

Marian NIESLER

Instytut Metalurgii Żelaza

OPRACOWANIE METODY BRYKIETOWANIA MUŁKÓW ZGORZELINOWYCH POD KĄTEM ICH RECYKLINGU W PIECACH SZYBOWYCH

W artykule przedstawiono metodę brykietowania mułków zgorzelinowych pod kątem ich recyklingu w piecach szybowych. Wykonano próby brykietowania mułków zgorzelinowych przy zastosowaniu różnego rodzaju spoiw. Zbadano właściwości fizykochemiczne i wytrzymałościowe brykietów. Stwierdzono, że do brykietowania mułków zgorzelinowych bardzo dobrze nadają się spoiwa dwuskładnikowe na bazie wapna hydratyzowanego i melasy. Przy 20% udziale sumy spoiw uzyskuje się bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe. Praktycznie bezpośrednio po procesie brykietowania można stosować te brykiety w procesie szybowym. Maksymalną wytrzymałość mechaniczną uzyskują po 10 dniach sezonowania.

Słowa kluczowe: mułki zgorzelinowe, brykietowanie, spoiwo

DEVELOPMENT OF THE METHOD FOR BRIQUETTING OF OILY MILL SCALES FOR RECYCLING IN SHAFT FURNACES

This article presents the method for briquetting of oily mill scales for recycling in shaft furnaces. The tests of oily mill scale briquetting using different types of binders were carried out. Physicochemical and strength properties of the briquettes were examined. Two-component binders based on hydrated lime and molasses were found very suitable for the briquetting of oily mill scales. With total use of binders at the level of 20%, very good strength properties are obtained. These briquettes can be used in the shaft process practically as soon as the briquetting process has been completed. The maximum strength is obtained after 10 days of seasoning.

Key words: oily mill scales, briquetting, binder

1. WPROWADZENIE

W procesie walcowania stali powstają między innymi zgorzelina i mułki zgorzelinowe. Ze względu na wysoką zawartość żelaza (ok. 65÷75%), są cennym produktem ubocznym i należy je w całości wykorzystywać ponownie. Nie ma problemu z zagospodarowaniem zgorzelin, nie zanieczyszczonych substancjami olejowymi. Problemy występują natomiast przy zagospodarowaniu zgorzelin zaolejonej, a zwłaszcza mułków zgorzelinowych, które oprócz wysokiego zaolejenia (2÷30%), charakteryzują się wysokim uwodnieniem (35÷40%). Powszechnie stosowanym sposobem utylizacji niezaolejonej zgorzelin jest dodawanie jej do mieszanki spiekalniczej. Zużywanie materiałów zaolejonych jest bardzo ograniczone, ze względu na gromadzenie się oleju na elektrodach elektrofiltrów. Może to być przyczyną powstawania pożarów żarowych, powodujących zniszczenie elektrofiltrów.

Metodą wykorzystania zgorzelin zaolejonej w postaci brykiety wydaje się proces redukcji w piecach szybowych. Mułków zgorzelinowych nie można na dzień dzisiejszy ponownie wykorzystać w procesie produkcyjnym, ze względu na brak metody skutecznej i ekonomicznej technologii brykietowania z odpowiednio dobranym spoiwem.

Celem badań było opracowanie metody brykietowania mułków zgorzelinowych pod kątem ich recyklingu w piecach szybowych. Cel badań osiągnięto poprzez laboratoryjne próby brykietowania mułków zgorzelinowych, przy zastosowaniu różnego rodzaju spoiw. Następnie przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych i wytrzymałościowych zbrykietowanych mułków zgorzelinowych.

2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Mułki zgorzelinowe do prób pobrane zostały z dwóch miejsc ze składowiska. Skład chemiczny brykietowanych mułków zgorzelinowych przedstawiono w tabeli 1.

Z analizy składu chemicznego mułków wynika, że zawierają około 66% Fe oraz nieznaczne ilości alkaliów. Bardzo istotną cechą tej partii mułków jest stosunkowo niewielka zawartość oleju wynosząca 3,1÷4,0% oraz cynku wynosząca 0,031÷0,033%. Olej i cynk powodują bardzo poważne perturbacje w pracy wielkiego pieca. Parujący olej dostaje się do układu mokrego odpylania, powodując zanieczyszczenie wody, a cynk powoduje zarastanie szybu wielkiego pieca, zwiększa zużycie koksu oraz obniża wydajność procesu. Ponadto olej zawarty w

mułkach powoduje, że proces brykietowania jest bardzo trudny, gdyż przeszkadza on w reakcji spoiwa z brykietowanym tworzywem. Związane jest to z hydrofobowością tego tworzywa tj. braku tendencji do absorbowania na powierzchni cząsteczek wody.

Tabela 1. Skład chemiczny brykietowanych mułków
Table 1. Chemical composition of briquetted scales

Składnik, %	Mułki zgorzelinowe	
	Próba 1	Próba 2
Fe _{całk.}	66,34	66,03
Fe(II)	36,41	27,46
Fe ₂ O ₃	42,80	49,62
C	4,92	1,4
Cl	0,005	0,004
Al ₂ O ₃	0,32	0,37
CaO	1,73	1,45
K ₂ O	0,041	0,057
Na ₂ O	0,016	0,068
Mn	0,38	0,33
MgO	0,10	0,22
P ₂ O ₅	0,13	0,15
S	0,07	0,12
SiO ₂	0,43	1,40
Pb	0,33	0,012
Zn	0,031	0,033
Wilgość	19,83	19,61
Olej	4,04	3,08
Straty prażenia	+1,44	+1,29

Jako spoiwo wykorzystano spoiwa takie jak masa bitumiczna, skrobia, melasa i wapno.

Opracowano następujące mieszanki z mułków zgorzelinowych:

1. Mułki zgorzelinowe z 4% dodatkiem skrobi,
2. Mułki zgorzelinowe z 5% dodatkiem masy bitumicznej,
3. Mułki zgorzelinowe z 10% dodatkiem wapna i 10% dodatkiem melasy,

Mieszanka do brykietowania była homogenizowana każdorazowo przez 20 minut, w celu równomiernego rozprowadzenia spoiwa w całej objętości. Wytworzone brykiety poddane zostały sezonowaniu przez okres 10 dób. Założono, że jest to maksymalny okres magazynowania brykietów w warunkach przemysłowych.

W każdej serii prób brykietowania zgorzeliny oznaczano:

- wilgotność brykietowanej mieszanki,
- wytrzymałość brykietów na ściskanie bezpośrednio po ich wykonaniu a następnie po 1, 5 i 10 dobach sezonowania,
- wytrzymałość zrzutową brykietów bezpośrednio po ich wykonaniu a następnie po 1, 5 i 10 dobach sezonowania,

Próby wytrzymałości na ściskanie wykonano na maszynie wytrzymałościowej typu ZWICK przy nastawieniu siłomierza na zakres 20 kN.

Wytrzymałość zrzutową brykiety określano za pomocą próby polegającej na zrzucaniu brykietów z wysokości 2 m na płytę stalową. Po 1 zrzucie określano „rozkruszalność zrzutową” tj. ilość ziarna >10 mm i ilość ziarna < 10 mm., a następnie dwukrotnie zrzucano frakcję > 10 mm z wysokości 2 m., na płytę stalową i określano „wytrzymałość zrzutową” tj. ilość ziarna

>10 mm i ilość ziarna < 10 mm. Badania wytrzymałości wykonywano dla 6 brykietów z każdej serii.

Przyjęto, że brykiety mogą zostać ponownie zawrócone do procesów metalurgicznych, jeżeli ilość podziarna < 10 mm po trzech zrzutach wynosi max 10%, a wytrzymałość na ściskanie wynosi > 100 daN/brykiet. Brykiety z każdego rodzaju mieszanki poddawano próbie wodoodporności, która polegała na zanurzeniu w wodzie na dobę, sezonowanych i wysuszonych do stałej wagi brykietów. Mierzono następnie ilość pochłoniętej wody. Celem tej próby było sprawdzenie, czy wytworzone brykiety mogą być czasowo składowane na niezadaszonych składowiskach.

Brykietowanie odbywało się na linii do brykietowania tworzyw/opadów drobnoziarnistych wyposażonej w prasę walcową, mieszalnik planetarny oraz dwa podajniki taśmowe. Linia ta charakteryzuje się dużą wydajnością (4÷6 t brykietów/h) (Rys. 1). Formowane brykiety mają kształt „mydełka” o wymiarach około 50×50×35 mm.



Rys. 1. Laboratoryjna instalacja do brykietowania z prasą walcową

Fig. 1. Laboratory briquetting system including the roll press

Brykietarka walcowa, przeznaczona jest do produkcji brykietów z drobnoziarnistych materiałów takich jak: szlamy żelazonośne, pyły metali, zgorzelina walcownicza, mułki zgorzelinowe oraz inne odpady przemysłowe. Produkcja brykietów na tego typu brykietarce wymaga użycia spoiwa. Brykietarka wyposażona jest w stół, na którym umieszczony jest układ do brykietowania wraz z koszem zasypowym i obudową. Układ formujący brykiety składa się z dwóch matryc umieszczonych w łożyskach. Brykiety powstają poprzez sprasowanie materiału wsadowego z dodatkiem spoiwa, pomiędzy współpracującymi matrycami (Rys. 2, 3).



Rys. 2. Matryce formujące – widok z boku

Fig. 2. Forming die blocks – side view



Rys.3. Matryce formujące – widok z góry

Fig. 3. Forming die blocks – top view

3. WYNIKI I ICH DISKUSJA

Ze względu na hydrofobowość mułków zgorzelinowych, jako pierwsze spoiwo zastosowano masę bitumiczną modyfikowaną. Opierano się w tych badaniach na doświadczeniach z wykorzystaniem zawieszin asfaltowo-wodnych dodawanych do hydrofobizowanego pyłu koksowego prowadzonych przez firmę ECOCOAL Consulting Center z Katowic [1, 2]. Właściwości uzyskanych brykietów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Właściwości brykietów z mułków zgorzelinowych - Spoiwo : masa bitumiczna

Table 2. Properties of oily mill scale briquettes - Binder: bituminous mass

Badany parametr	Właściwości brykietów	
Ilość spoiwa, %	5	
Zawartość wilgoci w brykiecie, %	19,5	
Ciężar brykietu, g	325	
Wytrzymałość na ściskanie, kG/brykiet		
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne	
b) po 1 dniu sezonowania	brak wytrzymałości	
c) po 5 dniach sezonowania	brak wytrzymałości	
b) po 10 dobach sezonowania	brak wytrzymałości	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, %	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	plastyczne	plastyczne
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
b) po 1 dobie sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
c) po 5 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
d) po 10 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
Przyrost wagi po 24 h próbie wodoodporności, %	rozpad brykietu	

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że ten rodzaj spoiwa nie nadaje się do brykietowania mułków zgorzelinowych. Maksymalna ilość spoiwa, przy której uzyskiwano jakiegokolwiek brykiety, wynosiła

5%. Zwiększanie ilości spoiwa powodowało upłynnienie nadawy, co uniemożliwiało brykietowanie. Bezpośrednio po procesie, brykiety były bardzo plastyczne. Po sezonowaniu ich wytrzymałość na ściskanie i zrzutowa nie zwiększała się. Brykiety stawały się bardzo kruche i rozpadały się.

Jako drugie zastosowano spoiwo na bazie skrobi. Zadaniem skrobi było związanie wody zawartej w mułkach zgorzelinowych (ok. 20%). Skrobia wymaga wilgoci, aby zaszedł proces sklejanania materiału. Badania miały na celu sprawdzenie, czy możliwe jest zaabsorbowanie zawartego w mułkach oleju, a co za tym idzie obniżenia jego właściwości hydrofobowych. W pracach prowadzonych z tym spoiwem w IMŻ w poprzednich latach wynikało, że spoiwo to bardzo dobrze nadaje się do brykietowania odpadów hutniczych. Należy zaznaczyć jednak, że dotychczasowe próby brykietowania prowadzone były na odpadach nie zawierających oleju [3, 4] Właściwości uzyskanych brykietów przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości brykietów z mułków zgorzelinowych - Spoiwo: skrobia modyfikowana

Table 3. Properties of oily mill scale briquettes - Binder: modified starch

Badany parametr	Właściwości brykietów	
Ilość spoiwa, %	4	
Zawartość wilgoci w brykiecie, %	14,4	
Ciężar brykietu, g	321	
Wytrzymałość na ściskanie, kG/brykiet		
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne	
b) po 1 dniu sezonowania	brak wytrzymałości	
c) po 5 dniach sezonowania	brak wytrzymałości	
b) po 10 dobach sezonowania	brak wytrzymałości	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, %	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	plastyczne	plastyczne
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
b) po 1 dobie sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
c) po 5 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
d) po 10 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	0	0
ziarno <10 mm	0	0
Przyrost wagi po 24 h próbie wodoodporności, %	rozpad brykietu	

Podobnie jak w przypadku masy bitumicznej ten rodzaj spoiwa nie nadaje się do brykietowania mułków zgorzelinowych. Bezpośrednio po procesie, brykiety były bardzo plastyczne. Po sezonowaniu ich wytrzymałość na ściskanie i zrzutowa nie zwiększała się. Ze względu na wysoką cenę tego spoiwa, maksymalna ilość jaką zastosowano wynosiła 4%. Brykiety stawały się bardzo kruche i rozpadały się, rys. 4.

Jako trzecie zastosowano spoiwo dwuskładnikowe na bazie wapna hydratyzowanego i melasy. Tego rodza-



Rys. 4. Brykiety ze spoiwem na bazie skrobi modyfikowanej

Fig. 4. Briquettes with modified starch-based binder

ju spoiwo z powodzeniem stosowane było do brykietowania m.in. zaolejonych szlamów poszlifierskich [5-8]. Zgodnie z wynikami badań prowadzonych w AGH w Krakowie, takie dwuskładnikowe spoiwo tworzy odpowiednie środowisko do wchłonięcia oleju w jego strukturę i dobre wyniki brykietowania [9, 10]. Właściwości uzyskanych brykietów przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości brykietów z mułków zgorzelinowych
Spoiwo: wapno hydratyzowane + melasa

Table 4. Properties of oily mill scale briquettes – Binder: hydrated lime + molasses

Badany parametr	Właściwości brykietów	
Ilość spoiwa, %	10% wapna + 10% melasy	
Zawartość wilgoci w brykiecie, %	10,15	
Ciężar brykieta, g	368	
Wytrzymałość na ściskanie, kG/brykieta		
a) bezpośrednio po wykonaniu	30÷34 daN	
b) po 1 dniu sezonowania	38÷56 daN	
c) po 5 dniach sezonowania	57÷73 daN	
b) po 10 dobach sezonowania	128÷133 daN	
Wytrzymałość zrzutowa brykieta, %	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	plastyczne	plastyczne
ziarno >10 mm	100	100
ziarno <10 mm	0	0
b) po 1 dobie sezonowania		
ziarno >10 mm	100	100
ziarno <10 mm	0	0
c) po 5 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	99,0	99,0
ziarno <10 mm	1,0	1,0
d) po 10 dobach sezonowania		
ziarno >10 mm	98,5	98,0
ziarno <10 mm	1,5	2,0
Przyrost wagi po 24 h próbie wodoodporności, %	rozpad brykieta	

Z analizy danych przedstawionych w tabeli 4 wynika, że dwuskładnikowe spoiwo bardzo dobrze nadaje się do tego typu materiału. Należy zwrócić uwagę, że sumaryczny udział spoiwa w mieszance do brykietowania wyniósł aż 20%. Dopiero przy takiej zawartości spoiwa brykiety były o odpowiedniej jakości, rys. 5. Z drugiej strony zawarte w mieszance wapno jest składnikiem korzystnym, regulującym zasadowość żużla w wielkim piecu. Melasa natomiast po przejściu brykieta w gorące rejony wielkiego pieca (dolna część szybu, spadki), może pełnić rolę reduktora zawartych w mułkach tlenków żelaza, oraz paliwa niezbędnego do ich stopienia.



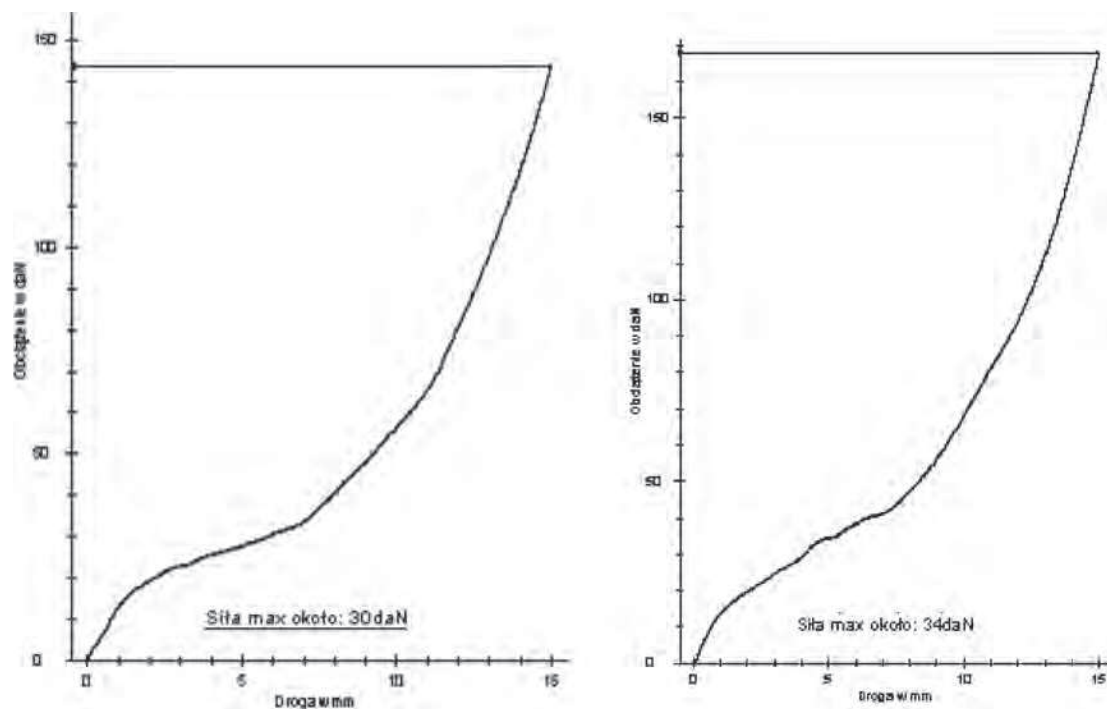
Rys. 5. Brykiety ze spoiwem na bazie wapna hydratyzowanego i melasy

Fig. 5. Briquettes with hydrated lime and molasses-based binder

Na rys. 6 przedstawiono wytrzymałość na ściskanie brykietów bezpośrednio po procesie. Z wykresu tego wynika, że brykieta zaczyna się odkształcać przy nacisku 30÷34 daN. Nie rozpada się do wartości 150÷170 daN, lecz ulega spłaszczeniu. Z punktu widzenia procesu wielkopiecowego jest to bardzo pozytywne zjawisko, gdyż uzyskane brykiety bezpośrednio po procesie można zastosować w wielkim piecu. Zgodnie z przyjętymi założeniami, brykieta jest odpowiedniej jakości, jeżeli wytrzymuje nacisk > 100 daN/brykieta. W kolejnych dniach sezonowania brykiety umacniają się, uzyskując po 10 dniach wytrzymałość na ściskanie w granicach 128÷133 daN/brykieta, rys. 7–9.

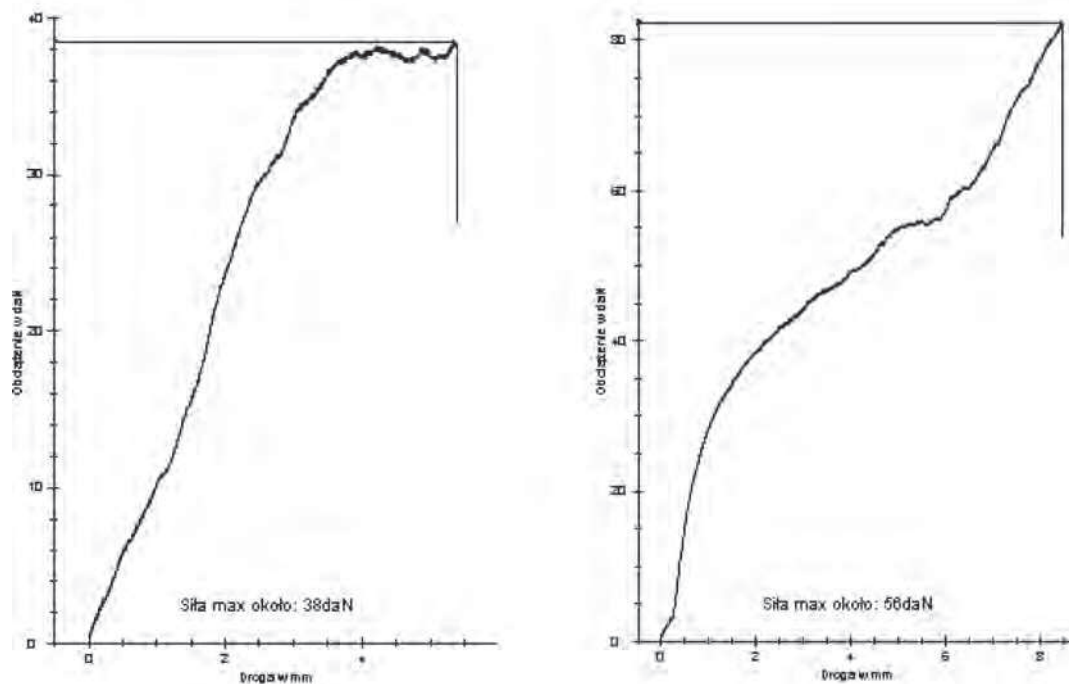
Również wytrzymałość zrzutowa brykietów jest bardzo dobra. Praktycznie maksymalnie ilość podziarna





Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie brykietów ze spoiwem na bazie wapna hydratyzowanego i melasy bezpośrednio po brykietowaniu

Fig. 6. Compression strength of briquettes with hydrated lime and molasses-based binder immediately upon briquetting



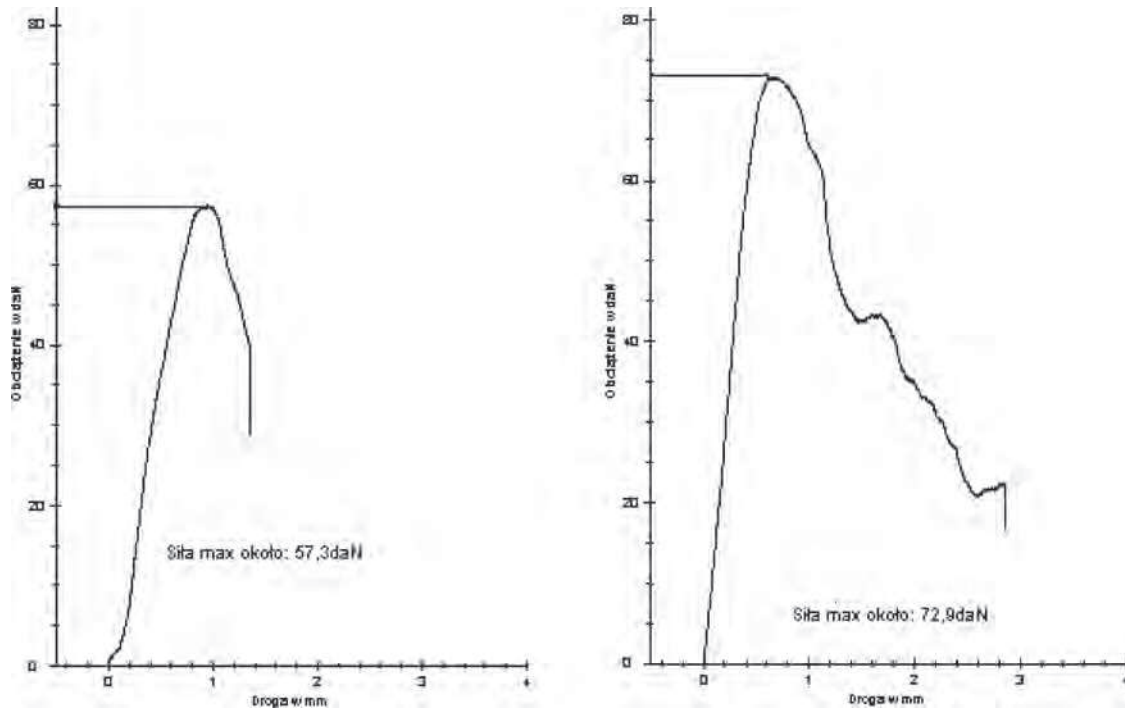
Rys. 7. Wytrzymałość na ściskanie brykietów ze spoiwem na bazie wapna hydratyzowanego i melasy po 1 dniu sezonowania

Fig. 7. Compression strength of briquettes with hydrated lime and molasses-based binder after 1 day of seasoning

poniżej 10 mm po trzech zrzutach wynosi 2%. Przyjęto natomiast, że brykiety mogą zostać ponownie zawrócone do procesów metalurgicznych, jeżeli ilość podziarna < 10 mm po trzech zrzutach wynosi max 10%.

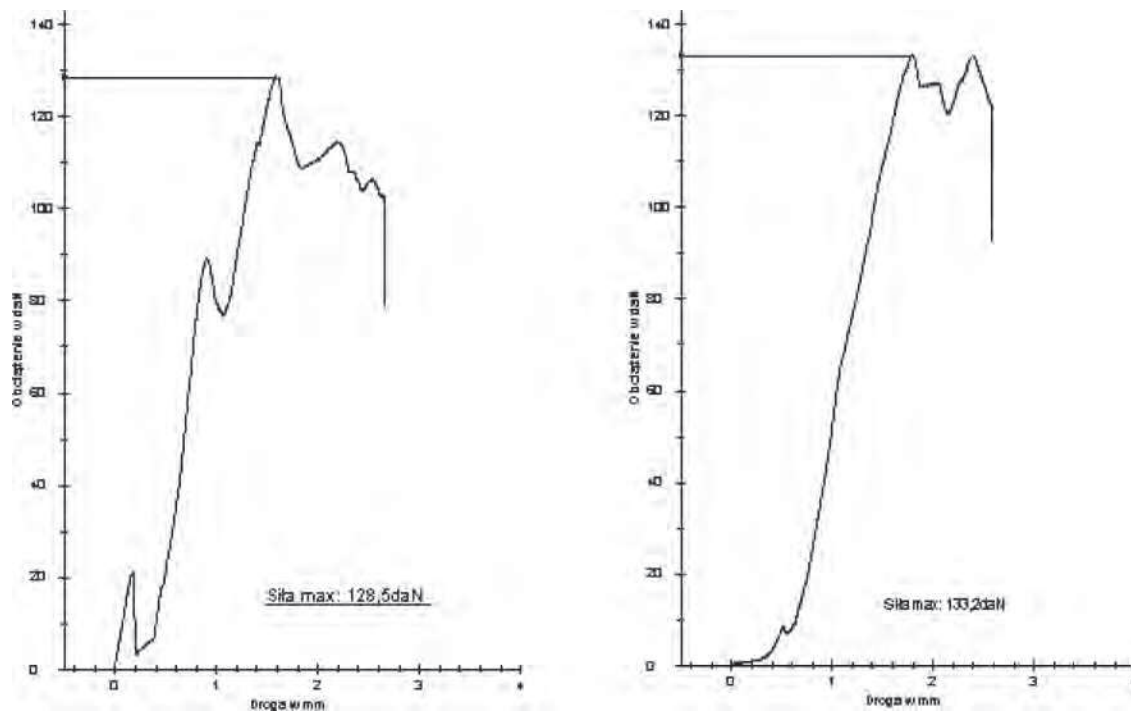
Przeprowadzone próby wodoodporności brykietów wykazały jednak, że brykiety rozpadają się. Oznacza to, że wytworzone brykiety nie mogą być składowane na niezadaszonych składowiskach.

W 2014 r. przeprowadzono szereg rozmów z przedstawicielami ArcelorMittal Poland S.A. w sprawie możliwości wykonania partii próbnej brykietów z mułków zgorzelinowych i zastosowania ich w wielkim piecu. AMP S.A. podjął decyzję o wykonaniu partii próbnej brykietów. Przewiduje się, że próba ich wykorzystania w wielkim piecu przeprowadzona zostanie na początku 2015 r.



Rys. 8. Wytrzymałość na ściskanie brykietów ze spoiwem na bazie wapna hydratyzowanego i melasy po 5 dniach sezonowania

Fig. 8. Compression strength of briquettes with hydrated lime and molasses-based binder after 5 days of seasoning



Rys. 9. Wytrzymałość na ściskanie brykietów ze spoiwem na bazie wapna hydratyzowanego i melasy po 10 dniach sezonowania

Fig. 9. Compression strength of briquettes with hydrated lime and molasses-based binder after 10 days of seasoning

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań, mających na celu opracowanie metody brykietowania mułków zgorzelinowych pod kątem ich recyklingu w piecach szybowych, można sformułować następujące wnioski:

1. Badane mułki zgorzelinowe zawierały ok. 66% Fe, nieznaczną ilość alkaliów, niską zawartość oleju wy-

szącą 3,1÷4,0% oraz cynku wynoszącą 0,031÷0,033%. Taki materiał może być z powodzeniem stosowany w piecach szybowych, np. wielkim piecu.

2. Do brykietowania mułków zgorzelinowych bardzo dobrze nadają się spoiwa dwuskładnikowe na bazie wapna hydratyzowanego i melasy. Przy 20% udziale sumy spoiw uzyskuje się bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe. Praktycznie bezpośrednio po

- procesie brykietowania można stosować te brykiety w procesie szybowym. Maksymalną wytrzymałość mechaniczną uzyskują po 10 dniach sezonowania.
3. Spoiwa na bazie skrobi i mas bitumicznych nie nadają się do brykietowania mułków zgorzelinowych. Uzyskane wyniki wytrzymałościowe są zbyt niskie,

aby można je było stosować w procesach metalurgicznych.

4. Wspólnie z ArcelorMittal Poland S.A planowana jest w 2015 r. przemysłowa próba zastosowania brykietów z mułków zgorzelinowych w wielkim piecu.

LITERATURA

1. EKO – INVEST Sp. z o.o.: Brykietowanie materiałów żelazonośnych. Informacje dotyczące przygotowania materiału, brykietowania, sezonowania oraz doboru spoiw. Firma EKO – INVEST Sp. z o.o., Bukowno 2008
2. Hycnar J.: Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych, Wydawnictwo Górnicze, Katowice 2006
3. Niesler M., Różański P., Stecko J., i inni: Rozwój metodyki badań i wyposażenia badawczego zespołu procesów surowcowych, Praca S0-0705/BS/2009, IMŻ Gliwice, niepublikowana
4. Niesler M.: Brykietowanie szlamów konwertorowych w brykietarce walcowej, Prace IMŻ nr 4, 2009, s. 35–43
5. AGH Kraków, Zakłady Metal. Bytom: Sposób przygotowania mieszanki zendry i osadów szlamów poszlifierskich do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P – 327863
6. AGH Kraków, Zakłady Metal. Bytom: Sposób przygotowania mieszanki zendry niezaolejonej i pyłów żelazonośnych do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P–327864
7. AGH Kraków, Zakłady Metal. Bytom: Sposób przygotowania zendry do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P–327866
8. AGH Kraków, Zakłady Metal. Bytom: Sposób przygotowania manganowego pyłu wielkopieczowego do stosowania jako komponent wsadu do wielkiego pieca. Patent Pl 184290 B1
9. Drzymała Z., Hryniewicz M.: Możliwości przygotowania na drodze mechanicznej drobnoziarnistych odpadów hutniczych do racjonalnej utylizacji. Materiały XVI Konferencji „Postęp techniczny i technologiczny w okresie 20-lecia Huty Katowice oraz zamierzenia rozwoju do 2001 roku”, Szczyrk 1996
10. Drzymała Z., Hryniewicz M.: Brykietowanie pyłów i szlamów żelazonośnych. Materiały konferencyjne II Konferencji Naukowo-Technicznej pt. „Problemy utylizacji odpadów w hutnictwie żelaza i stali”, Raba Niżna k. Rabki, 7-9.06.2000, s. 9–16