология“, ул. „Цар Асен“ 24, 4000 Пловдив,
e-mail: patron@uni-plovdiv.bg*

ABSTRACT

The present investigation represents an exergoecological analysis of processing the zinc cakes from zinc production – waelz process (without and with utilization of zinc – containing waste materials) and jarosite process. The necessary analysis data have been taken from real operating installations at KCM SA – Plovdiv and Lead & Zinc Complex Plc – Kardjali, Bulgaria.

The results present near values of exergy characteristics of the waelz processes without and with re-used resources, with a light advantage for the latter. The exergy efficiency of the jarosite process is rather higher - almost twice. This bears out the priority of the hydrometallurgical processes over the pyrometallurgical processes from thermodynamic point of view.

The residual antropogenic emissions in the environment deserve a most serious attention, namely heat emissions, gases emissions and solid wastes (clinker and jarosite cake). The main part of them occurs under the waelz process. This fact, together with the high value of irreversible exergy losses, makes it ineffective from a thermodynamic and ecological point of view.

Ключови думи: exergy analysis, zinc cakes, waelz process, jarosite process

ВЪВЕДЕНИЕ

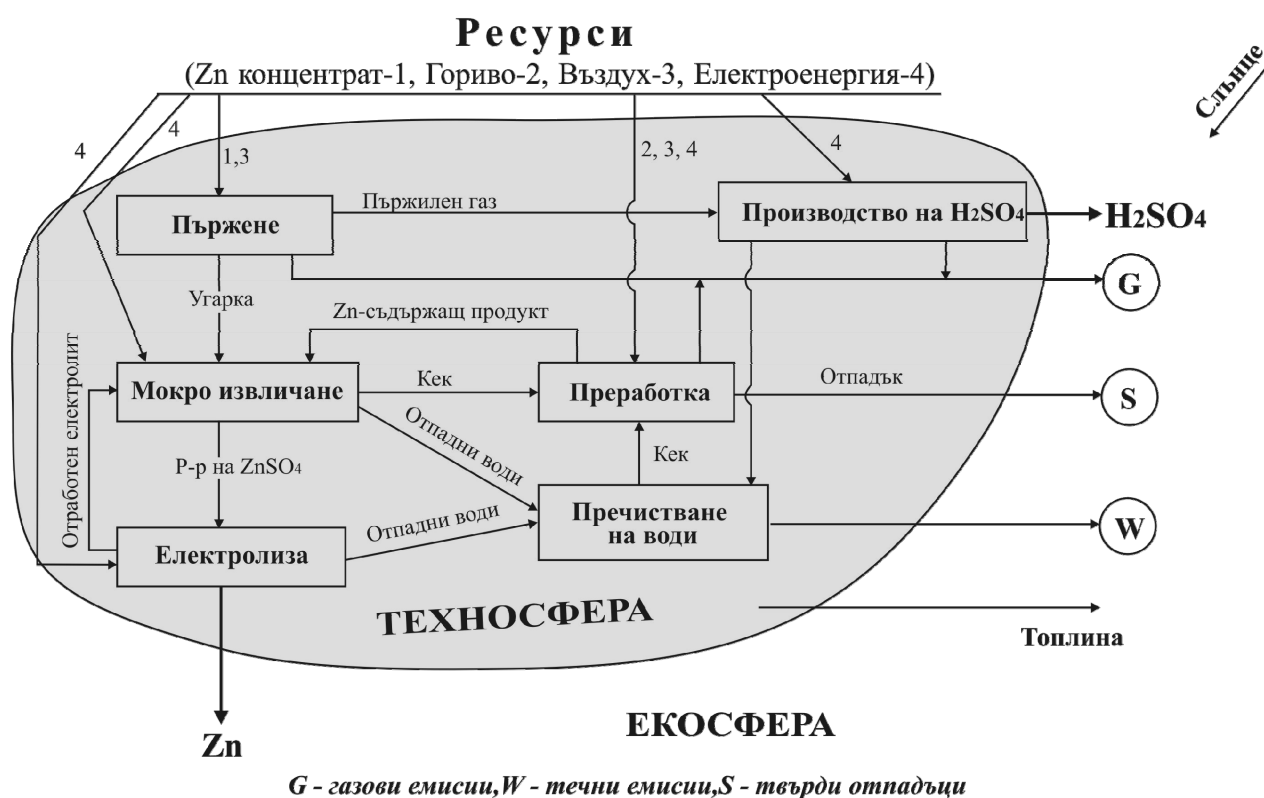
Металургията е отрасъл със значителна консумация на материални и енергийни ресурси и същевременно емитиращ значителни количества различни отпадъци в екосферата. Производствената система за добиване на цинк се отличава с многообразие на използваните процеси и съоръжения, множество съществуващи варианти за замяна на някои от тях с по-ефективни, възможности за енерготехнологична комбинация на химико-технологичните възли и максимална утилизация на всички енергийни ресурси [1-6].

Настоящото изследване е ексергоекологичен анализ на технологичните процеси за преработване на цинкови кекове, съпътстващи хидрометалургични-

те процеси при добиване на цинк. Тези технологични процеси се явяват по същество допълнителни звена, екологизиращи системата на цинково производство. Тяхното енергийно охарактеризиране дава много важна информация при определяне на възможностите за повишаване на екологичната устойчивост на цялата система на цинково производство. В световната практика в момента се използват пирометалургични и хидрометалургични методи за преработка на отпадъчните кекове.

СХЕМА НА ИЗСЛЕДВАНЕ И МЕТОД НА АНАЛИЗ

Изследването е извършено по схемата на фиг.1. Анализирани са следните варианти на процесите на преработване на цинкови кекове, получени при мокро извличане на цинкова угарка: пирометалургичният *вельц* процес – без и с добавяне на вторични суровини и хидрометалургичният *ярозит* процес. Първият се прилага в КЦМ – АД, Пловдив, а вторият – в ОЦК, Кърджали. Технологичните схеми в двата завода са използвани като моделни схеми.



Фигура 1. Схема на производствената система за добиване на цинк по хидрометалургичния метод и взаимодействието и с околната среда

Като метод на анализ е приложен ексергийният метод на термодинамичен анализ. За тази цел се съставят материален, енергиен и ексергиен баланси [7].

Материалният баланс е съставен след обработка на данните от работата на реално функциониращите инсталации. Направена е проверка на технологични-

те данни и съгласуваността на технологичните потоци по състав, като са приложени условията на покомпонентния баланс [8].

Енергийният баланс, представен в най-общ вид чрез уравнение (1), е съставен по енталпийния метод [9]:

$$\sum E' + \sum H' = \sum E'' + \sum H'' \quad (1)$$

където $\sum E'$ и $\sum E''$ са сумите от внесена и изведена от системата енергия, а $\sum H'$ и $\sum H''$ - сумите от внесена и изведена от системата енталпия.

За определяне на стойностите на релативните енталпии на компонентите от материалните потоци е прието предложеното в [9] стандартно състояние.

Ексергийният баланс, основан на втория закон на термодинамиката, в най-общ вид се представя от уравнение (2):

$$\sum \mathcal{E}' \geq \sum \mathcal{E}'' + \Delta \mathcal{E} \quad (2)$$

където $\sum \mathcal{E}'$ и $\sum \mathcal{E}''$ са сумите съответно на внесена и изведена от системата ексергия, а $\Delta \mathcal{E}$ - изменението на ексергията на системата.

При стационарни процеси, какъвто е разглеждания от нас случай $\Delta \mathcal{E} = 0$.

Ексергията на материалните потоци е изчислена на базата на стандартното състояние, предложено от Szargut [7].

На базата на ексергийния баланс са определени абсолютните (вътрешни и външни ексергийни загуби) и относителните ексергийни характеристики (ексергийна ефективност, потенциал на съвършенство) на отделните химико-технологични възли.

Вътрешните загуби D_{irr} са изчислени по разликата в ексергийните стойности на входящите ($\sum_i \mathcal{E}_{input}$) и изходящи потоци ($\sum_i \mathcal{E}_{output}$) за всеки конкретен етап [10]:

$$D_{irr} = \sum_i \mathcal{E}_{input} - \sum_i \mathcal{E}_{output} = T_0 \Delta S \quad (3)$$

Външните загуби D_{effl} включват ексергията на неизползваемите материални и енергийни потоци, постъпващи в околната среда.

Ексергийната ефективност η_e е определена чрез отношението на ексергията на използваемите изходящи потоци $\mathcal{E}_{ut}$ към ексергията на входящите $\sum_i \mathcal{E}_{input}$:

$$\eta_e = \frac{\mathcal{E}_{ut}}{\sum_i \mathcal{E}_{input}} \cdot 100, \% \quad (4)$$

Ексергийната ефективност и ексергийните загуби илюстрират възможността за ексергийно усъвършенстване на системата, дефинирано чрез потенциала за усъвършенстване P_{ot} [11]:

$$P_{ot} = D_{irr} (1 - \eta_e) + D_{effl} \quad (5)$$

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Ексергийните баланси на вариантите за преработка на цинкови кекове – *вель* процес без и с добавяне на вторични суровини и *ярозит* процес са представени в таблици 1-3. За по-голяма точност и сравнимост процесите са разглеждани съвместно с тези на мокро извличане и електроекстракция.

Таблица 1. Ексергиен баланс на процесите на извличане на цинк от цинкова угарка с велц процес

Входяща ексергия			Изходяща ексергия		
Поток	MJ/t Zn	%	Поток	MJ/t Zn	%
Угарка	355	1,0	Катоден цинк	4 812	13,1
Гориво (кокс и мазут)	22 625	62,4	Клинкер	5 791	16,0
Zn прах	207	0,6	Газови емисии	1 520	4,2
Електроенергия	13 065	36,0	Cu-Cd-Co кек	208	0,6
			Топлинни загуби	2 631	7,3
			Вътрешни загуби	21 290	58,8
Общо	36 252	100,0	Общо	36 252	100,0

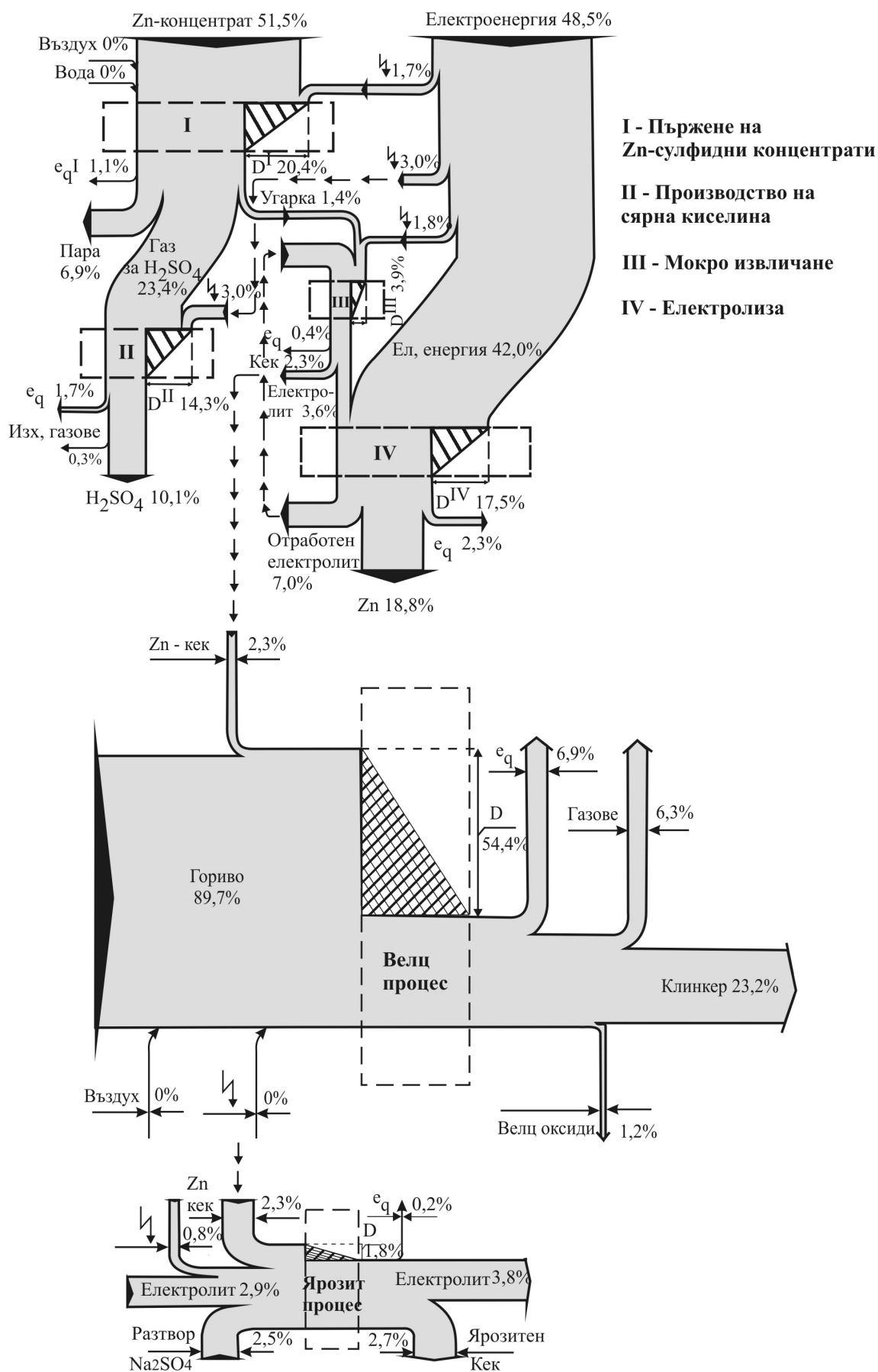
Таблица 2. Ексергиен баланс на процесите на извличане на цинк от цинкова угарка с велц процес и добавяне на вторични суровини

Входяща ексергия			Изходяща ексергия		
Поток	MJ/t Zn	%	Поток	MJ/t Zn	%
Угарка	313	0,9	Катоден цинк	4 812	13,5
Гориво (кокс и мазут)	22 133	61,9	Клинкер	5 685	16,0
Zn прах	183	0,5	Газови емисии	1 492	4,2
Втор. суровини	207	0,6	Cu-Cd-Co кек	184	0,5
Електроенергия	12 937	36,1	Топлинни загуби	2 596	7,2
			Вътрешни загуби	21 004	58,6
Общо	35 773	100,0	Общо	35 773	100,0

Таблица 3. Ексергиен баланс на процесите на извличане на цинк от цинкова угарка с ярозит процес

Входяща ексергия			Изходяща ексергия		
Поток	MJ/t Zn	%	Поток	MJ/t Zn	%
Угарка	343	2,5	Катоден цинк	4 812	34,3
P-p на NaHSO ₃	287	2,0	Cu-Cd-Co кек	284	2,1
Zn прах	282	2,0	Ярозитен кек	308	2,2
Електроенергия	13 098	93,5	Топлинни загуби	775	5,5
			Вътрешни загуби	7 831	55,9
Общо	14 010	100,0	Общо	14 010	100,0

Общата ексергийна Grassman – диаграма на производството на цинк в двата варианта – с велц и ярозит процес е отразена на фиг. 2. Като използваеми са приети продуктите, предадени на друг потребител – Zn и H₂SO₄.



Фигура 2. Обща Grassman – диаграма на цинково производство с прилагане на велц и ярозит процес

Абсолютните и относителни ексергийни характеристики на разглежданите химикотехнологични възли за преработване на цинкови кекове са представени в таблица 4. Изчисленията са извършени, като всеки от процесите е разгледан самостоятелно, т.е. ексергията на внесените в съответния възел потоци е приета за 100%.

Таблица 4. Ексергийни характеристики на процеси за преработване на цинкови кекове

№	Процес	Загуби				η_e , %	P_{ot} , MJ
		D_{irr}		D_{effl}			
		MJ	%	MJ	%		
1.	Велц процес	13 658	59,6	3 224	14,0	26,4	13 276
2.	Велц процес с добавяне на вторични суровини	13 373	59,2	3 148	13,9	26,9	12 924
3.	Ярозит процес	194	20,6	324	34,4	45,0	431

Общата ексергийна ефективност на химикотехнологичната система „Хидрометалургично добиване на Zn“, съгласно фиг.2, е ниска и има следните стойности за отделните варианти:

- С прилагане на велц процес – 15,3%
- С прилагане на велц процес и добавяне на вторични суровини – 15,6%
- С прилагане на ярозит процес – 26,2%.

Основната част от загубите на работоспособна енергия са вътрешни. Първостепенна роля заемат собствените загуби, дължащи се на необратимостта на основните химични процеси, протичащи в реални условия – пържене на цинков сулфиден концентрат, електролиза, конверсия на SO_2 в H_2SO_4 , горене на кокс и мазут във велц пещта. Останалите вътрешни загуби са сравнително ниски и се дължат на необратимостта на процесите на разтваряне, триене, топлообмен при температурни и концентрационни разлики, разширение, смесване, разделяне на потоци с различни термодинамични параметри, изпарение и кондензация и др.

Нерентабилен в енергийно отношение е велц процеса за преработка на цинкови кекове. Той има ниска ексергийна ефективност – 26,4% и много висок потенциал за усъвършенстване – 13 276 MJ (табл.4). Тези стойности на основните ексергийни показатели за велц процеса се определят основно от естеството на протичащите в пещта необратими химични процеси (изгаряне на горивото, редукция на метални оксиди и др.), топлообмен с околната среда, неоползотворяване ексергията на пещните газове и др. Целевият продукт на този процес – велц оксидите има твърде ниска ексергийна стойност – 1,2 %. Преработването му до неутрален разтвор на ZnSO_4 е свързано със значителни ексергийни разходи. Това увеличава още повече термодинамичното несъвършенство на разглеждания химикотехнологичен възел.

По-пълното извличане на Zn от цинковите концентрати, оползотворяването на част от твърдите отпадъци и възможното влагане на вторични суровини е

причина за наличието на този химико-технологичен възел в схемата на цинково производство. Резултатите показват близки стойности на ексергийните характеристики за процесите на *вेलуване* без и с вторични суровини с леко преимущество на последните. В някои заводи този пирометалургичен процес е заменен с хидрометалургични такива – *ярозит*, *хематит*, *гьотит*. Най-широко приложение от тях в последните десетилетия намира *ярозит* процеса. Значително по-високата ефективност – 45,0% и ниската стойност на потенциала за усъвършенстване – 431 MJ за *ярозит* процеса потвърждават предимството от термодинамична гл. т. на хидро пред пиропроцесите [7].

Сериозно внимание заслужават антропогенните емисии в околната среда. Екологичен проблем е натрупването на твърдите отпадъци (клинкер след преработване и ярозитен кек) в депа, поради липса на подходящи технологии за преработването им. Депонирането на ярозитния кек изисква и предварителна стабилизация (поради класификацията му като опасен отпадък), което налага и допълнителни разходи. Голяма част от топлинните и газови емисии, и твърди отпадъци се наблюдават при процеса *вेलуване*, което заедно с високите стойности на останалите ексергийни показатели го прави неефективен от термодинамична и екологична гл. т.

Независимо от посочените недостатъци, процесите за преработване на отпадни цинкови кекове обезпечават по-висока степен на извличане на цинка и предоставят възможности за рециклиране. Това оправдава и по-високите енергийни и екологични разходи.

ИЗВОДИ

Извършеният ексергоекологичен анализ на *вель* (без и с добавяне на вторични суровини) и *ярозит* процесите за преработване на отпадни цинкови кекове в контекста на химикотехнологичната система „Хидрометалургично добиване на цинк“ позволява да се направят следните изводи:

- ниска ексергийна ефективност на технологичната система като цяло – от 15,3% до 26,2% съответно за цинково производство с *вель* и *ярозит* процес, дължаща се основно на високата стойност на вътрешните загуби от работоспособна енергия;
- ниска ефективност от термодинамична и екологична гл. т. на *вель* процеса;
- по-добри ексергоекологични показатели на хидропроцеса *ярозит* пред пиропроцеса *вель*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторите изказват своята сърдечна благодарност на инж. Стойчев и инж. Колев за оказаната помощ и съдействие при извършването на анализите.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gordon R.B. at all, *Resources Conservation & Recycling* 39 (2003) 107
2. Morris D., *Canadian Metallurgical Quarterly* 33 (1994) 297
3. Masini A., L.W.Ayres, R.U.Ayres, *An Application of Energy Accounting to Five Basic Metal Industries*, CMER, INCEAD, Fontainebleau, France, May 2001
4. Dobrev N., *Proceedings of ZINC 2006*, 11-12 September, Plovdiv, Bulgaria (2006) 23
5. Lessidrenski P., I.Gruev, A.Apostolov, S.Stoyanova, E.Bekrieva, *Proceedings of ZINC 2006*, 11-12 September, Plovdiv, Bulgaria (2006) 213
6. Habashi F., *Journal of Mining and Metallurgy* 45B (1) (2009) 1
7. Szargut J., D.Morris, F.Stewart, *Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes*, Hemisphere Publ. Corp., New York 1988
8. Magaeva Sn., G.Patronov, D.Boiadjev, L.Popova, *Годишник на СУ „Св.Климент Охридски“*, Химия 91 №2 (2001) 63
9. Магаева Сн., Ст.Караиванов, *Химия и индустрия* 7 (1982) 322
10. Morris D., F.Stewart, J.Szargut, *Canadian Metallurgical Quarterly* 33 (1994) 289
11. R.Rivero, *Proceedings of Thermodynamic Analysis and Improvement of Energy System*, 10-13 June, Beijing, China (1997) 299