

MODERNIZACJA TECHNOLOGII ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW HUTNICZYCH

28.1 WPROWADZENIE

Dominującym materiałem konstrukcyjnym stosowanym w różnych gałęziach gospodarki jest stal. Jak podają opracowania dotyczące perspektywnego rozwoju wszelkich materiałów konstrukcyjnych pozycja stali jeszcze długo nie ulegnie zmianie. Sama stal jest przyjazna środowisku, a jej odpady (żużel) można przerobić ponownie na produkt użytkowy. Produkcja stali jest bardzo materiało- i energochłonna. Ponad połowa materiałów i surowców wprowadzanych do zintegrowanego procesu wytwarzania stali tworzy na wyjściu produkty uboczne, odpady. Ilość żużla towarzysząca produkcji stali w stalowni elektrycznej stanowi minimum 10% w stosunku do ilości produkowanej stali. Oznacza to, że w Polsce, gdzie produkuje się w ostatnich latach do 9 mln ton stali na rok, właściwości fizykochemiczne żużli znacznie odbiegają od własności surowców stosowanych do ich wytworzenia [3]. Żużle produkowane w hutnictwie żelaza i stali można podzielić na następujące grupy:

- żużel wielkopiecowy,
- żużel stalowniczy, w tym:
 - żużel z konwertora tlenowego,
 - żużel z elektrycznego pieca łukowego,
 - żużel z rafinacji stali w kadzi,
 - żużel z kadzi pośredniej z ciągłego odlewania stali.

Odpady stalownicze w postaci żużli, tak jak i inne produkty uboczne i odpady z procesów przemysłowych zgodnie z obowiązującymi obecnie dyrektywami powinny być w miarę możliwości zagospodarowywane. Najczęściej żużle te wykorzystuje się w drogownictwie, ograniczając do minimum składowanie ich na hałdach. Ostatnio pracuje się nad zawracaniem żużli do procesów metalurgicznych. Zawrócenie tylko ich części do procesu wytwarzania stali jest uzasadnione ze względów ekonomicznych i ochrony środowiska. Aby tego dokonać, konieczne jest jednak określenie ich składów chemicznych i fazowych (mineralogicznych)[6].

Odpady, które powstają w czasie procesów technologicznych powinny awansować do kwalifikacji „surowce wtórne”. Powinno to znajdować odbicie w mentalności producentów surowki żelaza, producentów stali, powinni oni dążyć do jak najlepszej jakości podstawowych produktów [2]. Nie mogą jednak zapominać o tym, że odpady muszą zna-

leżć uznanie i odbiór ich użytkowników. Dlatego, np. producent powinien uzgodnić żądania producentów cementu dotyczące zasadowości żużla, jego zeszklenia, brak śmieci w granulacie; dopilnować czystości żużla stalowniczego, nie zanieczyszczać go np. materiałami ogniotrwałymi [1].

Żelazo zawarte w żużlu może występować albo w postaci wolnej, jako skrzepy metalu zatrzymane w stygnącym żużlu, albo w postaci związków chemicznych. Najbardziej wartościowym składnikiem żużli stalowniczych jest żelazo (jego zawartość kształtuje się na poziomie 5÷15%). Odzyskuje się żelazo przeważnie stosując kilkustopniowe rozdrobnienie i separację magnetyczną. Celem pierwszej separacji jest odzysk żelaza. Stopień odzysku zależy przede wszystkim od uziarnienia podawanego na separator materiału. Stwierdzono, że zmniejszenie uziarnienia żużla z 1 do 0,25 mm prowadzi do zwiększenia ilości żelaza w koncentracie z 25 do 90%, przy czym pełne oddzielenie metalicznego żelaza od fazy żużlowej jest możliwe dopiero przy rozdrobnieniu żużla do uziarnienia 0,1 mm [10]. Odzyskiwanie złomu z żużli hutniczych przynosi podwójną korzyść. Z jednej strony otrzymuje się kruszywa hutnicze oczyszczone w większości z wtrąceń magnetycznych, co znacznie poprawia ich jakość; z drugiej złom, którego deficyt odCzuwalny jest przez huty.

28.2 ANALIZA MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ODPADÓW ŻELAZO NOŚNYCH

Wykorzystanie hutniczych odpadów żelazo nośnych do produkcji klinkieru powinno być poprzedzone analizą spełniania przez nie kryteriów zapewniających uzyskanie w klinkierze wymaganych udziałów składników mineralnych, decydujących o hydraulicznych właściwościach gotowego produktu oraz w właściwych parametrach użytkowych cementu, takich jak: określony poziom wytrzymałości, właściwy czas wiązania, czy stałość objętości. Składniki stosowane do produkcji cementu ocenia się przede wszystkim pod kątem ich składu chemicznego [7]. Mieszanka surowców powinna spełniać kryteria wsadowe określane tzw. charakterystyką modułową. Są to:

- moduł hydrauliczny, opisywany zależnością:

$$MH = \frac{CaO}{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2} = 2,0 \quad (28.1)$$

- moduł krzemianowy, przedstawiany w postaci:

$$MK = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 2,5 \quad (28.2)$$

- oraz moduł glinowy, określany poprzez:

$$MG = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1,2 - 1,8 \quad (28.3)$$

gdzie: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 – udziały składników w mieszance surowców, % mas.

Dodatek do mieszanki surowców żelazo nośnych wpływa na wartość wszystkich trzech modułów i jest konieczny do utworzenia w składzie klinkieru cztero wapniowego związku tlenku glinu i tlenku żelaza. Zakres stosowania hutniczych odpadów żelazo nośnych ograniczony jest obecnością w nich szkodliwych dla cementu domieszek. W cemen-

towej mieszance surowców zawartość MgO ograniczona jest do 2,5% mas. Zawartość alkaliów, jak i siarki nie powinna być większa niż 1% mas., a ilość fosforu w klinkierze nie może przekraczać 2% mas., co odpowiada około 1,3% mas. P_2O_5 w mieszaninie surowców [8]. Badania prowadzono w instalacjach pilotowych przy zastosowaniu technologii pieca elektrycznego i TSL (ang. Top Submerged Lancing). W obu badanych technologiach osiągnięto zakładane cele, to jest [13]:

- odzysk wartościowych metali w produktach użytecznych takich jak ołów surowy, miedź surowa, kamień miedziowy, pyły $Zn-Pb$;
- przekształcenie niezredukowanej pozostałości w surowiec mineralny – nie wymywalny w wodzie i żużel krzemianowy o niskiej zawartości metali ciężkich.

Przy stosowaniu pieca elektrycznego jest możliwość odzysku Pb i Fe w postaci metalicznej oraz zachowanie siarki w kamieniu miedziowym. Reduktor TSL pozwala na otrzymanie żużli końcowych o niskiej zawartości cynku, bezpośrednio otrzymanie metalicznej miedzi i przeprowadzenie siarki do gazów technologicznych kierowanych do odsiarczania. Specjalistyczne badania potwierdziły możliwość wykorzystania żużli krzemianowych w budownictwie, jako kruszywo, wypełniacz mas bitumicznych i do wytwarzania betonu [5]. Podstawowe kierunki wykorzystania tego żużla są następujące:

- jako składnik podsadzki hydraulicznej do wypełnienia pustek,
- produkcja ścierniwa do prac strumieniowo-ciernych,
- prace rekultywacyjne.

Największe zużycie żużla granulowanego (ok. 50%) wiąże się z pracami podsadzkiowymi. Materiał ten spełnia wymagania normy, jako składnik podsadzki górniczej, stanowiąc alternatywę naturalnych piasków podsadzkiowych. KGHM Ecoren S.A. opanował innowacyjną technologię zagospodarowania żużla pomiedziowego do produkcji kruszyw drogowych. W 2009 r. w wyniku prób przemysłowych wyprodukowano 5 tys. ton kruszywa [14].

Odmiedziowany, zgranulowany żużel został przekazany do Instytutu Odlewnictwa w Krakowie gdzie uległ przetopieniu i odlaniu w bloki do badań w zakresie pochłaniania promieniowania jonizującego. Szczegółowe badania wykazały, że żużel z pieca elektrycznego pochłania promieniowanie γ (gama) skuteczniej niż beton barytowy o gęstości $3,2 \text{ g/cm}^3$. Beton barytowy jest specjalnym rodzajem betonu zawierającym domieszki barytu ($BaSO_4$) wykorzystywanym przede wszystkim w konstrukcji budowli, których przeznaczeniem jest ochrona otoczenia przed silnymi źródłami promieniowania, takimi jak np. akceleratory medyczne lub przemysłowe, reaktory jądrowe itp.

28.3 CHARAKTERYSTYKA BADANYCH ŻUŻLI Z PRZEROBU PYŁÓW STALOWNICZYCH W PIECACH PRZEWAŁOWYCH

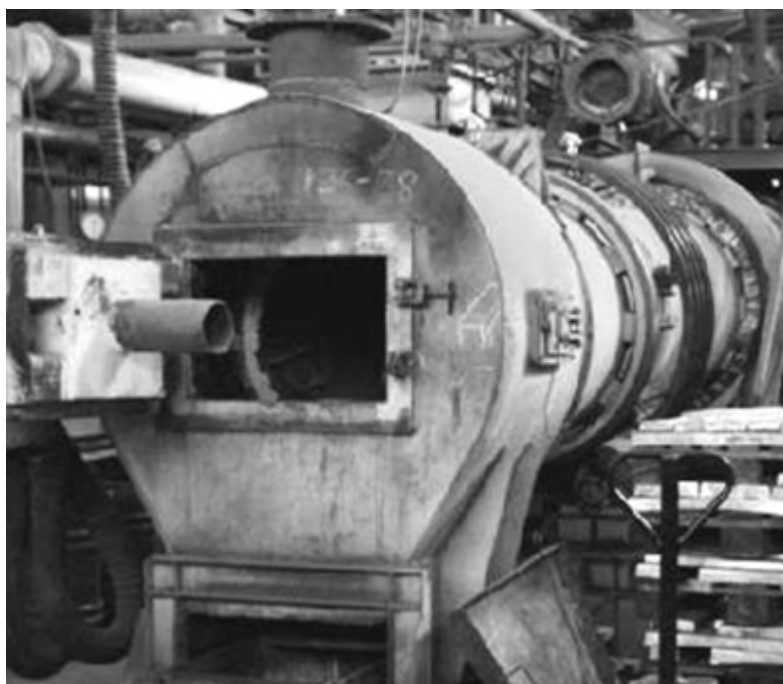
W tab. 28.1 podano skład chemiczny pobranych do badań próbek żużli granulowanych z przerobu pyłów stalowniczych w piecu przewałowym (rys. 28.1). Próbkę żużli pobierano w ciągu kolejnych 5 dni, po uśrednieniu raz w kwartale w okresie od II kw. 2014 do II kw. 2015. Są to próbki żużla granulowanego, który w postaci rozżarzonej od-

przewodzący jest z pieca przewalowego do rynny z wodą, a następnie gromadzony na zwałowisku, skąd po osuszeniu pobierany jest do utylizacji [4].

Tab. 28.1 Skład chemiczny próbek żużli z przerobu pyłów stalowniczych w piecu przewalowym

Okres pobrania próbki	Zawartość składników, %							
	Fe	Zn	Pb	C	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
II kw. 2014r.	33,5	3,75	0,35	-	22,40	9,4	4,13	-
III kw. 2014r.	29,4	6,80	2,74	-	12,50	-	-	-
IV kw. 2014r.	34,5	1,36	0,14	8,29	20,50	9,6	3,40	1,54
II kw. 2015r.	38,0	1,32	0,04	4,19	22,2	7,79	4,63	1,21
	Cd	Sn	Ni	Ge	Cu	Sb	As	Co
	0,008	0,034	0,1	0,003	0,25	0,013	0,008	0,004

Źródło: opracowanie własne



Rys. 28.1 Widok pieca przewalowego

Źródło: [11]

Pyły stalownicze – EAFD są mieszaniną wieloskładnikową i wielofazową pierwiastków, o różnym składzie chemicznym i uziarnieniu. Na podstawie literatury oraz badań własnych, typowy skład chemiczny pyłów pod względem zawartości metali można przedstawić, jako mieszaninę: związków żelaza (ok. 40-50%) i cynku (15-25%) wraz ze związkami mineralogicznymi i ołowiu. Żelazo w pyłach może występować w postaci magnetytu (Fe_3O_4), hematytu (Fe_2O_3) oraz tworząc z cynkiem franklinit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$). W skład pyłów wchodzi ponadto: PbO , MnO , CaO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , $NaCl$, KCl , CaF_2 [8]. W tab. 28.2 przedstawiono klasę ziarnową oraz udział procentowy żużla granulowanego.

Tab. 28.2 Przykładowy skład ziarnowy żużla granulowanego z pieców przewałowych przy przerobie pyłów stalowniczych

Klasa ziarnowa, mm	Udział, %
+5	27,8
2÷5	26,4
1÷2	23,4
0,2÷1	20,7
-0,2	1,7
RAZEM	100,0

Źródło: opracowanie własne

28.4 ANALIZA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA ŻUŻLI Z PIECÓW PRZEWAŁOWYCH, JAKO SKŁADNIKA DO SPIEKANIA PRZYGOTOWUJĄCEGO WSAD DO PIECA

Żużle z pieców przewałowych zawierają 30-35% *Fe*, kilka procent węgla, związki mineralogiczne oraz zanieczyszczenia. Jest to koncentrat *Fe* zawierający żelazo w postaci tlenkowej, składniki żużlotwórcze (*CaO*, *SiO₂*, *MgO*, *Al₂O₃*) i zanieczyszczenia m.in. takie jak: *Zn* i *Pb*. Analiza składu chemicznego żużla z pieców przewałowych nasuwa pomysł zastosowania go w charakterze składnika nadawy na maszynę spiekalniczą przygotowującą wsad żelazodajny do wielkiego pieca. Zastrzeżenia metalurgów budzi obecność w badanych żużlach zanieczyszczeń cynku. Poniższy punkty przedstawiają możliwość wykorzystania żużli:

- odzysk żelaza z żużli,
- zastosowanie żużli do produkcji materiałów drogowych,
- zastosowanie żużli do produkcji materiałów wiążących.

W pierwszym etapie przerobu żużli stalowniczych odzyskuje się zawarte w nich żelazo, które może występować w formie wolnej jako krople metalu zatrzymane w stępnym żużlu, bądź jako powstałe w procesie stalowniczym związki chemiczne. Technologia obejmuje dwie zasadnicze operacje: kruszenie żużla i separację magnetyczną. Kruszenie żużla jest prowadzone kilkustopniowo, przy użyciu kruszarek różnego typu i jest operacją wysoko energochłonną i powodującą szybkie zużycie urządzeń [3]. Frakcja niemagnetyczna jest segregowana na przesiewaczach na różne frakcje ziarnowe w zależności od wymagań odbiorców i stosowana w budownictwie drogowym, mieszkaniowym i innym. Możliwość utylizacji żużli związana jest z właściwościami związków chemicznych wchodzących w ich skład, dzięki którym po zmieszaniu z wodą powstają hydraty o dużej wytrzymałości mechanicznej. Związki takie po zmieszaniu z piaskiem lub innym wypełniaczem oraz z wodą tworzą masę lejną, która po pewnym czasie twardnieje i przybiera kształt formy [11].

28.5 WYNIKI BADAŃ SEPARACJI MAGNETYCZNEJ ŻUŻLI

Badania separacji magnetycznej żużli przeprowadzono w wielkolaboratoryjnym analizatorze magnetycznym. Żużel do badań zmielono w młynie kulowym i przesiano otrzymując proszek o uziarnieniu < 0,2 mm, z którego sporządzono zawiesinę wodną dozowaną przy ciągłym mieszaniu do separatora magnetycznego. Uzyskane przy sepa-

racji frakcje filtrowano i suszono otrzymując frakcję magnetyczną i niemagnetyczną.

Wyniki badań separacji magnetycznej żużli zestawione w tab. 28.3 są wielkościami średnio arytmetycznymi z trzech eksperymentów przeprowadzonych w identycznych warunkach. Badania wykazały, że sposobem separacji magnetycznej można rozdzielić żużel o początkowej zawartości 34,5% Fe i 8,29% C na frakcję magnetyczną o zawartości 44,6% Fe i frakcję niemagnetyczną wzbogaconą w węgiel, nadającą się do zawrotu do pieca przewałowego. Cynk przechodzi wraz z żelazem do frakcji magnetycznej. W oparciu o przeprowadzone badania opracowano koncepcję technologii utylizacji żużli z pieców przewałowych, której istotą jest separacja magnetyczna zmielonych żużli [10].

Tab. 28.3 Separacja magnetycznej żużla z przerobu pyłów stalowniczych w piecu przewałowym

Żużel przed separacją			Fracja magnetyczna		Fracja niemagnetyczna	
Charakterystyka żużla	Masa g	Skład, %	Masa, g	Skład, %	Masa, g	Skład, %
			Udział %, f. mag.		Udział %, f. mag.	
Żużel z przerobu pyłów stalowniczych – EAFD po zmieleniu w młynie kulowym i przesianiu, uziarnienie < 0,2 mm	500	Fe 34,50 C 8,29 Zn 1,36 Pb 0,14	271,0	Fe 44,60 C 0,48 Zn 1,42 Pb 0,14 U _{Fe} 70,10	229,0	Fe 22,50 C 17,00 Zn 1,31 Pb 0,24 UC 93,90
			54,2		45,8	

Źródło: opracowanie własne

28.6 MOŻLIWOŚĆ ZASTOSOWANIA ŻUŻLI Z PIECÓW PRZEWAŁOWYCH DO OTRZYMYWANIA PIGMENTÓW ŻELAZOWYCH

Rozpatrując skład chemiczny i sposoby otrzymywania naturalnych pigmentów nieorganicznych, takich jak ochry (pigmenty otrzymywane z glin zawierających tlenki żelaza) oraz umbry (pigmenty otrzymywane z rud żelaza) dochodzimy do wniosku, że żużle z pieców przewałowych powinny nadawać się do otrzymywania pigmentów żelazowych. Przeprowadzono badania w tym zakresie. Żużel z pieca przewałowego przy przerobie pyłów stalowniczych zmielono w młynie kulowym, przesiano otrzymując frakcję ziarnową < 0,2 mm, którą wyprażono w elektrycznym piecu komorowym przy temperaturze 800÷850°C, w ciągu 1 godz. otrzymując proszek o barwie ciemnobrunatnej o właściwościach pigmentu o dużej sile barwienia. Wyniki badań otrzymywania pigmentu przedstawiono w tab. 28.4.

Tab. 28.4 Wyniki badań otrzymywania pigmentu żelazowego z żużla pochodzącego z przerobu pyłów stalowniczych w piecu przewałowym.

Żużel przed prażeniem		Parametry prażenia		Żużel po wyprażeniu PIGMENT		Straty prażenia, %
Masa, g	Skład chem. %	Temp. °C	Czas, godz.	Masa, g	Skład chem. %	
350 ziarnistość <0,2 mm	Fe 29,7 C 11,6 Zn 3,32 Pb 0,29	800-850	1,0	332,5	Fe 31,3 C 6,5 Zn 3,49 Pb 0,27	5,0

Źródło: opracowanie własne

W procesie prażenia, żelazo i cynk całkowicie pozostają w produkcie prażenia – pigmentcie; zawartość węgla zmniejsza się o około 50%; a zawartość ołowiu zmniejsza się o około 10%.

PODSUMOWANIE

Zagospodarowanie odpadów przemysłowych jest aktualnym problemem gospodarczym (ekonomicznym i ekologicznym) o wymiarze światowym, co wynika z rozwoju produkcji wyrobów *FeC*. Wzrost produkcji i zużycia tego typu wyrobów powoduje zwiększenie masy pierwiastków wprowadzanej ze złomem stalowym do przerobu w piecach elektrycznych. Ocenia się, że masa pyłów stalowniczych – EAFD kształtuje się na poziomie 10-25 kg pyłu na tonę wyprodukowanej stali. Pyły stalownicze są mieszaniną wieloskładnikową i wielofazową pierwiastków o różnym składzie chemicznym i uziarnieniu.

Na podstawie literatury oraz badań własnych, typowy skład chemiczny pyłów pod względem zawartości metali można przedstawić, jako mieszaninę związków żelaza (ok. 40-50%) i cynku (15-25%) wraz ze związkami mineralogicznymi i związkami ołowiu. Modernizacja technologii zmierza głównie w kierunku poprawienia jakości produktu – hutniczego tlenku cynku oraz utylizacji żużli. Ze względu na dużą masę otrzymywanych żużli, stanowiących ok. 65% w odniesieniu do masy suchej cynkonośnego wsadu do pieca przewałowego, żużel należy traktować nie, jako odpad lecz jako produkt uboczny. Warunki prowadzenia procesu przewałowego powinny być ustalone tak, aby otrzymywane żużle zawierały jak najmniej zanieczyszczeń (głównie takich jak *Zn* i *Pb*), które utrudniają ich zagospodarowanie.

LITERATURA

- 1 W. Biały. „Logistic systems in cable manufacturing enterprise”. *Management Systems in Production Engineering. Scientific and Technical Quarterly*, no 3, 2011. s. 22-27.
- 2 T.T. Chen, J.E. Dutrizac, D.R. Owens. „Mineralogical characterization of EAF dusts from plain carbon steel and stainless steel operations”. *Proceeding of the 3. International Symposium on Recycling in Metallurgical Industry*, Calgary, Canada, 1998.
- 3 S.E. James, J.L. Watson, J. Peter. „Zinc production – a survey of existing smelters and refineries”. *International Symposium LEAD-ZINC '2000*, Pittsburgh, USA, 2000.
- 4 P. Kapias. „Komputerowa symulacja warunków przerobu pyłów pochodzących z procesu przetopu złomu stali w piecach elektrycznych (EAFD) metodą iniekcji do strefy dysz pieca szybowego ISP.” *Rudy Metale*, nr 7, 2003.
- 5 L.A. Kazanbaer, P.A. Kozlov. „Development of zinc production at the Chelyabinsk Zinc Plant”. *Proceedings of LEAD-ZINC '2005*, Kyoto, Japonia, 2005.
- 6 P.A. Kozlov. *Vel'c Process*, Moskwa: FGUP Izd. Dom „Ruda i Metally”, 2002.
- 7 J. Kret, J. Mojžisek. „Mineralogiczne wiązania cynku w wielopieczowych i stalowniczych pyłach i szlamach.” *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 7, 2007.
- 8 D. Krupka, B. Ochab. i inni. „Development of zinc production at the Boleslaw Zinc Plant”. *The IV International Conference Zinc '2006*, Plovdiv, Bułgaria, 2006.

- 8 K. Mager, U. Meurer i inni. "Recovery of zinc oxide from secondary raw materials – New developments of the waelz process". *Proceedings of Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, TMS, Pittsburgh, 2000.
- 10 P. Ostrowska, K. Mierzwa. „Odzysk cynku z wybranych odpadów hutniczych”. *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 7, 2007.
- 11 J. Sitko. „Analiza możliwości przerobu produktów ubocznych wyrobów hutniczych. *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji*, nr 2(11), 2015, s. 192-200.
- 12 A. Suliga, W. Derda. „Dobór wartości pH roztworów w hydrometalurgicznym procesie przerobu wysokocynkowych pyłów pochodzących z łukowych pieców elektrycznych.” *Hutnik-Wiadomości Hutnicze*, nr 12, 2012.
- 13 J.P. Wyethe, N.M. Vegter, J.M.S. Rodriguez. „Recent recovery improvement initiatives at ZINCOR”. *Proceedings of LEAD-ZINC '2008*, Johannesburg, 2008.
- 14 T. Zięba, S. Żelazny, A. Jarosiński. „Analiza możliwości odzysku cynku z pyłów pieca łukowego metodą hydrometalurgiczną”. *IX Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Teoretyczne i praktyczne problemy zagospodarowania odpadów hutniczych i przemysłowych”*, Zakopane, 2007.

MODERNIZACJA TECHNOLOGII ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW HUTNICZYCH

Streszczenie: Artykuł prezentuje zagadnienia związane z produkcją i przetwarzaniem odpadów produkcyjnych oraz analizę możliwości ich zagospodarowania w postaci składnika do Spiekania wsadu do pieca lub pigmentów żelazowych żaroodpornych.

Słowa kluczowe: utylizacja, stal, pył, technologia

MODERNIZATION OF TECHNOLOGY DEVELOPMENT METALLURGICAL WASTE

Abstract: The article is introducing chosen issues associated with the production and processing the waste material and analysis possibility of developing them in the form of element for the sintering of batch to stove or ferric pigments heatproof.

Key words: recycling, steel, dust, technology

Dr inż. Jacek SITKO
Politechnika Śląska
Wydział Organizacji i Zarządzania
Instytut Inżynierii Produkcji
ul. Roosevelta 26, 41-800 Zabrze
e-mail: Jacek.Sitko@polsl.pl

Data przesłania artykułu do Redakcji: 03.05.2016
Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 18.06.2016