

Marian NIESLER

Instytut Metalurgii Żelaza

WYKORZYSTANIE POPIOŁÓW Z ENERGETYKI I MUŁÓW WĘGLOWYCH DO PRODUKCJI BRYKIETÓW ZE SZLAMÓW KONWERTOROWYCH

W artykule przedstawiono możliwości wykorzystania popiołów z energetyki i mułów węglowych do produkcji brykietów ze szlamów konwertorowych. Stwierdzono, że do brykietowania nie nadają się spoiwa na bazie popiołów z elektrowni. Muły węglowe mogą być z powodzeniem stosowane, jako dodatek obniżający zużycie paliwa w procesie redukcji i topienia brykietów. Najlepszym spoiwem do brykietowania tego typu materiałów jest spoiwo organiczne. Brykiety należy suszyć w spalinach, a gorący wsad podawać bezpośrednio do procesu metalurgicznego, co winno obniżyć zużycie energii. Przeprowadzona analiza efektywności wykazała, że opłacalne może być stosowanie brykietów wytwarzanych na bazie spoiwa organicznego.

Słowa kluczowe: elektrownia, popioły, muł węglowy, szlamy konwertorowe, brykiety

THE USE OF POWER PLANT ASHES AND COAL SLURRIES FOR PRODUCTION OF BOF SLUDGE BRIQUETTES

This article presents the possibilities of the use of power plant ashes and coal slurries for production of BOF sludge briquettes. Binders based on power plant ashes were found to be not suitable for briquetting. Coal slurries can be successfully used as an additive to lower fuel consumption in the reduction and melting of briquettes. The best binder for briquetting of this type of materials is organic binder. Briquettes should be dried in waste gas and hot charge is to be applied directly to the steel-making process, which should reduce energy consumption. The effectiveness analysis revealed that the use of briquettes based on organic binder can be profitable.

Key words: power plant, ash, coal slurry, BOF sludge, briquettes

1. WSTĘP

W hutnictwie podejmowane są proekologiczne działania mające na celu utylizację drobnoziarnistych odpadów hutniczych, takich jak szlamy żelazonośne. Możliwość ekonomicznego a jednocześnie proekologicznego wykorzystania tych odpadów dają wytworzone z nich brykiety, pozwalające na obniżenie zużycia rud żelaza w procesie wielkopieczowym lub w piecu szybowym typu żeliwiak.

Proces brykietowania szlamów żelazonośnych z dodatkiem różnych materiałów wiążących dostępnych na rynku jest w miarę opanowany. Jednak stosowanie drogich materiałów wiążących podnosi koszt brykietowania odpadów żelazonośnych, co w znacznym stopniu ogranicza opłacalność ich wykorzystania w procesie hutniczym. Aby obniżyć koszty wytwarzania brykietów postanowiono podczas badań prowadzonych w IMŻ zastosować w mieszankach do brykietowania jako spoiwo dodatek popiołów z elektrowni. Ponadto zaplanowano zastosowanie mułów węglowych, co może obniżyć zużycie paliwa w procesie hutniczym i poprawić ogólny bilans energetyczny. Może to pozwolić na częściowe rozwiązanie problemu utylizacji drobnoziarnistych odpadów żelazonośnych oraz zmniejszenie składowisk popiołów z elektrowni. Zastosowanie takich brykietów np. w piecu szybowym, nie spowoduje generowania no-

wych odpadów, bowiem popioły w wyniku przetapiania przechodzą do żużla, który wykorzystywany jest np. w cementowniach

2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do prób brykietowania wytypowano jeden z najtrudniejszych do wykorzystania odpadów żelazonośnych, jakim jest szlam konwertorowy. Szlamy konwertorowe powstające w wyniku mokrego odpylenia gazów są w większości deponowane na składowiskach [1–3]. W tabelicy 1 przedstawiono analizy chemiczne dwóch partii szlamów konwertorowych przygotowanych do badań. Cechą charakterystyczną szlamów, która bardzo utrudnia ich przemysłowe wykorzystanie jest duża zmienność składu chemicznego, głównie zawartości żelaza. Do badań zastosowano szlam konwertorowy 1.

Na rys. 1 przedstawiono przykładowy dyfraktogram rentgenowski szlamu konwertorowego 1. W szlamie tym zidentyfikowano następujące składniki fazowe:

- wistyt FeO,
- magnetyt Fe₃O₄,
- hematyt α – Fe₂O₃,
- żelazo metaliczne α – Fe,
- kwarc SiO₂,
- kalcyt CaCO₃,

- kirschsteinit CaFeSiO_4 ,
- uwodniony wodorotlenek wapniowo-cynkowy $\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tablica 1. Analizy chemiczne szlamów konwertorowych, % masowy

Table 1. Chemical analyses of BOF sludges, wt%

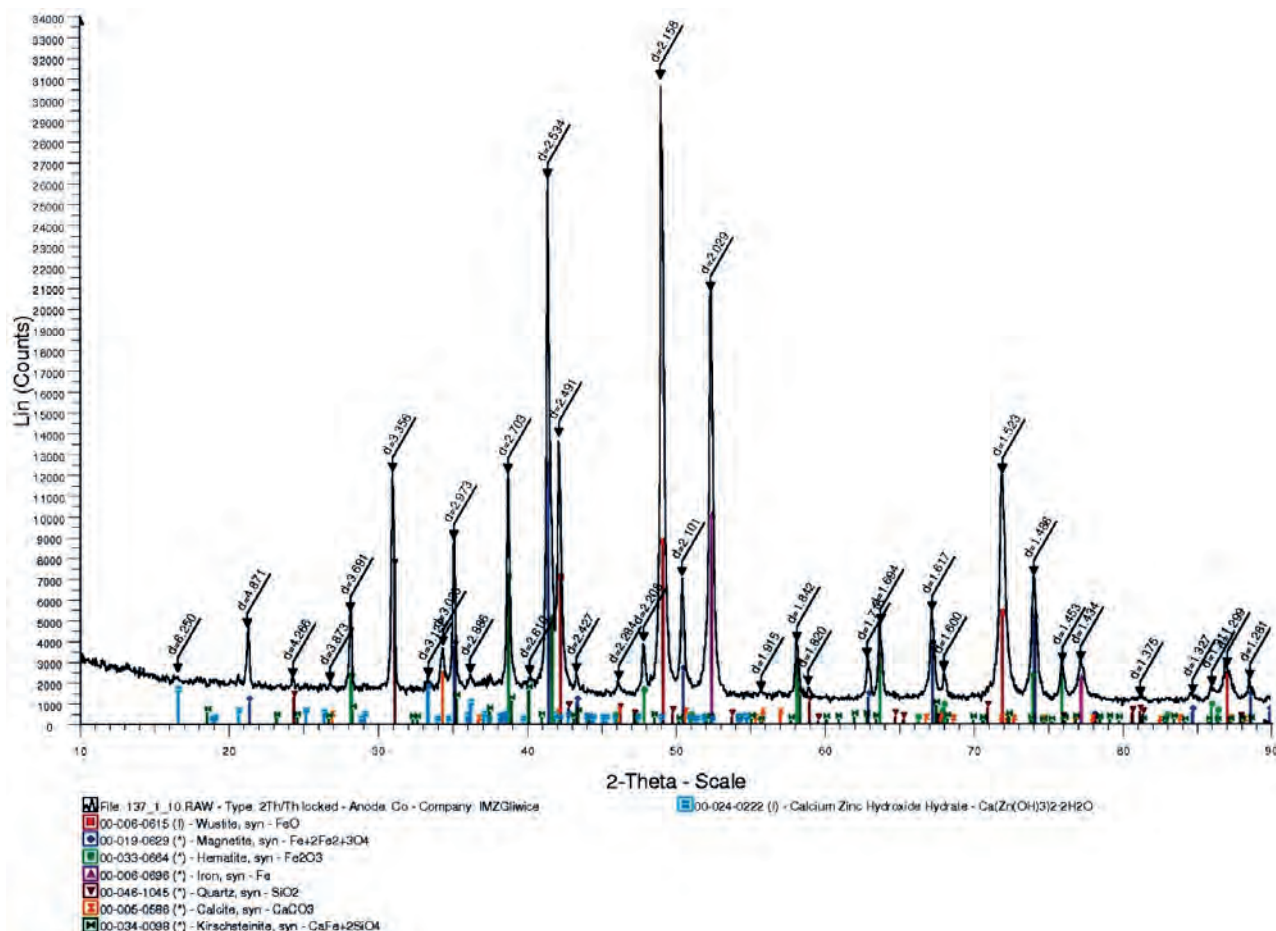
Składnik	Nr próby	
	1	2
FeO	44,14	43,36
Fe _{calc.}	70,55	54,67
Al ₂ O ₃	0,31	0,60
C	1,88	4,29
CaO	3,10	5,96
K ₂ O	0,052	0,10
Na ₂ O	0,076	0,23
MgO	1,13	1,39
P ₂ O ₅	0,29	0,11
Pb	0,06	0,18
S	0,037	0,07
SiO ₂	2,59	6,88
Zn	1,19	2,71
Hg	0,6 ppm	0,5 ppm
Mn	0,33	0,50
Olej	0,14	0,11
Straty prażenia	10,91	- 3,67

Kolejnym składnikiem były popioły z elektrowni. Popioły te jako mieszaniny glinokrzemianów z siarczanem i tlenkiem wapnia są przydatne do wytwarzania spoiw. W poniższych badaniach starano się wykorzystać więc tę cechę popiołów i zastosować je jako spoiwo do brykietowania szlamów konwertorowych. Popioły lotne ze spalania węgla i jego pochodnych, ze względu na skład chemiczny, zbliżone są do wielu użytkowych surowców i wyrobów mineralnych, co przedstawiono na wykresie trójskładnikowym, rys. 2 [4].

Z analizy porównawczej wynika potencjalna możliwość stosowania popiołów jako samodzielnych spoiw lub ich składników, czy też dodatków zwiększających wytrzymałość materiałów. Popioły lotne jako mieszaniny glinokrzemianów z siarczanem i tlenkiem wapnia mogą być przydatne do wytwarzania spoiw, betonów itp. W poniższych badaniach brykietowania starano się wykorzystać więc tę cechę popiołów i zastosować je jako spoiwo do brykietowania szlamów konwertorowych.

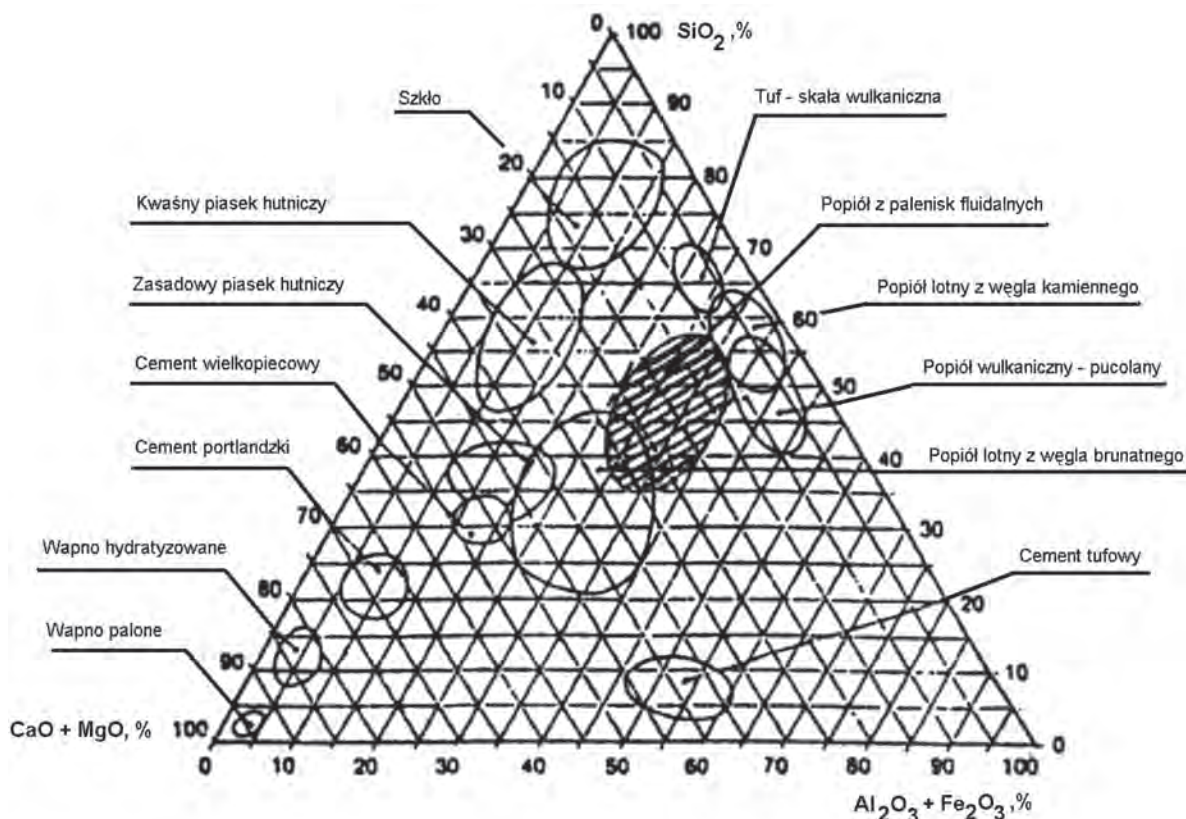
W tablicy 2 przedstawiono składy chemiczne popiołów z elektrowni, które zastosowano w próbach brykietowania.

Ponadto wykonano próby podawania do brykietowanej mieszanki mułów węglowych jako dodatku energetycznego, umożliwiającego obniżenie zużycia paliwa np. w piecu szybowym. Muły węglowe powstają w trakcie procesów wzbogacania węgla w zakładach przeróbki mechanicznej kopalń węgla kamiennego. Są to najdrobniejsze klasy o uziarnieniu poniżej 1 mm, w których klasy poniżej 0,035 mm stanowią nawet do 60% składu



Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski próbki szlamu 1

Fig. 1. X-ray diffractogram of sludge sample no. 1



Rys. 2. Porównanie składu chemicznego popiołów lotnych z użytkowymi surowcami i produktami mineralnymi [4]
 Fig. 2. Comparison of chemical composition of fly ashes with that of utility raw materials and mineral products [4]

ziarnowego mułów. W zależności od parametrów jakościowych (zawartość popiołu i siarki, wartość opałowa) muły te mogą być kierowane bezpośrednio do mieszanek energetycznych lub są deponowane w osadnikach

Tablica 2. Skład chemiczny popiołów ze spalania węgla kamiennego w elektrowniach, % masowy

Table 2. Chemical composition of ashes from combustion of hard coal in power plants, wt%

Składnik	Kocioł fluidalny 1	Kocioł fluidalny 2	Kocioł pyłowy
SiO ₂	39,92	43,06	40,70
Al ₂ O ₃	21,59	22,26	20,79
Fe ₂ O ₃	6,44	5,25	4,27
CaO	14,22	15,15	11,73
MgO	3,61	2,20	2,27
Na ₂ O	0,75	0,74	0,50
K ₂ O	2,47	2,75	2,81
SO ₃	6,96	4,39	6,15
TiO ₂	0,77	0,72	0,71
P ₂ O ₅	0,53	1,00	0,65
BaO	0,13		0,12
Straty prażenia	1,96	1,93	8,49

Tablica 3. Analiza techniczna mułów węglowych

Table 3. Technical analysis of coal slurries

Kopalnia	Wartość opałowa, kJ/kg	Popiół, %	Wilgoć, %	Siarka, %
KWK Piast	10 633	32,56	27,30	0,95
KWK Rydułtowy – Anna	19 853	14,97	24,30	0,44

ziemnych poszczególnych kopalń. Zdeponowane muły traktowane były jako bezużyteczne odpady z procesów przerobowych, podczas gdy większość z nich jest wartościowym paliwem energetycznym. Z tego też względu, w ostatnich latach, wzrosło zainteresowanie ich spalaniem. Wiele osadników ziemnych było eksploatowanych, a pozyskany z nich muł dodawany był do miałów węglowych albo na kopalni albo u użytkowników. Ze względu na swój charakter (bardzo drobne uziarnienie, parametry jakościowe poza normą węgla energetycznych, duża wilgotność) muły te były bardzo tanie [5].

W niniejszej pracy wykonano próby podawania do brykietowanej mieszanki mułów węglowych jako dodatku energetycznego, umożliwiającego obniżenie zużycia paliwa w procesie ich przerobu np. w piecu szybowym.

Na potrzeby pracy pozyskano muły węglowe o analizie technicznej pokazanej w tablicy 3.

Do prób brykietowania wybrano muły z KWK Rydułtowy – Anna ze względu na lepsze właściwości, szczególnie jeżeli chodzi o wartość opałową i zawartość popiołu.

W celu uzyskania brykietów o odpowiedniej jakości, oprócz popiołów z elektrowni, zastosowano dodatek różnych spoiw takich jak; skrobia, szkło wodne, pyły z masy bentonitowej oraz wapno palone. Laboratoryjne



Rys. 3. Laboratoryjna instalacja do brykietowania z prasą walcową

Fig. 3. Laboratory briquetting system with roll press

próby brykietowania odpadów hutniczych prowadzono w brykietciarce walcowej, rys. 3.

Mieszanka do brykietowania była homogenizowana, w celu równomiernego rozproszczenia spoiwa w całej objętości mieszanki. Wytworzone brykiety poddane zostały sezonowaniu przez okres 5÷10 dob w celu uzyskania odpowiedniej wytrzymałości zrzutowej i na ściskanie. Wstępne próby brykietowania wykazały, że wilgotność mieszanki zalecana w literaturze [6÷11] była niewystarczająca. Przystąpiono więc do prób brykietowania zgodnie z parametrami zalecanymi przez producenta wyżej opisanej instalacji [12]. Przeprowadzono ponad 20 prób brykietowania odpadów z wytypowanymi spoiwami.

W każdej serii prób brykietowania zgorzeliny oznaczano:

- wilgotność brykietowanej mieszanki,
- wytrzymałość brykietów na ściskanie bezpośrednio po ich wykonaniu, a następnie po 5÷10 dobach sezonowania,
- wytrzymałość zrzutową brykietów bezpośrednio po ich wykonaniu, a następnie po 10 dobach,
- stabilność brykietów w atmosferze kontrolowanej – tj. podczas nagrzewania w atmosferze powietrza do temperatury 1000°C.

Przyjęto, że brykiety mogą zostać ponownie zawrócone do procesów metalurgicznych, jeżeli ilość podziarona < 10 mm po trzech zrzutach wynosi max 10%, a

Tablica 4. Właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych z dodatkiem różnych popiołów i mułów węglowych. Spoiwo: Szkło wodne, wapno palone, skrobia

Table 4. Properties of BOF sludge briquettes with addition of various ashes and coal slurries. Binder: Water-glass, quicklime, starch

Badany parametr	Właściwości brykietów			
	Udział popiołu i mułów w brykiecie, %			
Popiół z kotła fluidalnego 1 lub kotła fluidalnego 2 lub kotła parowego	10		20	
Muły węglowe, %	5		10	
	Udział spoiwa w brykiecie, %			
Szkło wodne, %	10		10	
lub				
Skrobia, %	10		10	
lub				
Wapno palone	10		10	
Wytrzymałość na ściskanie, daN/brykiet				
a) bezpośrednio po wykonaniu	Rozpadają się		Rozpadają się	
b) po 10 dobach sezonowania	Rozpadają się		Rozpadają się	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, %	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się
b) po 1 dobie sezonowania	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się
c) po 5 dobach sezonowania	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się
d) po 10 dobach sezonowania	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się	Rozpadają się

wytrzymałość na ściskanie wynosi > 100 kG/brykiet. Próbę nagrzewania brykietów z dodatkiem różnych spoiw do temperatury 1000°C , przeprowadzono w celu określenia stabilności brykietów w atmosferze powietrza (odporności brykietów na rozpad podczas symulacji nagrzewania wsadu w warunkach pieca elektrycznego, konwertora lub żeliwiaka). Ten rodzaj prób nie jest ujęty w normach. Próby prowadzono w ten sposób, że podczas nagrzewania brykietów do temperatury 1000°C , co 100°C sprawdzano czy brykiety ulegają rozpadowi.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. WYNIKI BRYKIETOWANIA MIESZANEK NA BAZIE PYŁÓW Z ELEKTROWNI

W tabelicy 4 przedstawiono wyniki badań właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych z dodatkiem różnych popiołów i mułów węglowych.

Stwierdzono, że do brykietowania szlamów konwertorowych nie nadają się spoiwa na bazie popiołów z elektrowni. Nie udało się uzyskać brykietów o odpowiedniej jakości. Brykiety po próbie zrzutowej i po próbie wytrzymałości na ściskanie rozpadały się. Wytworzone brykiety nie zwiększały wytrzymałości bez względu na czas sezonowania. Kolejne próby polegające na podawaniu dodatkowych spoiw, takich jak szkło wodne, skrobia czy też wapno palone, nie przyniosły zadawalających rezultatów. Stwierdzono, że stosowania popiołów jako samodzielnych spoiw jest nieuzasadnione.

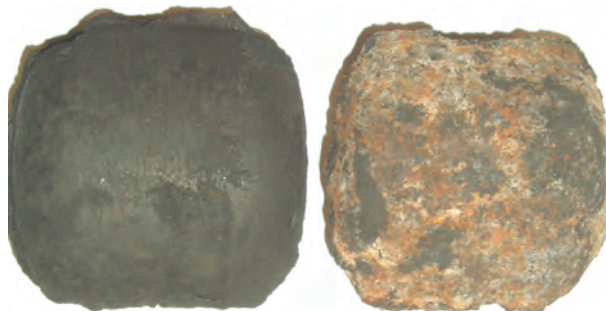
3.2. WYNIKI BRYKIETOWANIA MIESZANEK ZE SPOIWEM ORGANICZNYM NA BAZIE SKROBI I MUŁAMI WĘGLOWYMI

W tablicach 5 i 6 przedstawiono przykładowe wyniki brykietowania szlamów konwertorowych ze spoiwem na bazie skrobi.

Próby brykietowania z dodatkiem najpierw 7,5% a następnie 3% spoiwa na bazie skrobi wykazały, że powstające brykiety mają już bardzo dobre właściwości mechaniczne bezpośrednio po procesie brykietowania. Brykiety są plastyczne, przy spadku z taśmociągu odkształcają się, ale nie ulegają rozpadowi. Jest to bardzo istotna cecha, która umożliwia transport brykietów do miejsca sezonowania. Po dziesięciu dniach sezonowania brykiety charakteryzowały się wysoką wytrzymałością na ściskanie.

Kolejnym etapem prób było dodawanie do mieszanki różnej ilości mułów węglowych. Przeprowadzone próby wykazały, że przy dodatku do mieszanki do 15% mułów węglowych, uzyskuje się brykiety o bardzo dobrych właściwościach wytrzymałościowych. Praktycznie bezpośrednio po brykietowaniu brykiety nadają się do wykorzystania w procesie metalurgicznym. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że brykiety z udziałem spoiwa skrobiowego są bardzo wrażliwe na prawidłowe sezonowanie, rys. 4.

Brykiety należy układać w niewielkich pryzmach w przewiewnym i suchym miejscu. W przeciwnym przypadku brykiety zaczynają pokrywać się pleśnią.



Rys. 4. Po prawej przykład brykietu ze spoiwem skrobiowym z jaśniejszymi nalotami pleśni. Po lewej przykład brykietu odpowiednio sezonowanego

Fig. 4. To the right, the example of briquette with starch binder with brighter layers of mildew. To the left, the example of properly seasoned briquette

Tablica 5. Właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych. Spoiwo: skrobia 3% lub 7,5%

Table 5. Properties of BOF sludge briquettes. Binder: 3% or 7.5% starch

Badany parametr	Właściwości brykietów			
	7,5		3	
Ilość spoiwa, %				
Wytrzymałość na ściskanie, daN/brykiet				
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne		plastyczne	
b) po 10 dobach sezonowania	308		135	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, % udział ziarna >10 mm i < 10 mm	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne	bardzo plastyczne	plastyczne	plastyczne
ziarno > 10 mm	100	100	100	100
ziarno < 10 mm	0	0	0	0
b) po 1 dobie sezonowania				
ziarno > 10 mm	100	100	98	91
ziarno < 10 mm	0	0	2	9
c) po 5 dobach sezonowania				
ziarno > 10 mm	100	100	100	100
ziarno < 10 mm	0	0	0	0
d) po 10 dobach sezonowania				
ziarno > 10 mm	100	100	100	100
ziarno < 10 mm	0	0	0	0

Tablica 6. Właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych i mułów węglowych (od 5% do 15%). Spoiwo: skrobia 3%, 4%, 5%**Table 6. Properties of BOF sludge and coal slurry briquettes (between 5% and 15%). Binder: 3%, 4%, 5% starch**

Badany parametr	Właściwości brykietów					
	5		4		3	
Ilość spoiwa, %	5		10		15	
Muły węglowe, %	5		10		15	
Wytrzymałość na ściskanie, daN/brykiet						
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne		bardzo plastyczne		plastyczne	
b) po 10 dobach sezonowania	323		283		197	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, % udział ziarna >10 mm i < 10 mm	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu	bardzo plastyczne	bardzo plastyczne	plastyczne	plastyczne	plastyczne	plastyczne
b) po 1 dobie sezonowania						
ziarno > 10 mm	100	100	100	100	100	100
ziarno < 10 mm	0	0	0	0	0	0
c) po 5 dobach sezonowania						
ziarno > 10 mm	100	100	100	100	100	100
ziarno < 10 mm	0	0	0	0	0	0
d) po 10 dobach sezonowania						
ziarno >10 mm	100	100	100	100	100	100
ziarno <10 mm	0	0	0	0	0	0

3.3. WYNIKI BRYKIETOWANIA MIESZANEK ZE SPOIWEK NIEORGANICZNYM NA BAZIE PYŁÓW Z MAS BENTONITOWYCH ORAZ SZKŁA WODNEGO

W tablicach 7 i 8 przedstawiono przykładowe wyniki brykietowania szlamów konwertorowych ze spoiwem na bazie pyłów z mas bentonitowych oraz szkła wodnego przedmuchiwanego CO₂.

Brykietowanie szlamów konwertorowych z zastosowaniem pyłów z mas bentonitowych jest możliwe, ale

brykiety o odpowiedniej wytrzymałości są uzyskiwane dopiero po przekroczeniu 10% tego spoiwa w mieszance do brykietowania. Stwierdzono, że uzyskane właściwości fizykochemiczne brykietów z dodatkiem pyłów z mas bentonitowych są wystarczające, aby można je było przekazywać bezpośrednio po ich wykonaniu do procesu metalurgicznego. Również dodatek mułów węglowych w ilości 15% nie powodował pogorszenia właściwości wytrzymałościowych brykietów. Niestety w stosunku do spoiwa na bazie skrobi brykiety te

Tablica 7. Właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych i mułów węglowych (10%). Spoiwo : pyły z mas bentonitowych 10%, 20%, 30%**Table 7. Properties of BOF sludge and coal slurry briquettes (10%). Binder: bentonite dusts 10%, 20%, 30%**

Badany parametr	Właściwości brykietów					
	10		20		30	
Ilość spoiwa bentonitowego, %	10		15		15	
Muły węglowe, %	15		15		15	
Wytrzymałość na ściskanie, daN/brykiet						
a) bezpośrednio po wykonaniu	plastyczne		plastyczne		plastyczne	
b) po 10 dobach sezonowania	49		69		106	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, % udział ziarna >10 mm i < 10 mm	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu						
ziarno > 10 mm	100	89,4	100	93,6	100	96,9
ziarno < 10 mm	0	10,6	0	7,4	0	3,1
b) po 1 dobie sezonowania						
ziarno > 10 mm	100	76,4	100	97	100	100
ziarno < 10 mm	0	23,6	0	3	0	0
c) po 5 dobach sezonowania						
ziarno > 10 mm	100	75,4	100	97,1	100	99,8
ziarno < 10 mm	0	24,6	0	2,9	0	0,2
d) po 10 dobach sezonowania						
ziarno > 10 mm	100	71,2	100	97,5	100	99,7
ziarno < 10 mm	0	28,8	0	2,5	0	0,3

Tablica 8. Właściwości brykietów ze szlamów konwertorowych (H₂O – 1,17%). Spoiwo : szkło wodne 10% + przedmuchiwanie CO₂

Table 8. Properties of BOF sludge briquettes (H₂O – 1.17%). Binder: water-glass 10% + purging with CO₂

Badany parametr	Właściwości brykietów	
Szkło wodne, %	10	
Wytrzymałość na ściskanie, daN/brykiet		
a) bezpośrednio po wykonaniu	kruche	
b) po 10 dobach sezonowania	208	
Wytrzymałość zrzutowa brykietu, % udział ziarna >10 mm i < 10 mm	rozkrusz	wytrzym.
	1 zrzut	3 zrzuty
a) bezpośrednio po wykonaniu		
ziarno > 10 mm	44	14
ziarno < 10 mm	56	86
b) po 1 dobie sezonowania		
ziarno > 10 mm	78	66
ziarno < 10 mm	22	34
c) po 5 dobach sezonowania		
ziarno > 10 mm	100	100
ziarno < 10 mm	0	0
d) po 10 dobach sezonowania		
ziarno > 10 mm	100	100
ziarno < 10 mm	0	0

charakteryzują się zdecydowanie, bo 3÷8 razy niższą wytrzymałością mechaniczną. Spoiwo bentonitowe ma jednak jeden bardzo ważny atut, można go pozyskiwać bezpłatnie. Próby brykietowania szlamów ze szkłem wodnym przyniosły pozytywne rezultaty, gdyż brykiety charakteryzowały się bardzo dobrą wytrzymałością na ściskanie, po 10 dniach sezonowania i bardzo dobrą wytrzymałością zrzutową po 5 dniach sezonowania. Wadami tego spoiwa jest jednak brak wytrzymałości na ściskanie i na zrzucanie, bezpośrednio po brykietowaniu. Powstające brykiety należy bardzo delikatnie układać w miejscu sezonowania, aby nie uległy zniszczeniu. W warunkach przemysłowych dotrzymanie takich kryteriów jest niemożliwe.

Tablica 9. Zachowanie się brykietów ze szlamów konwertorowych z różnymi spoiwami podczas ich nagrzewania do temperatury 1000°C

Table 9. Behaviour of BOF sludge briquettes with various binders when heated up to 1000°C

Udział spoiwa w mieszance szlamów konwertorowych	Temperatura, °C						Wytrzymałość na ściskanie po wygrzewaniu w 1000°C daN/brykiet	Wytrzymałość na ściskanie po wygrzewaniu przez 45 min. w spalinach daN/brykiet
	100–500	600	700	800	900	1000		
3% skrobia	Nie rozpadają się, są stabilne w całym zakresie temperatur. W temperaturze 1000°C zaczynają się nadtopiać						32,4	100
7,5% skrobia							69,6	250
3% skrobia + 10% mułów węglowych							77,0	158
4% skrobia + 10% mułów węglowych							94,7	216
5% skrobia + 10% mułów węglowych							18,3	79
5% skrobia + 5% mułów węglowych							108,9	276
3% skrobia + 15% mułów węglowych							44,9	118
10% spoiwa bentonitowego							196,9	24
20% spoiwa bentonitowego							174,9	61
30% spoiwa bentonitowego							147,8	95

3.4. WYNIKI NAGRZEWANIA BRYKIETÓW Z DODATKIEM RÓŻNYCH SPOIW DO TEMPERATURY 1000°C W ATMOSFERZE POWIETRZA ORAZ SUSZENIA SPALINAMI

W celu stwierdzenia jak zachowują się brykiety w wysokich temperaturach przeprowadzono próbę ich nagrzewania do temperatury 1000°C. Miało to na celu określenie zachowania się brykietów w atmosferze powietrza (odporności brykietów na rozpad podczas symulacji nagrzewania wsadu w warunkach pieca elektrycznego, konwertora lub żeliwiaka). Do prób wysokotemperaturowych przygotowano brykiety ze spoiwem organicznym oraz ze spoiwem na bazie pyłów bentonitowych. W tablicy 9 przedstawiono wyniki przeprowadzonych testów wysokotemperaturowych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że brykiety z tymi spoiwami nie rozpadały się i były stabilne w całym zakresie temperatur, a w temperaturze 1000°C zaczynały się nadtopiać. Bardzo ciekawe, a jednocześnie bardzo obiecujące z punktu widzenia technologicznego zjawisko, zaobserwowano podczas wygrzewania brykietów w spalinach. Brykiety ze spoiwem na bazie pyłów z mas bentonitowych praktycznie nie zmieniły swoich właściwości wytrzymałościowych. Brykiety z dodatkiem spoiwa organicznego zachowały bardzo wysokie właściwości wytrzymałości na ściskanie. Oznacza to, że brykiety te bezpośrednio po brykietowaniu i wygrzewaniu w spalinach mogą być podawane do pieca szybowego. Dodatkowym atutem, który może być wykorzystany praktycznie jest to, że do pieca podawany może być gorący wsad, co zdecydowanie winno obniżyć zużycie energii na jego redukcję i stopienie.

4. EFEKTYWNOŚĆ EKONOMICZNA STOSOWANIA W BRYKIETOWANYCH SZLAMACH ODPADÓW Z GÓRNICZWA I ENERGETYKI

W tablicy 10 przedstawiono porównanie cen spoiw i paliw, które mogą być stosowane do brykietowania.

Biorąc pod uwagę cenę spoiwa borcet oraz jego max 5% udział w mieszance do brykietowania, koszt spoiwa

Tablica 10. Ceny spoiw i paliw

Table 10. Prices of binders and fuels

Lp.	Nazwa spoiwa/paliwa	Cena netto, zł/Mg
1	Skrobia	2 900,0
2	Szkoło wodne sodowe (ok.3 zł/l)	1 500,0
3	Pył z mas bentonitowych	0,0
4	Muł węglowy	40,0
5	Koks wielkopiecowy	1 000,0
6	Koksik	460,0
7	Antracyt	400,0

w tej mieszance wynosił około 150 zł/Mg brykietów. Pozostałe spoiwa, które sprawdziły się w procesie brykietowania, ze względu na wprowadzanie sodu do procesu (szkoło wodne) lub duży udział (pyły z mas bentonitowych) są mniej atrakcyjne. Jednakże ich stosowanie jest uzasadnione, gdyż np. w przypadku uwodnionych szlamów konwertorowych pyły z mas bentonitowych pochłaniają wodę, a jednocześnie woda jest składnikiem koniecznym do procesu wiązania tego spoiwa. Możliwe jest więc pominięcie bardzo energochłonnego i kosztownego procesu dosuszania silnie uwodnionych odpadów.

Bardzo istotnym czynnikiem, który winien poprawić efektywność ekonomiczną procesu jest możliwość zastosowania w brykietach mułów węglowych. Bardzo niska cena tego nośnika energii w stosunku do drobnych frakcji paliwa jak koksik czy antracyt, a szczególnie w stosunku do podstawowego paliwa jakim jest koks wielkopiecowy, może być gwarancją opłacalności stosowania tego zamiennika w procesie metalurgicznym.

Bazując na danych z pracy [3] przeanalizowano zmiany wartości NPV w zależności od przyjętych założeń w odniesieniu do:

- wartości brykietów,
- zużycia koksu.

Koszty produkcji brykietów zmieniają się zgodnie z wariantami ceny spoiwa:

- 55,9 zł/t przy cenie spoiwa równej 500 zł/t,
- 137,5 zł/t przy cenie spoiwa równej 2 900 zł/t,
- 208,9 zł/t przy cenie spoiwa równej 5 000 zł/t.

Przyjmując różne wartości jednostkowego kosztu zmiennej produkcji surówki syntetycznej, obliczono wartości NPV, tablica 11.

Tablica 11. Wartości NPV w zależności od przyjętych poziomów kosztów produkcji brykietów i zużycia koksu

Table 11. NPVs depending on the adopted levels of briquette production costs and coke consumption

Cena brykietów	Zużycie koksu, kg/t surówki				
	600	500	400	300	200
55,9 zł/t	49 952	103 110	156 267	209 425	262 583
137,5 zł/t	NPV<0	40 213	93 371	146 529	199 687
208,9 zł/t	NPV<0	NPV<0	38 337	91 495	144 652

Projekt przestaje być opłacalny w przypadku przekroczenia następujących poziomów ceny brykietów i zużycia koksu:

- 137,5 zł/t i 600 kg/t w przypadku wydziału,
- 208,9 zł/t i 500 kg/t w przypadku wydziału.

W opracowaniu wyjściowym przeprowadzono analizę wrażliwości i symulacje z wykorzystaniem średniej ceny i średniego jednostkowego kosztu zmiennego, ponieważ są to wielkości, od których bezpośrednio zależy opłacalność projektu.

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych prób brykietowania szlamów konwertorowych z odpadami z popiołami z elektrowni i mułami węglowymi, pod kątem ich recyklingu w procesach metalurgicznych można sformułować następujące wnioski:

1. Do brykietowania szlamów konwertorowych nie nadają się jako spoiwo popioły z elektrowni. Brykiety po próbie zrzutowej i po próbie wytrzymałości na ściskanie rozpadały się. Również ich sezonowanie nie przyniosło pozytywnych rezultatów.
2. Bardzo dobrym składnikiem wiążącym są spoiwa organiczne. Cechą charakterystyczną brykietów z tym spoiwem, bardzo istotną z punktu widzenia ich transportu po procesie brykietowania, jest ich dobra plastyczność. Brykiety takie należy układać w pryzmach w przewiewnym i suchym miejscu, aby przeciwdziałać powstawaniu pleśni.
3. Muły węglowe mogą być z powodzeniem stosowane jako dodatek obniżający zużycie paliwa w procesie redukcji i topienia brykietów.
4. Wykorzystanie pyłów z mas bentonitowych jako spoiwa jest możliwe, ale należy stosować co najmniej 10% jego dodatek, aby brykiety zachowały minimum właściwości wytrzymałościowych. Dodatek szkła wodnego powoduje bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe, ale dopiero po minimum 5÷10 dobach sezonowania.
5. Badania odporności brykietów na rozpad podczas nagrzewania do 1000°C wykazały, że brykiety były stabilne w całym zakresie temperatur.
6. W celu maksymalnego skrócenie czasu sezonowania brykietów i przeciwdziałania ich pleśnieniu należy je suszyć w spalinach, bezpośrednio po procesie brykietowania. Brykiety zachowują bardzo wysokie właściwości wytrzymałości na ściskanie i mogą być podawane bezpośrednio do procesu metalurgicznego, co winno obniżyć zużycie energii na ich redukcję i stopienie.
7. Przeprowadzona analiza efektywności wykazała, że opłacalne może być stosowanie brykietów wytwarzanych na bazie spoiwa organicznego.

LITERATURA

1. Borecki M., Bulkowski L., Niesler M., i inni. Opracowanie technologii produkcji żelazonośnego materiału wsadowego ze szlamów konwertorowych przez redukcję zawartych w nich tlenków żelaza, Projekt Rozwojowy PR 007 MNiSzW 2007–2010
2. Niesler M., Stecko J., Różański P., i inni. Rozwój metodyki badań i wyposażenia badawczego Zespołu Procesów Surowcowych. Praca S0 705/BS, Gliwice 2009, niepublikowana
3. Miczka M., Szulc W., Borecki M., Niesler M.: Studium wykonalności przedsięwzięcia gospodarczego „Budowa linii utylizacji szlamów konwertorowych”, Praca B0 1294, ArcelorMittal S.A. Dąbrowa Górnicza 2010,
4. Hycnar J.: Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych, Wydawnictwo Górnicze, Katowice 2006
5. Blaschke W.: Określenie wartości mułów węglowych zdeponowanych w osadnikach ziemnych, VII Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. „Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Ustronie Morskie, 2005, <http://wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/>
6. 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, s. ???
7. 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 r., s. 9-16
8. AGH Kraków, Zakłady Metalurgiczne Bytom. Sposób przygotowania mieszanki zendry i osadów szlamów poszlifierskich do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P – 327863
9. AGH Kraków, Zakłady Metalurgiczne Bytom. Sposób przygotowania mieszanki zendry niezależonej i pyłów żelazonośnych do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P-327864
10. AGH Kraków, Zakłady Metalurgiczne Bytom. Sposób przygotowania zendry do utylizacji w wielkim piecu i/lub piecach stalowniczych. Patent P-327866
11. AGH Kraków, Zakłady Metalurgiczne Bytom. Sposób przygotowania manganowego pyłu wielkopiecowego do stosowania jako komponent wsadu do wielkiego pieca. Patent Pl 184290 B1
12. EKO INVEST. Brykietowanie materiałów żelazonośnych. Informacje dotyczące przygotowania materiału, brykietowania, sezonowania oraz doboru spoiw. Firma EKO – INVEST, Bukowno 2008 r.