

Ireneusz SZYPUŁA, Bogdan ZDONEK

Instytut Metalurgii Żelaza

BADANIA PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW ZAWIERAJĄCYCH ZWIĄZKI ORGANICZNE JAKO REDUKTORÓW DO SPIEKANIA I REDUKCJI RUD ŻELAZA ORAZ ODPADÓW ŻELAZONOŚNYCH

Zbadano przydatność odpadowych tworzyw sztucznych jako części reduktora węglowego w procesie redukcji rud żelaza oraz odpadów żelazonośnych. Do badań wykorzystano tworzywo sztuczne z plastikowych butelek PET oraz z organicznych pozostałości pochodzących ze strzępienia złomu samochodowego, tzw. ASR. Wykonano charakterystyki odpadów; analizy chemiczne, fizyczne, fazowe i termiczne. Z materiałów tych wykonano partię grudek i brykietów stanowiących materiał wyjściowy do badań procesów redukcji bezpośredniej z zastosowaniem reduktora węglowego z różnym udziałem ASR oraz PET. Grudki i brykiety z udziałem ASR poddano próbie redukcyjności statycznej (do 500°C) i dynamicznej (do 950°C) w urządzeniu do badań redukcyjności. Próby redukcji grudek z udziałem PET przeprowadzono w mikrofalowym piecu obrotowym – laboratoryjnym ATON HR-lab, wykorzystującym promieniowanie mikrofalowe do nagrzewania materiału od wewnątrz. Wyniki badań próbek grudek i brykietów zawierających koncentrat magnetytowy, reduktor węglowy oraz mieszanki węgla z ASR po procesie redukcji wskazały, że dodatek do reduktora węglowego (koksiku) do 20% pozostałości ASR sprzyja procesowi redukcji rud żelaza. Nie udało się zbadać wpływu częściowego zastąpienia reduktora węglowego materiałem PET, z powodu niewystarczającej mocy mikrofalowego nagrzewania w piecu obrotowym do redukcji rudy.

Słowa kluczowe: grudka, ruda, redukcja, plastik, samochód, złom

INVESTIGATIONS ON USABILITY OF MATERIALS CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS AS A REDUCERS FOR SINTERING AND REDUCTION OF IRON ORES AND IRON-BEARING WASTE

The usability of waste plastics as a part of carbon reducer in the reduction process of iron ores and iron-bearing waste was investigated. The plastic PET bottles and organic automotive shredder residues (ASR) were used for investigations. The waste characteristics as well as chemical, physical, phase and thermal analyses were carried out. The materials were used to produce the batch of pellets and briquettes as a starting material for investigations on direct reduction processes using carbon reducer with different ASR and PET contents. The pellets and briquettes containing ASR were put to static (up to 500°C) and dynamic (up to 950°C) reduction test in the reduction test plant. The reduction tests of PET-containing pellets were carried in the laboratory microwave rotary furnace – ATON HR-lab, using the microwave radiation for heating the material from inside. The results of testing the pellets and briquettes containing magnetite concentrate, carbon reducer and mixtures of carbon and ASR after reduction revealed that the addition of up to 20% of carbon reducer (quick coke) created favourable conditions for iron ore reduction. The investigation on the impact of partial replacement of carbon reducer with PET has failed due to insufficient power of microwave heating in the rotary furnace for ore reduction.

Keywords: pellet, ore, reduction, plastic, car, scrap

1. WSTĘP

Redukcja w wysokiej temperaturze mieszaniny węgla i rudy żelaza w postaci grudkowanej stanowi bardzo skuteczny sposób otrzymywania metalicznego żelaza. W ostatnich kilkudziesięciu latach narasta w olbrzymich ilościach zużycie wyrobów z tworzyw sztucznych. Tylko część z nich zawraca się do obiegu. Głównymi składnikami odpadowych tworzyw sztucznych są węgiel i wodór. Nadają się one jako alternatywa dla węgla jako nawęglacza wsadu i reduktora oraz zastępczego, dodatkowego paliwa w procesach metalurgicznych.

2. CEL I ZAKRES BADAŃ

Celem badań była ocena przydatności odpadowych tworzyw sztucznych jako części reduktora węglowego w procesie redukcji rud żelaza oraz odpadów żelazonośnych.

Zakres badań obejmował:

- Charakterystykę odpadów;
- Zebranie partii materiału pochodzącego z różnych etapów procesu recyklingu – przerobu butelek PET;
- Zgromadzenie pozostałości ze strzępienia złomu samochodowego (ASR – Automotive Shredder Residue);

- Wykonanie analiz chemicznych, fizycznych, fazowych i termicznych;
- Określenie ilości dodatku jako reduktora;
- Wykonanie grudek i brykietów przeznaczonych do badań redukcji bezpośredniej z zastosowaniem reduktora węglowego z różnym udziałem pozostałości ze strzępienia złomu samochodowego oraz materiału PET;
- Przeprowadzenie laboratoryjnych prób redukcji i dokonanie oceny skuteczności procesu.

3. CHARAKTERYSTYKA ODPADOWYCH TWORZYW SZTUCZNYCH UŻYTYCH W BADANIACH

W badaniach użyto odpadowe tworzywo sztuczne pochodzące z plastikowych butelek PET oraz z organicznych pozostałości pochodzących ze strzępienia złomu samochodowego, tzw. ASR (Automotive Shredder Residue).

PET jest to skrót nazwy tworzywa sztucznego znanego od 1941 roku, którego pełną nazwą jest politereftalan etylenu. Politereftalan etylenu – związek wielocząsteczkowy otrzymywany w reakcji polikondensacji, poliester kwasu tereftalowego i glikolu etylenowego. Opakowania z PET mają dwie podstawowe zalety są lekkie i wygodne oraz mają niski koszt produkcji i łatwość dystrybucji. Stąd też PET-y mimo, iż nie są szkodliwe dla środowiska naturalnego, ponieważ nie emitują substancji szkodliwych, z racji wzrastającego zapotrzebowania na tego typu opakowania (co roku na wysypiska trafia miliony sztuk butelek PET), stały się najbardziej kłopotliwym odpadem XXI wieku. Dzięki jednak wysokiej przetwarzalności i właściwościom mechanicznym, PET daje się łatwo odzyskać. Przemysł przetwórczy odpadowych butelek PET w Europie wyprodukował w 2009 roku około 905 tysięcy ton płatków PET. Głównym rynkiem zbytu na płatki PET pozostaje produkcja: włókien, zużywająca 40,5% płatków PET; folii PET – 27,00%; materiałów formowanych przez wtrysk – 22%; taśm PET – 7% oraz innych wyrobów [1]. Część z nich jednak nie nadaje się jeszcze do zagospodarowania i stąd materiał PET stał się przedmiotem badań.

Tworzywa sztuczne stanowią najbardziej zróżnicowaną grupę materiałów stosowanych w budowie samochodów. Cechują się też różnym stopniem podatności na wtórne przetworzenie. W tabelicy 1 [2] zobrazowano zmiany struktury zużycia podstawowych materiałów stosowanych w budowie samochodów.

Stosowaną powszechnie w krajach UE metodą odzysku złomu żelaza z wycofanych z eksploatacji samochodów jest stosowanie strzępiarek karoserii samochodowych. Strzępiarka jest młynem przemysłowym, w którym karoseria samochodu ulega rozdrobnieniu z równoczesnym oddzieleniem frakcji lekkiej oraz częściowemu oczyszczeniu. W strzępiarce zostają rozdzielone stal i metale nieżelazne oraz tworzywa sztuczne. Podczas, gdy części metalowe powtórnie trafiają do pieców i zostaną przetopione, większość pozostałych trafi na wysypiska lub składowiska odpadów.

W Europie co roku na wysypiska trafia około 2 milionów ton odpadów – pozostałości po procesie strzępienia [3].

Tabela 1. Tendencje stosowania materiałów konstrukcyjnych w budowie samochodów [2]

Table 1. Trends in using construction materials in car-building [2]

Materiał	Lata		
	1980÷1990	1991÷2004	2005÷2015
Stal, żelazo	72,00%	62,00%	40,00%
Metale nieżelazne	4,50%	5,00%	5,50%
Tworzywa sztuczne	7,50%	17,00%	38,00%
Guma	5,50%	6,00%	6,50%
Szkło	3,50%	3,00%	2,50%
Płyny	5,00%	5,50%	6,00%
Inne (np. drewno)	2,00%	1,50%	1,50%
Wycofane z produkcji	1995÷2005	2006÷2019	2020÷2039

W tabelicy 2 przedstawiono udział masowy poszczególnych materiałów w pozostałości po procesie strzępienia.

Tabela 2. Skład pozostałości z procesu strzępienia, % wag. [3]

Table 2. Composition of shredder residue, wt % [3]

Rodzaj materiału	Udział%
Tworzywa sztuczne	16
Pianka poliuretanowa	16
Tekstylia	15
Guma	7
Szkło	7
Drewno	3
Papier	2
Stal	8
Wiązki przewodów elektrycznych	5
Metale nieżelazne	4

W październiku 2000 roku Unia Europejska przyjęła Dyrektywę (2000/53/EC) dotyczącą samochodów wycofanych z eksploatacji (SWE), która poszukuje sposobów zapobiegania powstawaniu odpadów, ograniczenia ich ilości oraz zwiększania stopnia powtórnego wykorzystania, recyklingu i regeneracji podzespołów samochodów wycofanych z eksploatacji. Dyrektywa promuje konstrukcje proekologiczne, stosowanie materiałów łatwo przetwarzalnych i doskonalenie działań w zakresie ochrony środowiska wszystkich podmiotów zaangażowanych w okresie końcowego etapu życia technicznego samochodów.

Jednym z celów tej dyrektywy jest, aby od 2006 roku minimum 85% masy samochodu było odzyskiwane, w tym maksymalnie 5% w formie odzysku energetycznego. Od 2015 na składowiska powinno kierować się nie więcej niż 5% ASR, a co najmniej 10% należy przeznaczyć do odzysku energii [4, 5].

Doskonali się również proces obróbki odpadów ASR ze strzępienia złomu samochodowego nie nadających się dotąd do recyklingu, a zwłaszcza jego lekkich frakcji, tzw. „puszek” [5], które pochodzą z odpylania podczas strzępienia złomu oraz z oddzielania materiałów żelaznych i nieżelaznych po obróbce odpadów pozostałych po strzępieniu. Powstają dwa główne strumienie takich odpadów, jeden bogaty w żelazo, a drugi w tworzywa sztuczne, stanowiące odpowiednio 3 i 1% złomowanych corocznie samochodów.

Tworzywa sztuczne, będące frakcją organiczną, można by stosować jako reduktor oraz paliwo alternatywne

w hutnictwie (wielki piec i piec łukowy), a frakcje żelaziste, jako produkt żelazonośny np. w procesie spiekania [5].

4. MATERIAŁY DO BADAŃ

Do badań jako materiał zastępujący część reduktora – pyłu kokсового, wybrano pył PET, jako beużyteczny odpad z linii przerobu odpadowych butelek PET w firmie Industrie Maurizio Peruzzo „Polowat” Sp. z o.o. z siedzibą w Bielsku Białej.

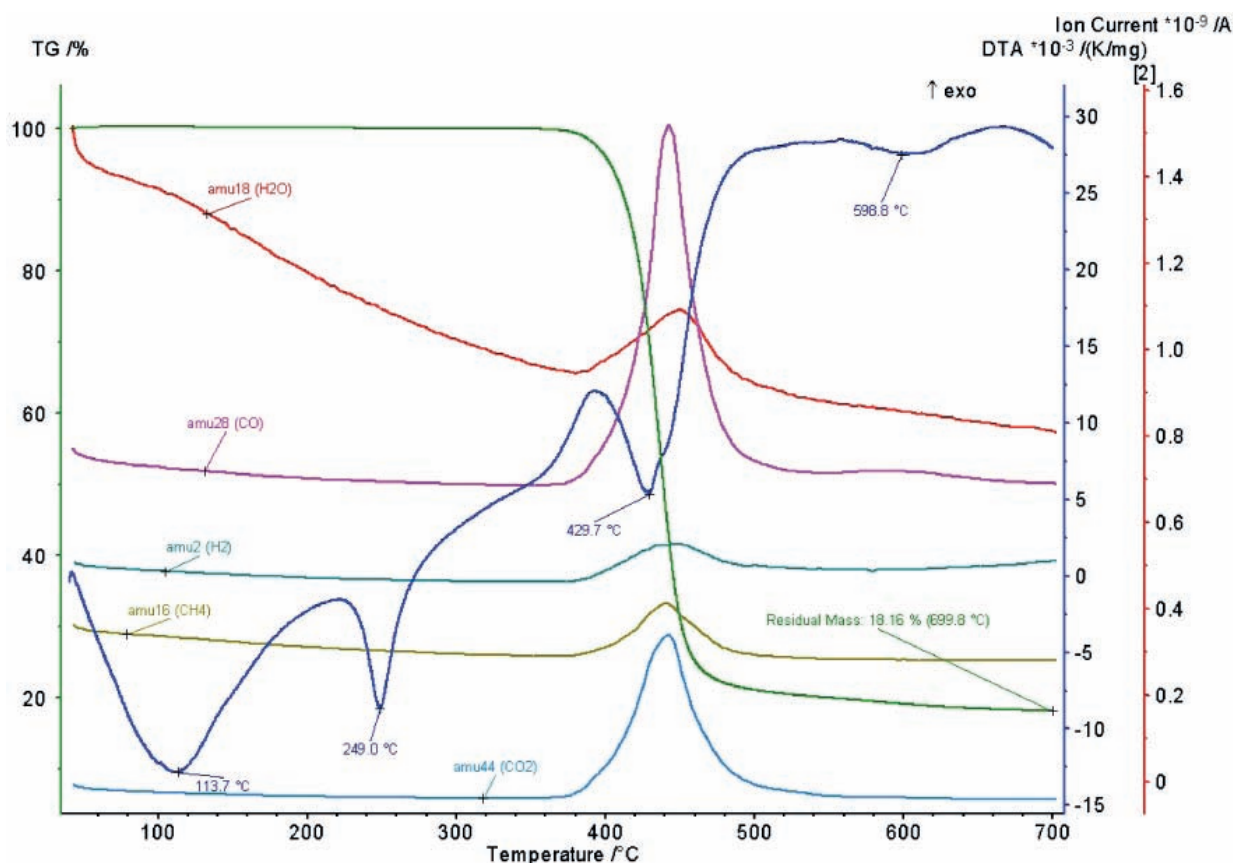
Przeprowadzono analizę termiczną materiału na analizatorze firmy NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter, metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) w atmosferze obojętnej i utleniającej. Na rysunku 1 przedstawiono rozkład termiczny PET w atmosferze obojętnej. W wyniku analizy termicznej stwierdzono, że temperatura topnienia wynosi 249°C (endotermiczny pik DTA). Pirolityczny rozkład tworzywa sztucznego zachodzi już po przekroczeniu 360°C. W temperaturze 600°C uległo ono rozkładowi w ponad 80%.

Drugi materiał do badań stanowił odpad ASR, o puszystej konsystencji (kod 19-12-09, o uziarnieniu 0 do 10 mm) uzyskany z firmy „Scrapena” S.A. w Herbach.



Rys. 2. Odpad 19-12-09 o uziarnieniu 0÷10 mm

Fig. 2. Waste 19-12-09 with grain size of 0÷10 mm



Rys. 1. Zależność zmiany masy od temperatury (TG), termiczna analiza różnicowa (DTA) i wyniki spektroskopii masowej (jony o numerze masowym 28 – CO i 44 – CO₂) dla próbki PET

Fig. 1. Relationship between change in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results (ions with mass number 28 – CO and 44 – CO₂) for PET sample

Tablica 3. Skład chemiczny użytej w badaniach pozostałości ze strzępienia złomu samochodowego (ASR)

Table 3. Chemical composition of automotive shredder residue (ASR) used in the tests

Zawartość składnika, % wag.																
C	Mn	Si	P	S	Fe ²⁺	Fe _{met}	Fe	Cu	Sn	Pb	Zn	Cl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅
5,13	0,84	-	-	0,17	17,76	0,94	23,4	0,15	0,02	1,3	1,48	0,01	25,04	4,14	1,77	0,11

W tablicy 3 zestawiono skład chemiczny ASR.

Z wykonanego dyfraktogramu rentgenowskiego próbki ASR wynika, że do głównych faz należą: składnik amorficzny, kwarc SiO_2 , wistyt FeO , magnetyt Fe_3O_4 , hematyt $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, getyt $\alpha - \text{FeO}(\text{OH})$, żelazo metaliczne $\alpha - \text{Fe}$, korund $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, kalcyt CaCO_3 i dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

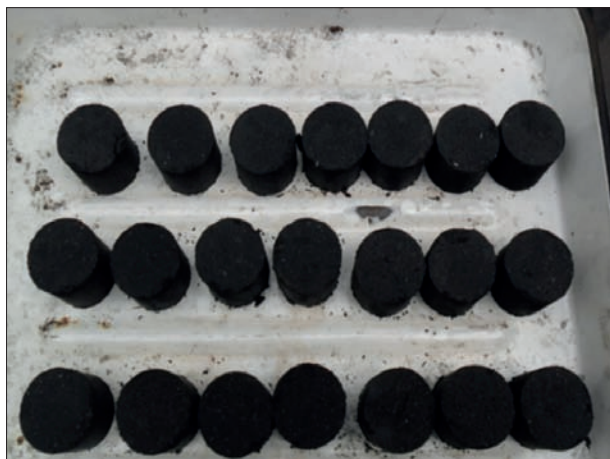
5. WYKONANIE PARTII GRUDEK I BRYKIETÓW

Podstawowym materiałem był pył koksowy o parametrach przedstawionych w tablicach 4÷6. Materiały żelazonośne stanowiły koncentrat magnetytowy „Lebiedieński”, o składzie chemicznym przedstawionym w tablicy 7. Z materiałów tych przygotowano następujące próbki do badań:

- GRUDKI A – Koncentrat Lebiedinski (79,0%) + pył koksowy (19,0%) + lepiszcze – melasa (2,0%)
- GRUDKI B – Koncentrat Lebiedinski (79,0%) + pył koksowy (11,0%) + lepiszcze – melasa (2,0%) + PET frakcja pylasta (8,0%)
- GRUDKI G1 – Koncentrat Lebiedinski (76,0%) + pył koksowy (15,2%) + ASR (3,8%) + lepiszcze – melasa (4,8%)
- GRUDKI G2 – Koncentrat Lebiedinski (76,0%) + pył koksowy (10,5%) + ASR (8,7%) + lepiszcze – melasa (4,8%)

Brykiety:

- koncentrat Lebiedinski (76,0%)
- pył koksowy (10,5%)
- ASR (8,7%)
- lepiszcze – melasa (4,8%) o kształcie pokazanym na rysunku 3.



Rys. 3. Brykiety rudy magnetytowej, reduktora – pyłu koksowego i ASR

Fig. 3. Briquettes of magnetite ore, reducer – coke dust, and ASR

Materiał ASR wykorzystany do wykonania brykietów przed zastosowaniem do mieszanki został poddany procesowi suszenia w suszarce, w temperaturze około 110°C , następnie mielenia w młynie kulowym, a końcowym etapem była separacja magnetyczna. W efekcie otrzymano w przybliżeniu równe uziarnienie, ułatwiające proces brykietowania i dające pewność jednorodności materiału.

Tablica 4. Podstawowe parametry pyłu koksowego

Table 4. Basic parameters of coke dust

Lp.	Parametr	Wartość
1	Zawartość wilgoci W_{rt} , %	0,3
2	Gęstość nasypowa, kg/m^3	837,5
3	Zawartość C, %	88,5
4	Zawartość siarki całkowitej S_{dt} , %	0,66
5	Zawartość popiołu A_d , %	10,35
6	Zawartość części lotnych V_{daf} , %	0,8

Tablica 5. Skład chemiczny popiołu pyłu koksowego

Table 5. Chemical composition of coke dust ash

Lp.	Zawartość składnika, % wag.	Wartość
1	Fe	9,1
2	SiO_2	41,92
3	CaO	6,18
4	MgO	2,72
5	Al_2O_3	25,52
6	Mn	0,21

Tablica 6. Analiza ziarnowa pyłu koksowego

Table 6. Grain analysis of coke dust

Klasa ziarnowa [mm]	Analiza ziarnowa, %					Średnia
	Numer próby					
	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	
powyżej 1	4,6	4,4	3,6	2,4	4,8	4
1÷0,5	10,2	10,4	9,1	7,3	8,7	9,1
0,50÷0,25	15,3	15,4	14,4	14,9	12,3	14,5
poniżej 0,25	69,9	69,8	72,9	75,4	74,2	72,4
średnie ziarno	0,29	0,29	0,27	0,24	0,28	0,27

Tablica 7. Skład chemiczny koncentratu magnetytowego (Lebiedinski)

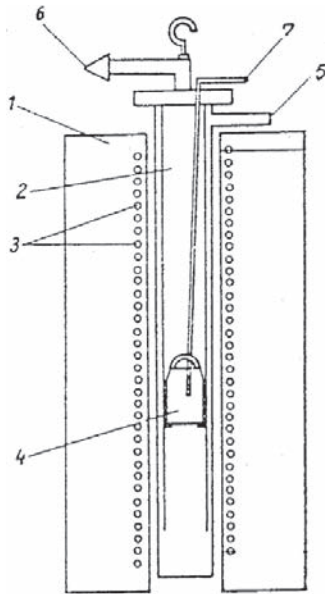
Table 7. Chemical composition of magnetite concentrate (Lebiedinski)

Lp.	Zawartość składnika, % wag.	Wartość
1	Fe	67,10
2	FeO	27,50
3	SiO_2	4,87
4	CaO	0,21
5	MgO	0,36
6	Al_2O_3	0,14
7	straty prażenia	+ 2,58
8	Mn	0,03
9	P_2O_5	0,019
10	Na_2O	0,06
11	K_2O	0,03
12	Zn	< 0,01
13	S	0,051
14	C	0,14
15	Pb	< 0,002

6. PRÓBY REDUKCJI GRUDEK I BRYKIETÓW

6.1. REDUKCJA PRÓBEK W LABORATORYJNYM PIECU ELEKTRYCZNYM OPOROWYM

Próby redukcji przeprowadzono w urządzeniu do badań redukcyjności statycznej (do temp. 500°C) i dynamicznej (do 950°C) przedstawionym schematycznie na rysunku 4.



Rys. 4. Układ pieca i retorty do redukcji. 1. Piec oporowy, 2. Retorta do redukcji, 3. Uzwojenie oporowe pieca, 4. Koszyk na próbkę spieku, 5. Wlot gazu, 6. Wylot gazu, 7. Termoelement

Fig. 4. Diagram of furnace and reduction retort: 1. Resistance furnace, 2. Reduction retort, 3. Resistance winding of furnace, 4. Basket for sinter sample, 5. Gas inlet, 6. Gas outlet, 7. Thermocouple

Próbkę materiału o masie 500 ± 1 g umieszczano w pionowej retorcie wykonanej z żaroodpornej stali o średnicy wewnętrznej 0,075 m. Retorta składa się z żaroodpornych rur, pomiędzy którymi przepływający gaz redukcyjny nagrzewa się do temperatury pomiaru tj. $950 \pm 10^\circ\text{C}$.

W środkowej rurze w strefie najwyższych temperatur znajduje się żaroodporne sito, na którym umieszczona jest próbka. Do osiągnięcia temperatury 950°C nagrzewanie próbki przebiega w atmosferze gazu obojętnego – azotu w ilości 200 l/h. Po osiągnięciu temperatury 950°C wprowadzano gaz redukcyjny – mieszaninę CO – 1200 l/h i N_2 – 1800 l/h. Był on podawany z butli poprzez układ regulacji natężenia przepływu. Retorta zawieszona była na dźwigni wagi co stwarzało możliwość pomiaru ubytku masy w sposób ciągły. Pomiar redukcji trwał do momentu kiedy ubytek masy tlenu wyniósł 65%. Po zakończeniu próby retortę wyjmowano z komory grzewczej pieca i chłodzono do temperatury otoczenia, cały czas w atmosferze gazu obojętnego – azotu, w ilości 200 l/h.

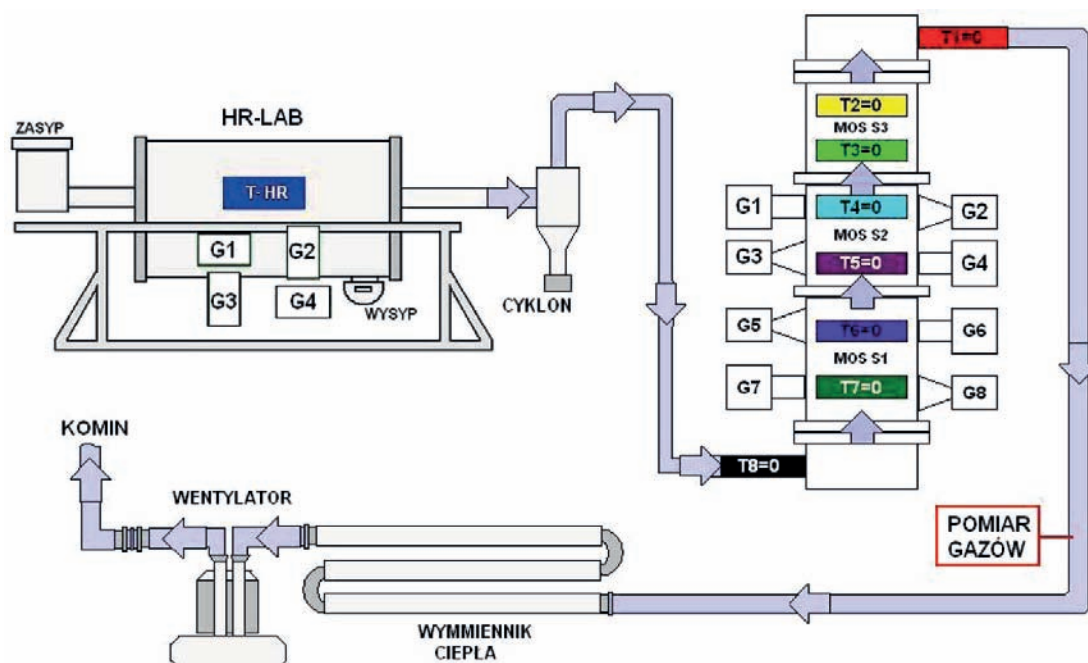
Podstawowe parametry próby redukcyjności statycznej to:

- czas trwania próby – 1 godzina,
- masa próbki – 500 ± 1 g,
- temperatura próby – $500 \pm 10^\circ\text{C}$,
- ilość gazu redukcyjnego: CO – 245 l/h; CO_2 – 195 l/h; N_2 – 720 l/h.

Zredukowane próbki po wyjęciu z koszyka retorty ważono.

6.2. REDUKCJA GRUDEK W LABORATORYJNYM PIECU MIKROFALOWYM

Próby redukcji grudek (GRUDKI A, GRUDKI B) wykonano w firmie ATON-HT S.A., która zajmuje się dostarczaniem zaawansowanych technologicznie urządzeń i kompleksowych rozwiązań w zakresie unieszkodliwiania odpadów niebezpiecznych.



Rys. 5. Schemat stanowiska do przeprowadzenia prób

Fig. 5. Diagram of the testing stand

Próby przeprowadzono w urządzeniu laboratoryjnym ATON HR-lab, który posiada 4 generatory mikrofalowe o maksymalnej mocy 3 kW każdy. Temperatura gazów wewnątrz reaktora rejestrowana była za pomocą termoelementu typu N.

Do ceramicznej komory partiami wprowadzano grudki. Pozioma komora reaktora w kształcie walca obracała się. Wysyp pozostałości podprocesowych był realizowany poprzez przesypywanie nadmiaru materiału. Komora wraz z wsadem ogrzewana była poprzez skondensowane pole mikrofalowe w zakresie 600÷850°C. W czasie procesu powstawały gazy pizolityczne, które przechodziły przez cyklon ze stali nierdzewnej, umieszczony na wylocie reaktora HR-lab, w którym następowało ich wstępne oczyszczenie. Tak przygotowane gazy wylotowe były kierowane do reaktora ATON MOS 20. W przypadku grudek A temperaturę w reaktorze ATON HR-lab zmieniano w zakresie 650÷820°C. W przypadku grudek B temperaturę w reaktorze utrzymywano powyżej 840°C. Schemat stanowiska do przeprowadzenia prób przedstawiono na rysunku 5.

7. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

W tabelicy 8 zestawiono względny i bezwzględny ubytek mas z redukcji dynamicznej i statycznej próbek badanych materiałów.

Z tabelicy wynika, że najlepszym wynikiem redukcji w zakresie do 950°C odznaczają się grudki 1 zawierające 3,8% ASR (co stanowi 20% całkowitej masy reduktora) oraz że, w miarę wzrostu zawartości ASR ta redukcja spada i to znacznie poniżej redukcji grudek bez dodatku ASR.

Przy redukcji grudek do 500°C najmniejszym ubytkiem masy charakteryzują się grudki bez dodatku ASR, natomiast dla grudek z dodatkiem ASR nie ma prawie różnicy w ubytku masy, czyli do tej temperatury nie zachodzą procesy redukcji chemicznej.

Brykiety z 8,7% masy ASR odznaczają się dużo większym ubytkiem masy w temperaturze do 500°C niż grudki z ASR.

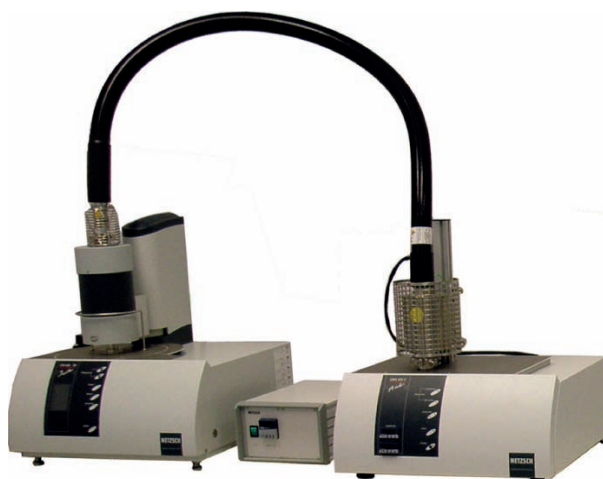
7.1. ANALIZA DERYWATOGRAFICZNA PRÓBEK DO BADAŃ

Celem analizy termicznej próbek materiału z grudek G1 i G2 była obserwacja zjawisk podczas ich rozkładu termicznego w atmosferze obojętnej (argon) i utleniania w mieszaninie azotu i tlenu o składzie odpowiadającym powietrzu. W wyniku analizy termicznej uzyskano sygnały zmian masy TG, DTA oraz wydzielanie się gazów. Na podstawie tych danych określano między

innymi zakresy rozkładu termicznego badanego materiału oraz zakres temperatur, w którym zachodziło utlenianie.

Badania przeprowadzono na 2 rodzajach materiału:
1. G1 – Grudki G1 z zawartością 3,8% ASR,
2. G2 – Grudki G2 z zawartością 8,7% ASR,

Analizę termiczną TG/DTA przeprowadzono na stanowisku, w którego skład wchodzi analizator termiczny firmy NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter i sprzężony z nim kwadropolowy spektrometr masowy NETZSCH QMS 403 Aëolos – rys. 6.



Rys. 6. Analizator NETZSCH STA 449 Jupiter F1 wraz analizatorem QMS Aëolos

Fig. 6. NETZSCH 449 Jupiter F1 analyser with QMS Aëolos analyser

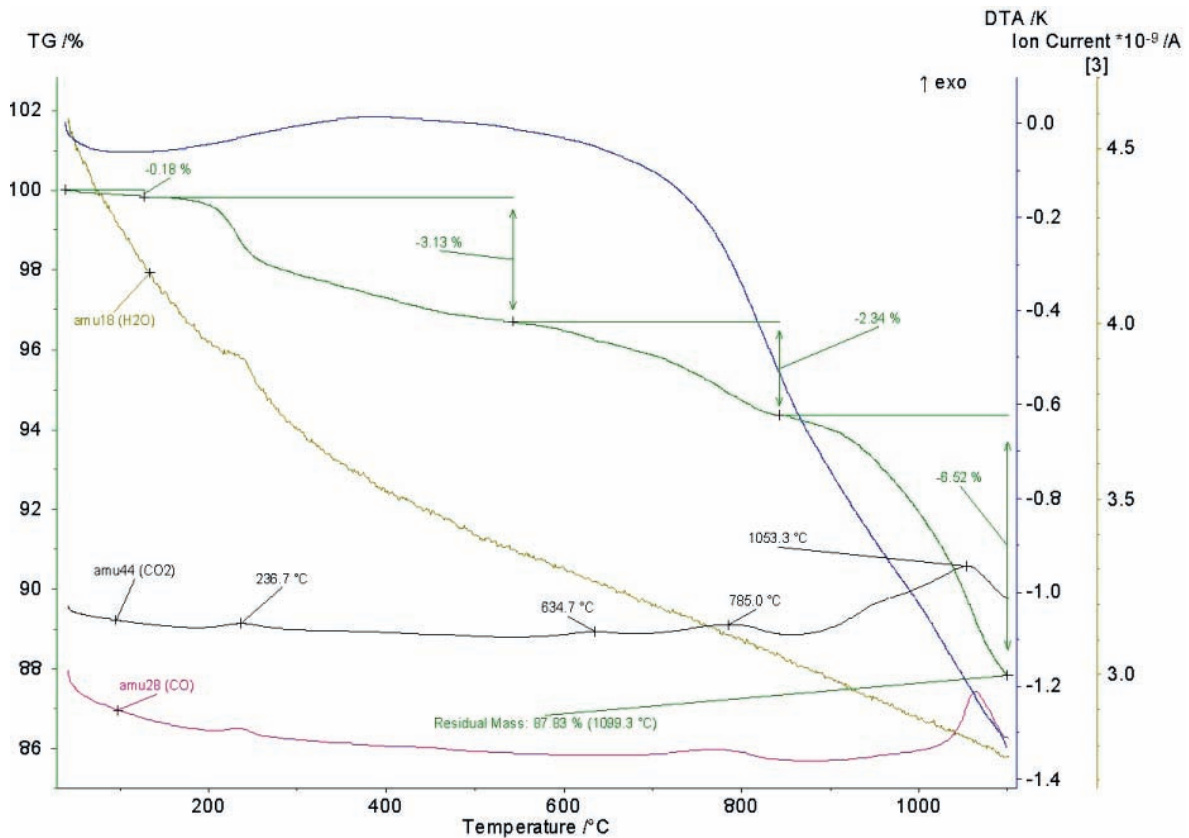
Analizator umożliwia obserwację badanej próbki w zakresie temperatur od 25 do 1650°C w atmosferze różnych gazów, włącznie z agresywnymi. System analizatora jest próznicowy, umożliwia realizację pomiarów w czystej atmosferze gazu obojętnej, atmosfery utleniającej lub redukcyjnej.

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki analizy termicznej (krzywe TG i DTA) wraz z wynikami spektroskopii masowej próbki G1. Wyniki analizy termicznej tej próbki w atmosferze utleniającej zaprezentowano na rysunku 8.

Z analizy krzywych DTA i TG badanych grudek wynika, że stopień redukcji (ubytek masy) jest większy w grudkach z małą zawartością ASR (Grudki 1). Badania redukcji statycznej i dynamicznej grudek wykazały większy ubytek masy zarówno do 500 jak i do 900°C w grudkach 1. Badania te wykazują, że grudki z mniejszą zawartością ASR (3,8%) odznaczają się większą redukcją.

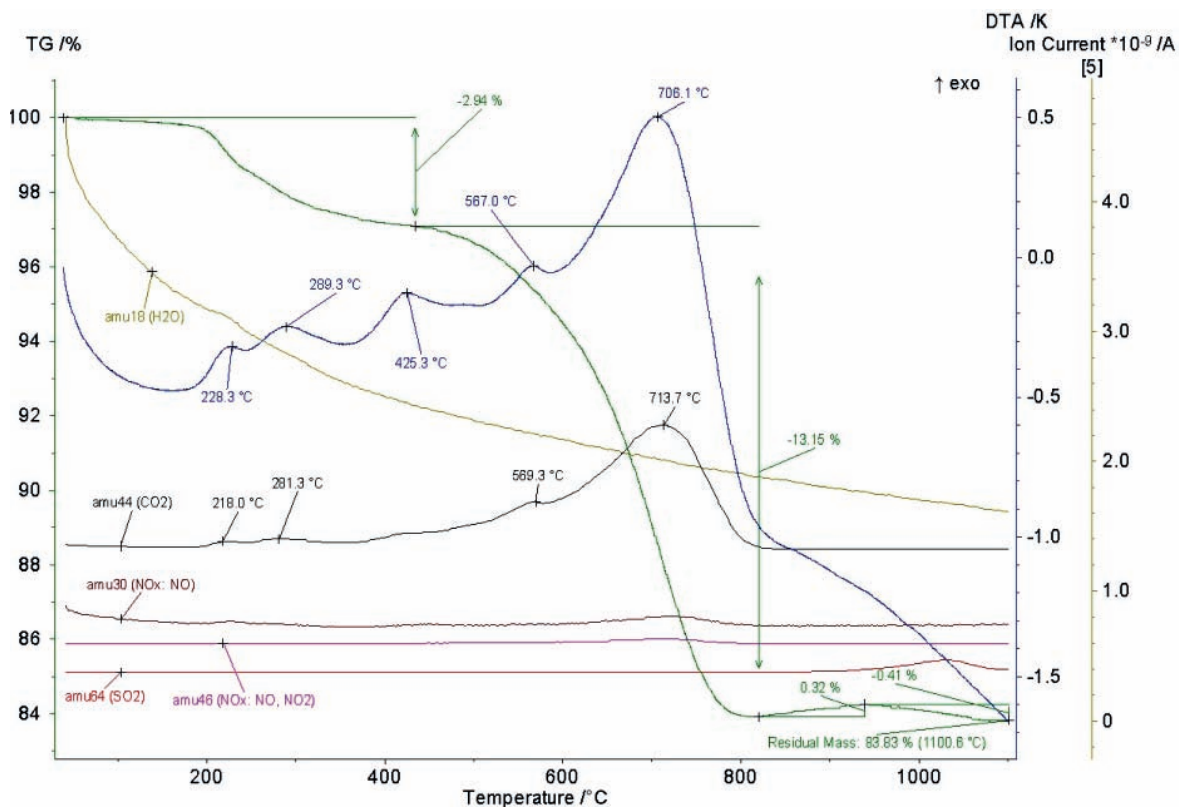
Tablica 8. Względny i bezwzględny ubytek masy próbki z redukcji dynamicznej i statycznej
Table 8. Relative and absolute loss of weight in dynamic and static reduction test sample

Lp.	Materiał	Udział ASR % wag.	Ubytek masy			
			Redukcyjność statyczna 500°C		Redukcyjność dynamiczna 950°C	
			g	%	g	%
1.	Grudki A	0	30,6	6,12	133,6	26,72
2.	Grudki 1(G1)	3,8	16,8	3,36	142,7	28,54
3.	Grudki 2 (G2)	8,7	17,8	3,56	98	19,6
4.	Brykiety	8,7	21,8	4,36	n.o	n.o



Rys. 7. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki G1 (atmosfera obojętna)

Fig. 7. Relationship between changes in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results for sample G1 (inert atmosphere)



Rys. 8. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki G1 (atmosfera utleniająca)

Fig. 8. Relationship between changes in mass and temperature (TG), differential thermal analysis (DTA) and mass spectroscopy results for sample G1 (oxidising atmosphere)

7.2. ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO PRÓBEK

W tabelicy 9 zestawiono składy chemiczne badanych grudek i brykietów po próbach redukcyjności statycznej (RS) i dynamicznej (RD), w tabelicy 10 natomiast zmiany zawartości pierwiastków biorących udział w badaniach redukcyjności statycznej (do 500°C) i dynamicznej (do 900°C).

Z tych dwóch tablic wynika, że grudki (1) z udziałem ASR wynoszącym 3,8% odznaczają się najlepszymi wynikami charakteryzującymi przebieg redukcji, a mianowicie największym przyrostem żelaza dwuwartościowego, w wyniku redukcji dynamicznej, do temperatury 900°C, jak również największym udziałem żelaza dwuwartościowego po redukcji dynamicznej. Grudki (2) z większym udziałem ASR (8,7%) odznaczają się gorszymi wynikami niż grudki, czy brykiety bez ASR.

7.3. ANALIZA FAZOWA PRÓBEK PO REDUKCJI

Badania wykonano z wykorzystaniem: dyfraktometru rentgenowskiego Empyrean, stosując promieniowanie kobaltu w konfiguracji z detektorem Pixcel. Z analizy dyfraktogramów wynika, że już przy temperaturze do 500°C (próby redukcyjności statycznej) pojawiają się fazy świadczące o przebiegu procesu spiekania. Są to: faza główna – magnetyt Fe_3O_4 oraz wistyt FeO , kwarc SiO_2 i żelazo $\alpha - Fe$, a także w niewielkich ilościach fazy przejściowe: Fe_2SiO_4 , $(Mg,Fe)_2SiO_4$ i $Ca_2Mg_{0,7}Fe_{0,6}Si_{1,17}$. W miarę wzrostu temperatury do 900°C (po próbie redukcyjności dynamicznej) redukcja Fe_2O_3 węglem zawartym w koksie i ASR przebiega dalej, ale fazą główną staje się żelazo $\alpha - Fe$, przy czym w grudkach i brykietach z udziałem ASR występują w niewielkich ilościach fazy z udziałem składników zawartych w ASR (Fe_2SiO_4 , $CaFeSi_2O_6$, $Ca_2Mg_{0,7}Fe_{0,6}Si_{1,17}$, $MgSiO_3$, $CaSiO_3$)

Wyniki badań dylatometrycznych, dyfraktometrycznych i chemicznych próbek zawierających koncentrat magnetytowy i reduktor węglowy oraz mieszanki węgla z ASR z udziałem odpowiednio 20 i 40%, poddanych badaniom redukcyjności statycznej do temperatury 500°C i redukcyjności dynamicznej – do 900°C wskazują na to, że wprowadzenie do redukcji rud żelaza, w charakterze reduktora – ASR, w ilości do 20% masy reduktora węglowego (koksiku) jest korzystne. Ubytki mas próbek są bowiem największe w przypadku grudek bez udziału ASR i z udziałem ASR, wynoszącym 3,8% masy grudki, co stanowi 20% masy całkowitej reduktora węglowego.

7.4. OCENA SKUTECZNOŚCI REDUKCJI GRUDEK W REAKTORZE MIKROFALOWYM

Przeprowadzone próby redukcji grudek samoredukcyjnych z reduktorem węglowym (A) oraz mieszanym z węglem i tworzywem sztucznym PET wykazały bardzo niski jej stopień, czego główną przyczyną była zbyt niska temperatura reakcji redukcji (za mała moc reaktora mikrofalowego). Reakcja redukcji rozpoczynała się wprawdzie w temperaturze większej niż 800°C, ale przebiegała bardzo wolno. Dlatego też w tych warunkach nie można porównywać skuteczności pomiędzy grudkami A i B. Można jedynie wysnuć wniosek, że podwyższenie temperatury redukcji powyżej 900°C i wydłużenie czasu reakcji poprzez zmniejszenie prędkości przepływu gazów w komorze roboczej reaktora zintensyfikuje proces.

8. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych badań, których jednym z celów była ocena przydatności odpadów ze strzępionego złomu samochodowego (ASR), jako części węglowego reduktora w aglomeratach do procesu spiekania

Tablica 9. Skład chemiczny badanych grudek i brykietów po próbach redukcyjności

Table 9. Chemical composition of examined pellets and briquettes after reduction tests

Materiał	Udział, % wag.		Skład chemiczny, % wag.											
	ASR	Węgiel (pył koksowy) koksowy)	C		CaO		Fe _C		Fe _{II}		MgO		SiO ₂	
			RS	RD	RS	RD	RS	RD	RS	RD	RS	RD	RS	RD
Grudki A	0	19	16,8	13,1	0,48	0,60	54,39	69,49	19,73	68,51	0,39	0,50	4,32	5,65
Grudki G1 Gr	3,8	15,2	14,6	11,4	1,22	1,41	55,12	75,06	20,24	74,29	0,52	0,69	5,42	6,88
Grudki G2	8,7	10,5	10,7	6,1	1,04	1,46	56,59	68,61	21,68	67,50	0,56	0,69	5,84	7,22
BRYKIET	8,7	10,5	10,7	n.b.	1,23	n.b.	55,71	n.b.	21,39	n.b.	0,56	n.b.	5,91	n.b.

Uwagi: n.b. – nie badano; Fe_C – zawartość żelaza całkowitego

Tablica 10. Zmiany zawartości C, Fe_C i Fe_{II} po redukcji statycznej i dynamicznej

Table 10. Changes in C, Fe_C and Fe_{II} contents after static and dynamic reduction

Lp.	Materiał	Względny ubytek węgla %		Przyrost RD, %		Udział Fe _{II} / Fe _C	
		Po redukcji statycznej RS	Po redukcji dynamicznej RD	Fe _C	Fe _{II}	Po RS	Po RD
1	Grudki A	11,6	31,0	15,1	48,8	36,3	98,6
2	Grudki 1 (G1)	4,0	25,0	19,9	54,05	36,7	99,0
3	Grudki 2 (G2)	0	42,0	12,0	45,8	38,3	98,4
4	Brykiet	0	n. b.	n. o.	n. o.	38,4	n. o.

i redukcji rud żelaza stwierdzono, że korzystne jest wprowadzenie do reduktora węglowego, jakim jest koksik w procesie spiekania, ASR do 20% jego masy. Proces spiekania materiału bez ASR i z udziałem ASR, stanowiącym 20% masy reduktora (3,8% całkowitej masy grudki) przebiegał podobnie, a nawet korzystniej w przypadku grudek z zawartością ASR.

Przeprowadzona próba wykorzystania techniki mikrofalowej do procesu redukcji rud żelaza i odpadów żelazonośnych w urządzeniu laboratoryjnym ATON HR-lab posiadającym 4 generatory mikrofalowe o maksymalnej mocy 3 kW każdy nie przyniosła spodziewanych rezultatów.

Uzyskana w reaktorze mikrofalowym maksymalna temperatura 870°C była zbyt niska do skutecznego przebiegu reakcji redukcji. Redukcja rozpoczynała się wprawdzie już powyżej 800°C, ale przebiegała bardzo wolno z niewielkim skutkiem. W tych warunkach niemożliwe było porównanie skuteczności redukcji grudek A i B. Stąd też należałoby prowadzić dalsze próby w reaktorze mikrofalowym, w którym można by uzyskać temperatury większe niż 900°C. Typowany zakres to 1000÷1200°C. Z informacji literaturowych wynika, że w tym zakresie temperatury reakcja przebiega intensywnie i skutecznie.

LITERATURA

1. WWW.polowat.pl
2. Osiński J., Żach P.: „Wybrane zagadnienia recyklingu Samochodów”, Wydawnictwa Łączności I Komunikacji, Warszawa 2009, s. 131
3. <http://www.toyota-europe.com>
4. Dankwah J.R., Koshy P., Saha-Chaudhury N.M., Okane P., Skidmore C., Knights D., Sahajwalla V.: Reduction of FeO in EAF Steelmaking Slag by Metallurgical Coke and Waste Plastics Blends; *ISIJ International*, 51, 2011, 3, s.498-507
5. Bodenan F., Menad N., Wavrer P., Guignot S., Quatravaux T., Russo P.: Recycling of automotive shredder residues (ASR) in iron – and steelmaking furnaces; *Ironmaking and Steelmaking*, 39, 2012, 7, s. 493-497