

PRÓBY GRANULOWANIA ODPADÓW PYŁU WĘGLIKA KRZEMU DO WYKORZYSTANIA W HUTNICTWIE

Gabriel Borowski¹

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin, e-mail: g.borowski@pollub.pl

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki prób laboratoryjnych granulowania pyłu węgliku krzemu oraz rezultaty badań nad doborem spoiwa oraz określeniem właściwości uzyskanych granulatów. Materiałem badawczym był odpadowy pył węgliku krzemu o bardzo dużym rozdrobieniu, który mieszano z cementem lub organicznym modyfikowanym preparatem skrobiowym. Wykonano sześć prób granulowania w granulatorze talerzowym o średnicy 100 cm. W każdej serii badawczej określono: rodzaj i udział spoiwa, średnicę granul, kruchość, rodzaj struktury oraz właściwości wytrzymałościowe. Dobre granulaty z węgliku krzemu uzyskano z dodatkiem spoiwa cementowego o udziale masowym 4% oraz po co najmniej 24 godzinach sezonowania. Spoiwo należało dodawać dwukrotnie metodą pudrowania, najpierw w trakcie mieszania w granulatorze oraz ponownie po zakończeniu wytwarzania. Stwierdzono, że uzyskany granulát może być wykorzystany jako zamiennik żelazokrzemu w procesach wytapiania stali.

Słowa kluczowe: węglik krzemu, granulowanie, sezonowanie, hutnictwo

GRANULATION TRIALS OF WASTE THE DUST SILICON CARBIDE FOR UTILIZATION IN METALLURGY

ABSTRACT

The article presents the results of laboratory granulation tests of dust silicon carbide and the results of research on the selection of the binder and the properties of the granules obtained. The research material was a waste of the silicon carbide powder with a high fragmentation, mixed with a cement or an organic modified starch specimen. Six tests were performed in a disc granulator with 100 cm in diameter. In each series of trial specified: the type and share of the binder, the diameter of the granules, tenderness, type of structure and mechanical properties. Good granules of silicon carbide obtained with the addition of cement binder with 4% of the mass fraction and at least 24 hours of seasoning. The binder should be added twice by powdering, first in a stirred granulator, and again after manufacture. It was found that the resulting granules may be used as a replacement of ferrosilicon in the process of steelmaking.

Keywords: silicon carbide, granulation, seasoning, metallurgy

WPROWADZENIE

Węglik krzemu (zwany także karborundem) otrzymuje się w oporowych piecach elektrycznych w wyniku reakcji krzemionki i węgla. W procesie produkcji powstają odpady w postaci poprodukcyjnych szlamów i pyłów. Odpady pyłów zawierają 88–90% czystego węgliku krzemu oraz 10–12% pylastych zanieczyszczeń związków krzemu, żelaza, wapnia, magne-

zu i tytanu. Ziarna pyłu węgliku krzemu mają najczęściej wielkość w granicach 5–60 nm, ale spotyka się też ziarna o wielkości 1 nm [Kurcz i Huczko 2012].

Odpady pyłu węgliku krzemu mogą być ponownie wykorzystane. Rezultaty prac dotyczących ponownego wykorzystania węgliku krzemu pochodzącego z odpadów szlifierskich przedstawili Plewa i Radzikowski [1999]. Odpady te powstają na skutek zużycia narzędzi ściernych

stosowanych w obróbce szlifierskiej stali oraz ostrzenia narzędzi ze stali. Stwierdzono, że do odzysku surowca z tych odpadów najbardziej korzystną jest metoda polegająca na termicznym rozkładzie spoiwa, następnie rozdzielaniu i segregacji sitowej ziaren, które są mieszane z żywicą oraz prasowane i utwardzane termicznie [Niżankowski 2006]. Otrzymano wtórne ścierniwo z odpadowego węgla krzemu o jakości dorównującej ścierniwom pierwotnym.

Różański [2013] przedstawił wyniki prac nad aglomeracją pylistego odpadu do postaci grudek i brykietów oraz ich zastosowanie do procesu wytapiania stali w odlewnictwie, co umożliwiło zastąpienie powszechnie stosowanego drogiego żelazokrzemu. Prowadzono wytypy laboratoryjne stali sprężynowej z użyciem uzyskanych grudek i brykietów w próżniowym piecu indukcyjnym VSG 50. Stwierdzono, że w przypadku wprowadzania aglomeratu na lustro ciekłej stali, jak i do tygla pieca ze wsadem złomowym, rozpuściło się w stali około 70% dodanej masy odpadu. Uzysk krzemu z rozpuszczonego odpadu był wysoki i sięgał od osiemdziesięciu do dziewięćdziesięciu procent. Badania jakości wlewków oraz makro- i mikrostruktury stali w stanie po obróbce zmiękczającej nie ujawniły ujemnego wpływu użycia odpadu, na wielkość i zaleganie jamy skurczowej i pogorszenia się mikrostruktury. Wykazano zatem, że uzasadnione jest zastąpienie żelazokrzemu odpadem z pyłu węgla krzemu [Różański 2013].

Granulacja, realizowana w obrotowych talerzach o przesypowym charakterze ruchu wsadu, znajduje szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu włączając przeróbkę minerałów, produkty rolne, detergenty, farmaceutyki, środki spożywcze, a także różnego rodzaju substancje odpadowe [Hejft i Obidziński 2006]. Metoda ta jest atrakcyjna ekonomicznie z uwagi na stosunkowo niskie nakłady inwestycyjne i eksploatacyjne. Dla większości materiałów przetworzenie postaci proszkowej bądź pylistej w granulaty wymaga dostarczenia do granulowanego wsadu odpowiedniej ilości cieczy zwilżającej lub wiążącej. Duże znaczenie na przebieg procesu granulacji, a w konsekwencji na właściwości otrzymanego produktu mają zjawiska i przemiany zachodzące na granicy faz mediów uczestniczących w ruchu przesypowym nawilżonego złoża materiału [Kuczyńska 2008]. W warunkach laboratoryjnych granulacja talerzowa prowadzona jest periodycz-

nie, natomiast w warunkach przemysłowych odbywa się w układzie ciągłym [Gluba 2012].

Celem artykułu jest przedstawienie wyników prób granulowania pyłu węgla krzemu oraz rezultatów badań obejmujących dobór spoiwa oraz ocenę właściwości wytrzymałościowych uzyskanych granulatów.

CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU

Węgiel krzemu w czystej postaci jest bezbarwny. W zależności od zawartości dodatkowych składników, takich jak żelazo i węgiel oraz budowy kryształów wyróżniamy następujące odmiany [Saddow i Agarwal 2004]:

- czarny węgiel krzemu,
- zielony węgiel krzemu,
- metalurgiczny węgiel krzemu.

Twardość węgla krzemu zawiera się pomiędzy twardością diamentu i korundu. Jest to jednak materiał bardzo kruchy. Zaletą węgla krzemu jest wysoka odporność termiczna.

Skład chemiczny węgla krzemu przedstawia się następująco [Kurcz i Huczko 2012]:

- SiC – 95–98%,
- wolne C – < 0,4%,
- wolne Si – < 1%,
- inne domieszki – Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MnC.

Stwierdzono następujące właściwości fizykochemiczne węgla krzemu [Kurcz i Huczko 2012]:

- twardość w skali Mohsa: 9,2,
- gęstość właściwa: 3120 – 3220 kg/m³,
- gęstość nasypowa: 1340 – 1480 kg/m³,
- kształt ziarna: ostrokrawędziowy,
- kruchość,
- wysoka stabilność termiczna,
- brak reakcji z kwasami,
- wrażliwość na działanie zasad,
- ulega utlenianiu w temperaturze powyżej 1400 °C, tworząc warstwę ochronną,
- duża przewodność cieplna i elektryczna.

Główne zastosowania węgla krzemu to [Mueller i in. 2008, Saddow i Agarwal 2004]:

- obróbka materiałów twardych i kruchych, np. szkła, węglików spiekanych;
- obróbka kamienia, np. nagrobków;
- produkcja narzędzi ściernych spójnych (ściernice, osetki);

- produkcji narzędzi ściernych nasypowych (papiery i taśmy ściernie),
- produkcja materiałów ogniotrwałych.

Węglík krzemu bywa stosowany do pokrywania powierzchni ciernych pracujących w wysokich temperaturach, np. powierzchni bocznych cylindrów silników, a także jako osłony termiczne w pojazdach kosmicznych. Jednym z najnowszych zastosowań węgliku krzemu jest produkcja tranzystorów mikrofalowych [Mueller i in. 2008, Sadow i Agarwal 2004].

Do przeprowadzenia prób granulowania zastosowano pył węgliku krzemu o bardzo dużym rozdrobnieniu, który mieszano z cementem lub modyfikowanym preparatem skrobiowym na bazie skrobi pszennej – spoiwem Borcet.

METODYKA BADAŃ

Próby granulowania prowadzono w granulatorze talerzowym o średnicy 100 cm. Badania prowadzono w warunkach laboratoryjnych w układzie periodycznym.

W każdej próbie do talerza dostarczano materiał proszkowy uważając, aby surowiec nie wysypywał się z talerza podczas jego ruchu obrotowego. Następnie włączano napęd granulatora i przy ustalonej prędkości obrotowej talerza rozpoczynano dozowanie wody na przesypujące się złożo. Nawilżanie wsadu trwało do osiągnięcia założonej wilgotności. W tym etapie podawano jednocześnie spoiwo utrzymując stałą proporcję masy cieczy do masy surowca. W określonych odstępach czasu pobierano do badań próbki produktu opuszczające talerz.

Wykonano sześć prób badawczych:

- Próba I składała się z mieszaniny 2000 g pyłu węgliku krzemu ze spoiwem Borcet w ilości 100 g (5% udziału masowego), którą nawilżano wodą z rozpylacza i mieszano przez 10 minut.
- Próba II składała się jak w próbie I z mieszaniny węgliku krzemu z dodatkiem spoiwa Borcet, którą nawilżano wodą kroplami i mieszano przez 30 minut.
- Próba III składała się z masy 2000 g pyłu węgliku krzemu wymieszanego z cementem w ilości 160 g (8% udziału masowego) i nawilżano wodą z rozpylacza przez około 3 minuty mieszania w granulatorze.

- Próba IV składała się z masy 1000 g pyłu węgliku krzemu mieszanego w granulatorze i nawilżanego wodą z rozpylacza. Po kilku minutach mieszania i nawilżania na tworzący się granulat rozpylano cement w udziale masowym 4%.
- Próba V była identyczna jak próba IV, lecz na tworzący się granulat rozpylano cement o udziale masowym 8%.
- Próba VI była modyfikacją próby IV, polegającą na tym, że w trakcie mieszania i nawilżania na tworzący się granulat rozpylano cement o udziale masowym 4% oraz po zakończeniu mieszania granulat ponownie pudrowano cementem.

W każdej wykonanej serii badawczej pobierano próbki, dla których określono: rodzaj i udział spoiwa, średnicę granul, kruchość, rodzaj struktury oraz właściwości wytrzymałościowe. Kruchość określono metodą porównawczą w zakresie od dużej (0) do małej (10), zaś strukturę określono organoleptycznie w zakresie od gąbkowatej (1) do zwartej (10). Właściwości wytrzymałościowe granul określono za pomocą testu odporności na zrzut grawitacyjny w stanie świeżym oraz po sezonowaniu. Test odporności na zrzut grawitacyjny polegał na zrzucie 10 granul z wysokości 1,0 m na płytę betonową lub ceramiczną i ocenie ich stanu po eksperymencie. Granulki uznano za odporne, gdy po trzykrotnym powtórzeniu cyklu zrzutów, co najmniej 80% było nieuszkodzonych. Wartość ta spełnia wymagania ze względu na procesy załadunku, rozładunku oraz transportu od producenta do odbiorcy granulat. Testy zrzutowe i ocenę granul powtarzano po czasie sezonowania: 6, 24, 96, 192 oraz 432 godzin od wytworzenia.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników oceniono właściwości wytrzymałościowe oraz jakość rozpatrywanego granulatu w aspekcie możliwości dalszego wykorzystania jako zamiennik żelazokrzemu w procesach wytopienia stali.

Wyniki testów na zrzut grawitacyjny wykazały, że granulki w postaci świeżej w żadnej próbie nie uzyskały wymaganej odporności mechanicznej. Stwierdzono jednak, że w trakcie sezonowania ich odporność na zrzut grawitacyjny zwiększa

Tabela 1. Wyniki badań granulatu z węgliku krzemu
Table 1. Results of investigations the granules of silicon carbide

Parametr	Próba nr					
	I	II	III	IV	V	VI
Rodzaj spoiwa	Borcet	Borcet	cement	cement pudrowanie	cement pudrowanie	cement 2 x pudrowanie
Udział spoiwa, %	5,0	5,0	8,0	4,0	8,0	4,0
Średnica granul, mm	>40,0	2,0–16,0	4,0–8,0	>50,0	4,0–12,0	4,0–12,0
Kruchość: duża (0) – mała (10)	0	5–9	6–10	7–10	6–10	8–10
Struktura: gąbkowata (1) – zwarta (10)	2–5	6–8	6–10	1–2	9–10	6–10
Odporność na zrzut grawitacyjny <i>In statu nascendi</i> , %	0,0	20,0	40,0	0,0	50,0	60,0

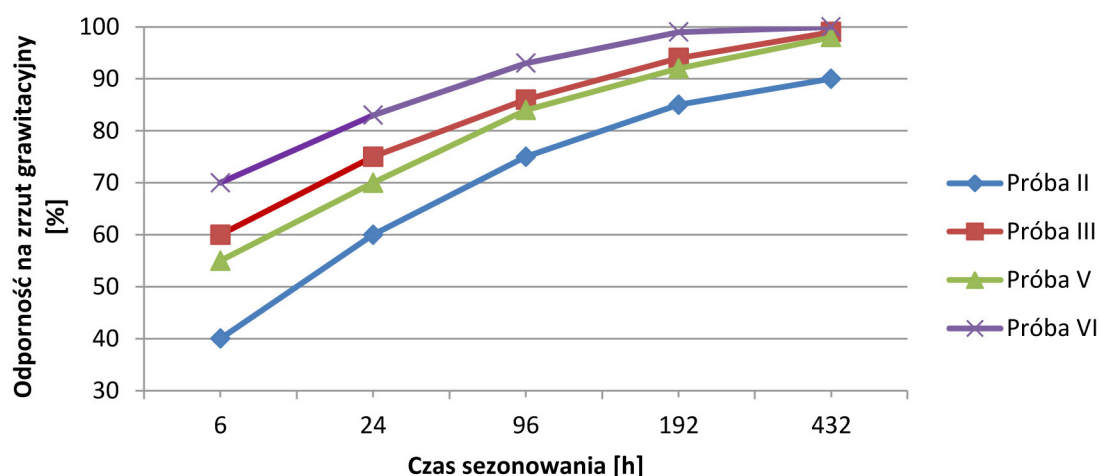
się (rys. 1). Jednocześnie obserwowano zmniejszenie kruchości granul oraz stopniową zmianę ich struktury na bardziej zwartą.

W wielu próbach badawczych uzyskano nieprawidłowe granule. W próbie nr I na przykład, tworzyły się „kluchy” o średnicy ponad 40 mm zamiast granul. W próbie nr II natomiast, tworzenie się granulek było utrudnione i wymagało wydłużenia czasu mieszania do 30 minut. Proces granulowania ze spoiwem Borcet nie spełnił zakładanych oczekiwań ze względu na niewystarczające właściwości wytrzymałościowe uzyskanych granul.

Nieco lepsze wyniki uzyskano w próbach granulowania z dodatkiem cementu. W próbie nr IV w pierwszej fazie mieszania z dodatkiem wody łatwo tworzyły się granule, lecz po dłuższym czasie mieszania również uzyskano „kluchy”. Intensywne tworzenie się granul obserwowano w próbach nr III, V i VI. Korzystne okazało się dodawanie cementu metodą pudrowania.

W próbach nr III i V granule w niedługim czasie po wytworzeniu miały właściwości zbliżone do otrzymanych w próbie VI, jednak po 96 godzinach sezonowania zbrylały się w ciastowate konglomeraty. Po 192 godzinach sezonowania proces zbrylania granulek dalej narastał i powstawały silnie zlepione grudy.

Najlepsze granule z węgliku krzemu uzyskane w próbie VI, które poddano co najmniej 24 godzinom sezonowania. Skuteczne okazało się zastosowanie ponownego pudrowania cementem tuż po wytworzeniu produktów. Ułożone w stosie granule nie zlepiały się i łatwo można było je rozdzielić nawet po wielu godzinach sezonowania. Granule te spełniły wymagania wytrzymałościowe, miały zwartą strukturę oraz małą kruchość. Istotne jest także, że po 432 godzinach sezonowania nie stwierdzono zmniejszenia ich odporności mechanicznej.



Rys. 1. Zależność wytrzymałości granul od czasu sezonowania
Fig. 1. The dependence of the strength of the granules on the seasoning

WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań sformułowano następujące wnioski:

1. Do otrzymania jednorodnych i wytrzymałych granulatów z pyłu węgla krzemu należało zastosować spoiwo cementowe w udziale masowym 4%. Zwiększenie udziału cementu do 8% w granulowanym pyłe nie poprawiło właściwości otrzymywanych granul. Spoiwo należało podawać metodą pudrowania (rozpylania) najpierw w trakcie mieszania w granulatorze oraz ponownie po zakończeniu granulowania.
2. W procesie granulowania węgla krzemu zastosowanie spoiwa organicznego Borcet okazało się niewłaściwe. Dodatek tego spoiwa powodował utrudnienie tworzenia granul i wydłużenie czasu mieszania do 30 minut.
3. Duży wpływ na uzyskanie dobrych właściwości wytrzymałościowych wyrobów miało ich sezonowanie. Proces ten powinien trwać co najmniej 24 godziny.
4. Uzyskany granul z odpadu węgla krzemu może być wykorzystany jako zamiennik żelazokrzemu w procesach wytapiania stali.

LITERATURA

1. Gluba T. 2012. Badania procesu granulacji talerzowej w układzie ciągłym. Chemik: Nauka –

Technika – Rynek, 66(5), 360–369.

2. Hejft R., Obidziński S. 2006. Produkcja granulatów i brykietów w aspekcie cech jakościowych. Czysta Energia, nr 55.
3. Kuczyńska L. 2008. Grudkowanie – forma przygotowania odpadów do wykorzystania lub unieszkodliwiania. Chemik: Nauka – Technika – Rynek, 61(9), 434–438.
4. Kurcz M., Huczko A. 2012. Węgiel krzemu. Wczoraj, dziś, jutro. Przemysł Chemiczny, 91(6), 1152–1156.
5. Mueller A., Sokolova S.N., Vereshagin V.I. 2008. Characteristics of lightweight aggregates from primary and recycled raw materials. Construction and Building Materials, 22(4), 703–712.
6. Niżankowski C. 2006. Utylizacja złomu narzędzi ściernych o spoiwie żywicznym. Archiwum Odlewnictwa, tom 6(21), (2/2), 311–321.
7. Plewa F., Radzikowski W. 1999. Ocena możliwości odzysku i wykorzystania odpadowych twardych materiałów syntetycznych do produkcji wyrobów ściernych. Zeszyty Naukowe. Górnictwo, Politechnika Śląska, z. 244, 219–229.
8. Różański P., Bulkowski L., Pogorzałek J., Stecko J., Marcisz J. 2013. Wykorzystanie odpadów z przemysłu elektronicznego (węgla krzemu i krzemu krystalicznego) w miejsce żelazokrzemu w procesie wytwarzania stali. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach, nr 1, 64–65.
9. Sadow S.E, Agarwal A. (Eds.) 2004. Advances in silicon carbide processing and applications. Artech House Publishers, Boston – London.