

DOI: 10.32730/imz.0137-9941.18.3.2

WPŁYW WYKORZYSTANIA RUD ŻELAZA O PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI CHLORU NA PROCES SPIEKANIA

W artykule przedstawiono ocenę możliwości wykorzystania rud żelaza o podwyższonej zawartości chloru w procesie spiekania. Przeprowadzono laboratoryjne próby spiekania ze zwiększonym udziałem rudy żelaza o podwyższonej zawartości chloru. Stwierdzono, że wzrost udziału rudy o zwiększonej zawartości chloru powoduje obniżenie przewodności mieszanki, a przez to obniżenie wydajności procesu spiekania i zwiększenie zużycia paliwa. Znacząco wzrosły zawartości chloru oraz tlenków metali alkalicznych.

Słowa kluczowe: spiekanie rud żelaza, chlor, emisja pyłowo-gazowa, przewodność wsadu

INFLUENCE OF THE USE OF IRON ORES WITH AN INCREASED CONTENT OF CHLORINE ON THE SINTERING PROCESS

This article presents the assessment of the possibility to use iron ores with an increased content of chlorine for the sintering process. Laboratory sintering tests were carried out with an increased proportion of iron ore with an increased chlorine content. It was found that with the increase in the proportion of ore with an increased content of chlorine the permeability of the sintering mixture decreases and thus the productivity of the sintering process decreases, and fuel consumption increases. The content of chlorine and alkali metal oxides in the dust collected on the casing increased significantly.

Keywords: sintering of iron ores, chlorine, dust and gas emission, permeability

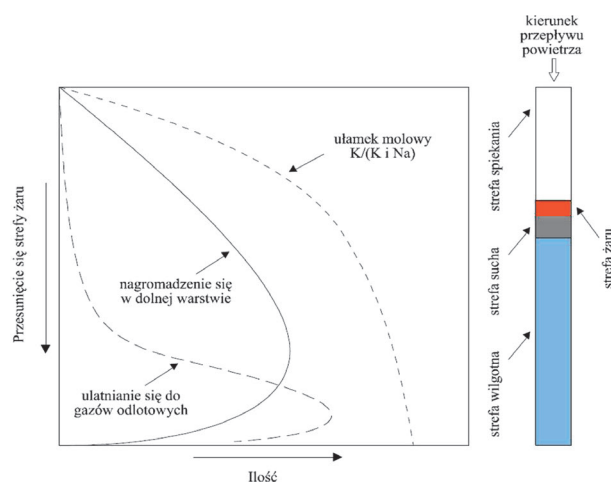
1. WPROWADZENIE

Wydział spiekalni oraz wielkich pieców jest największym źródłem zanieczyszczeń w hutnictwie żelaza. W związku z tym podejmowane są działania do identyfikacji źródeł emisji i sposobów ich ograniczenia. Emisje ogranicza się poprzez stosowanie coraz nowocześniejszych filtrów o coraz wyższej skuteczności, ale również przez odpowiedni dobór wsadu, aby ograniczyć źródła emisji pyłowo-gazowej oraz zużycie urządzeń hutniczych. Jednym z takich związków mających negatywny wpływ na pracę urządzeń oraz wielkość emisji są związki chloru. Można temu zapobiegać, monitorując stężenia chloru w materiałach wsadowych i, jeśli to możliwe, unikając jego wysokiego stężenia we wsadzie. Powstające w procesie spiekania związki chloru mogą być źródłem powstawania dioksyn, jak również mogą być czynnikiem obniżającym sprawność elektrofiltrów. Niezależnie od powyższego chlor w postaci chlorków wpływa negatywnie na właściwości fizyko-chemiczne spieku, głównie na ścieralność oraz na redukccyjność.

2. ZNACZENIE CHLORU W PROCESACH SUROWCOWYCH

Z chlorków i siarczków zawartych w komponentach mieszanki spiekalniczej podczas jej spiekania tworzą

się lotne związki metali alkalicznych, które składają się głównie z NaCl oraz KCl. Powstają one w wyniku reakcji chlorowania zachodzących między związkami metali alkalicznych a chlorkami zawartymi w surowcach. Reakcja ta zachodzi w wysokotemperaturowej

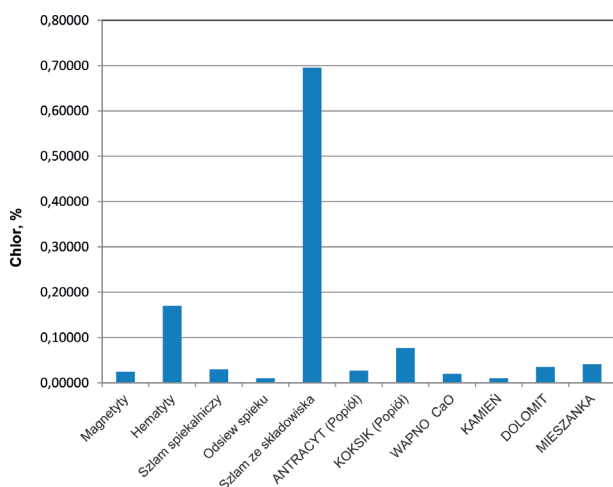


Rys. 1. Schemat dotyczący zachowania się lotnych związków chloru związanych z metalami alkalicznymi w procesie spiekania (KCl, NaCl) [1]

Fig. 1. Diagram relating to the behaviour of volatile chlorine compounds associated with alkali metal in the sintering process (KCl, NaCl) [1]

strefie żaru. Przykład zachowania się lotnych związków chloru z metalami alkalicznymi w procesie spiekania zaprezentowano na rys. 1. Ilość utworzonych związków alkalicznych zależy od ilości chloru zawartego w materiałach wejściowych.

Na rysunku 2 przedstawiono zawartość chloru w różnych materiałach surowcowych. Największe stężenie chloru zawierają materiały odpadowe np. szlasy z produkcji spieku i surówki wielkopiecowej. Materiał ten jest dodawany do mieszanki spiekalniczej w niewielkich udziałach (do 3% w mieszance), więc nie ma decydującego wpływu na zawartość chloru w mieszance. Znaczny wpływ na zawartość chloru w mieszance mają komponenty rudne jak hematyty i magnetyty, których udział w mieszance spiekalniczej jest zwykle na poziomie ok. 80%. W mieszankach spiekalniczych stosowanych w krajowych spiekalniach jest średnio około 0,04% chloru (Rys. 2).



Rys. 2. Średnie stężenie chloru w różnych rodzajach materiałów wsadowych w spiekalni

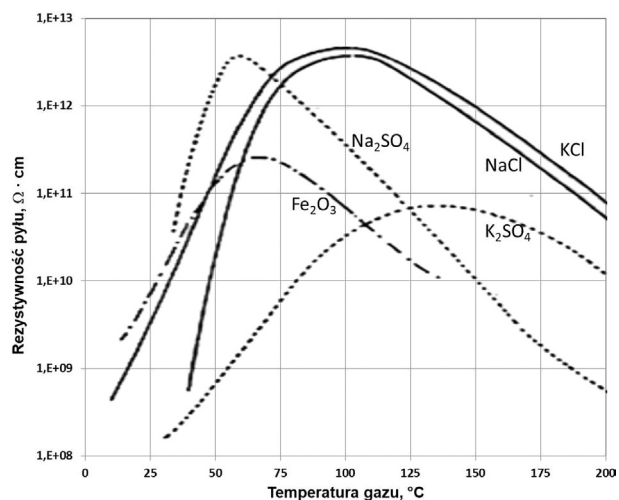
Fig. 2. Average concentration of chlorine in various types of charges materials at a sinter plant

Powstające w procesie spiekania związki chloru mają negatywny wpływ na:

- urządzenia w spiekalni i w wydziale wielkich pieców. Korozyjne oddziaływanie na osprzęt oraz wyłożenie ogniotrwałe
- własności emitowanych spalin. Lotne związki chloru i obecne w mieszance spiekalniczej substancje organiczne mogą być źródłem powstawania dioksyn [3, 4]
- pracę urządzeń odpylających. Łączenie się chloru z metalami ziem alkalicznych pogarsza sprawność elektrofiltrów
- przebieg redukcji spieku w wielkim piecu.

Chlorki alkaliczne charakteryzują się dużą rezystywnością (pomiędzy 10^{12} – 10^{13} Ω ·cm), w związku z tym tworzą warstwę izolującą na elektrodach i z tego powodu obniżają sprawność elektrofiltrów (Rys. 3). Chlorki metali alkalicznych mogą być wychwytywane jedynie przy średniej sprawności wynoszącej około 60%. Obecność tego drobnego pyłu oznacza, że nawet dobrze zaprojektowane i pracujące tradycyjne filtry elektrostatyczne nie mogą w normalnych warunkach obniżyć stężenia emitowanego pyłu poniżej 100 – 150 mg/m^3 [1, 5].

W procesie wielkopiecowym wsad zawiera pewną ilość związków chloru, głównie w postaci chlorków metali alkalicznych. Głównym źródłem chloru w wielkim piecu jest koks wielkopiecowy ($0,19$ – $0,3\%$ chlorków),



Rys. 3. Rezystywność pyłu tlenku żelaza, chlorków metali alkalicznych i siarczanów [5]

Fig. 3. Resistivity of iron oxide dust, alkali metal chlorides and sulphates [5]

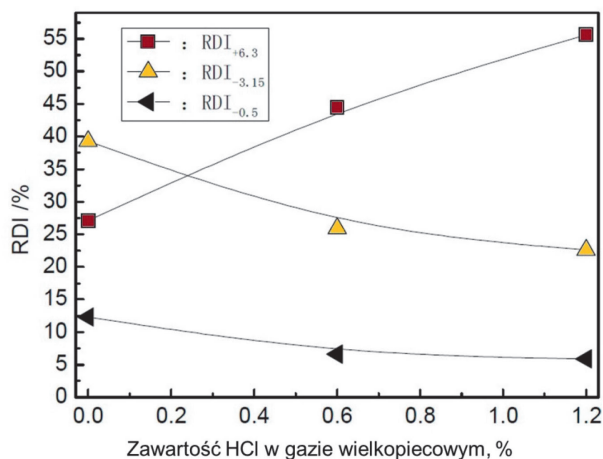
wdmuchiwany pył węglowy (do 0,2% chlorków) oraz spiek zawierający ok. 0,18% chlorków [6]. Nawet przy niskiej zawartości chlorków we wsadzie wielkopiecowym całkowita ilość chlorków wprowadzana do wielkiego pieca może być znaczna. Według badań własnych w wielkim piecu mogą powstawać lotne związki chloru np. chlorowódz [7]. Chlorowódz jest gazem trwałym i podgrzany powyżej 1000°C nie ulega dysocjacji na składniki elementarne, a w temperaturze około 2200°C dysocjuje zaledwie w ilości ok. 1,3%. W wielkim piecu chlorowódz może się tworzyć w wyniku pirohydrolyzy chlorków metali np. NaCl. Proces ten jest silnie endotermiczny, przebiega w najgorętszych strefach wielkiego pieca, czyli w garze. Gaz ten ma więc warunki do wnikania w tym obszarze w wyłożenie ogniotrwałe wielkiego pieca.

Potwierdzają to badania próbek węglowego wyłożenia ogniotrwałego, gdzie stwierdzono występowanie chlorków [7]. W literaturze opisującej wpływ szkodliwych związków na wyłożenie ogniotrwałe stwierdzono jednoznaczny wpływ tlenków K_2O , Na_2O oraz cyjanoków, węglanów i krzemianów, a pomijano wpływ chlorków. Związki chloru identyfikowano głównie z perspektywy niszczenia rurociągów, bowiem przechodząc przez rurociągi, powodują ich korozję.

Określono także zachowanie chloru i zasad w wielkim piecu oraz ich wpływ na właściwości spieku podczas redukcji [8]. Badania przeprowadzono w laboratorium oraz w wielkim piecu nr 5 eksploatowanym przez Roheisengesellschaft Saar (ROGESA) w Dillinger (Niemcy).

Oznaczenia właściwości redukcyjnych spieku prowadzonych w temperaturze do 1100°C wykazały, że obecność alkaliów sprzyja redukcji hematytu do magnetytu, ze względu na katalityczne działanie alkaliów. Jednak obecność związków chloru jest niekorzystna, bowiem osadzając się na powierzchni spieku, hamują jego redukcję. Obecność alkaliów prowadzi do zwiększenia naprężeń spieku, ze względu na wzrost redukcji hematytu do magnetytu, co powoduje pęknięcia, które zwiększają ścieranie. Hamując reakcję redukcji, związki chloru prowadzą do pogorszenia ścieralności spieku aż do temperatury około 700°C . Potwierdzają to również inne badania nad wpływem HCl na właściwości re-

dukcyjne spieku [9]. Na rys. 4 pokazano wpływ zawartości HCl w gazie wielkopiecowym na wskaźniki RDI. Wartość $RDI_{+6,3}$ wzrosła, a wartości $RDI_{-3,15}$ i $RDI_{0,5}$ uległy zmniejszeniu, gdy zawartość HCl w gazie wielkopiecowym podniosła się, co wskazuje, że poprawił się wskaźnik degradacji spieku w niskich temperaturach. Mikropory i pęknięcia spieku zostały zablokowane przez gazowy HCl przywarty na powierzchniach spiekanych, ponieważ wchłanianie HCl jest silniejsza niż CO [9]. W związku z tym szybkość reakcji redukcji tlenku żelaza w spieku zostaje obniżona.



Rys. 4. Wpływ zawartości HCl w gazie wielkopiecowym na wskaźniki RDI [9]

Fig. 4. Effect of HCl content in blast furnace gas on RDI index [9]

3. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE KOMPONENTÓW RUDNYCH ZASTOSOWANYCH W BADANIACH

Materiałem do badań były rudy hematytowe (aglorudy):

- Agloruda Krivbas 59
- Agloruda Krivbas 61
- Agloruda Zaporozże

oraz dwa rodzaje rud magnetytowych:

- Koncentrat Krzywy Róg

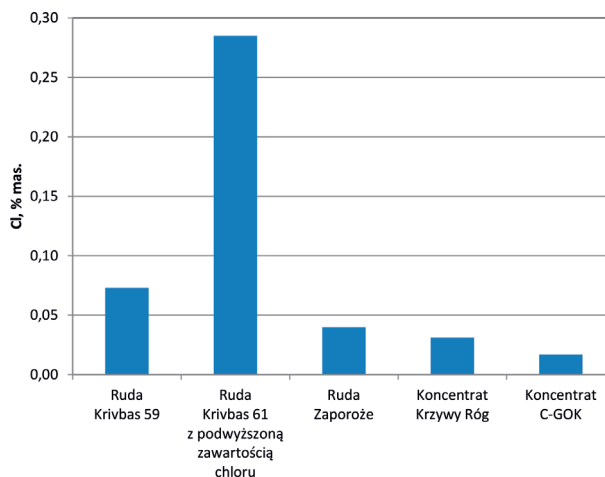
– Koncentrat C-GOK.

Zakres badań obejmował analizę składu chemicznego oraz analizę termiczną.

ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO KOMPONENTÓW RUDNYCH

Wyniki w postaci tlenków to wynik przeliczeń zawartości pierwiastków na ich tlenki. Wynik analizy chemicznej przedstawiono w tabeli 1, a graficznie zawartości chloru w tych rudach na rys. 5.

Z uzyskanej analizy składu chemicznego rud wynika (Tab. 1), że ruda Krivbas 61 z podwyższoną zawartością chloru zawiera ok. 0,28% Cl, przy stosunkowo wysokiej zawartości Fe, charakterystycznej dla hematytów. Ruda Krivbas o zawartości 60,55% Fe zawiera ok. 3,8 razy mniej chloru, a Zaporozże już 7 razy mniej w porównaniu do Krivbas 61 (Rys. 5). W przypadku koncentratów magnetytowych udział chloru jest jeszcze niższy i kształtuje się na poziomie ok. 0,03% (koncentrat Krzywy Róg) i 0,017% Cl (koncentrat C-GOK). Również podwyższone są zawartości tlenków metali alkalicznych w przypadku rudy Krivbas 61 na tle pozostałych rud hematytowych, jak i koncentratów magnetytowych.



Rys. 5. Zawartość chloru w komponentach rudnych

Fig. 5. Chlorine content in ore components

Tabela 1. Wyniki oznaczenia składu chemicznego komponentów rudnych, % mas.

Table 1. Chemical composition of ore components, wt %

Parametr	Komponenty				
	Ruda Krivbas 59, % mas.	Ruda Krivbas 61 z podwyższoną zawartością chloru, % mas.	Ruda Zaporozże, % mas.	Koncentrat Krzywy Róg, % mas.	Koncentrat C-GOK, % mas.
Fe całkowite	60,55	62,03	59,68	65,88	68,40
FeO	0,89	0,86	2,01	28,82	29,83
SiO ₂	9,77	8,13	10,71	7,26	4,72
CaO	0,120	0,099	0,460	0,150	0,100
Al ₂ O ₃	1,46	1,64	1,58	0,17	0,21
MgO	0,083	0,205	0,410	0,410	0,160
S	0,015	0,018	0,013	0,12	0,22
K ₂ O	0,033	0,195	0,051	0,028	0,032
Na ₂ O	0,063	0,230	0,041	0,046	0,036
Cl	0,073	0,285	0,040	0,031	0,017
Części lotne	1,19	1,30	1,47	+2,35	+2,61

BADANIA ZJAWISK PODCZAS OGRZEWANIA PRÓBEK KOMPONENTÓW RUDNYCH W ANALIZATORZE TERMICZNYM

Analizę termiczną wykonano metodą TG/DTA, tj. dokonywano jednoczesnego pomiaru w zakresie zmian masy próbki (TG), efektów cieplnych związanych z reakcjami chemicznymi i przemianami fazowymi (DTA) oraz wydzielanych gazów przy użyciu kwadrupolowego spektrometru masowego (QMS). Na podstawie otrzymanych danych określano zakresy temperatur występowania zjawisk, a także powiązanych z nimi efektów cieplnych (pobór lub oddawanie ciepła). Identyfikację reakcji ułatwiała analiza wydzielanych gazów. Oznaczenia wykonano na analizatorze termicznym STA 449 F3 Jupiter sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowym 403 Aëolos firmy NETZSCH. Badania przeprowadzono na rudach hematytowych oraz magnetytowych i zwrócono uwagę na możliwe procesy:

- usuwania wilgoci – dehydratacji
- rozkładu np. węglanów (np. $MgCO_3$, $CaCO_3$)
- reakcji utleniania i redukcji
- stopienia próbki
- wydzielania się gazów.

Eksperymenty na analizatorze termicznym prowadzono głównie celem ujawnienia ewentualnego wydzielania się chloru lub związków chloru z rud aż do temperatury ich stopienia. Eksperymenty na analizatorze termicznym prowadzono w atmosferze obojętnej. Ponieważ magnetyty charakteryzowały się wyższą temperaturą topienia, ich próbki nagrzewano powyżej

1500°C. Jony chloru, zgodnie z bazą NIST, zidentyfikowano wg najbardziej znaczących prądów jonowych, tj. 70, 35 72 i 37 dla chloru zgodnie z przedstawionymi danymi na rys. 6.

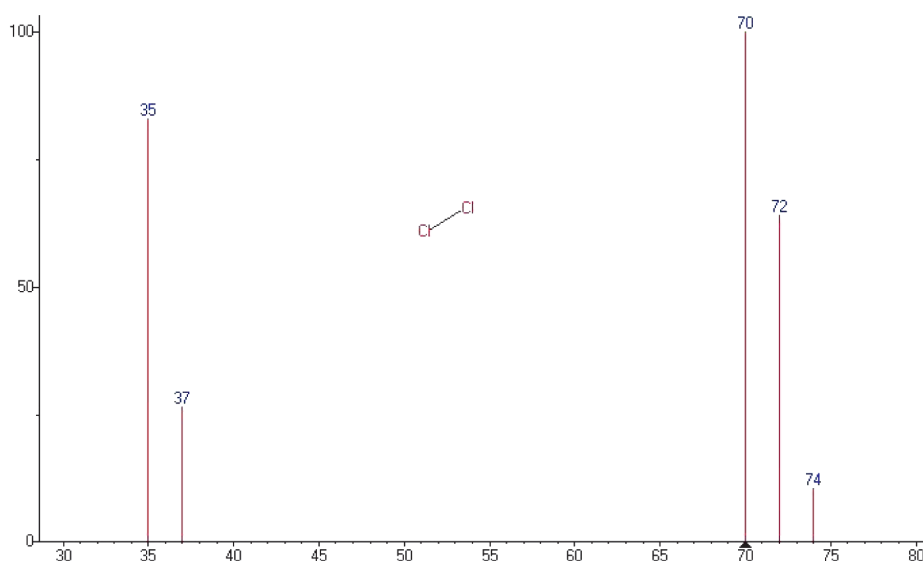
Analizie termicznej poddano trzy rudy hematytowe: dwie rudy Krivbas i rudę Zaporozże oraz dwa rodzaje koncentratów magnetytowych: Krzywy Róg i C-GOK. Dla każdego komponentu rudnego zamieszczono po dwa wykresy:

- a) zbiorcze przedstawienie krzywych DTA/TG wraz z przedstawieniem wydzielających się podstawowych gazów
- b) przedstawienie krzywej TG wraz z jej pierwszą pochodną (DTG) i równocześnie główne piki prądu jonowego chloru i/lub HCl z zaznaczonym polem powierzchni pod krzywą.

Wyniki wykonanych analiz termicznych wymienionych komponentów rudnych (w atmosferze argonu) przedstawiono na rysunkach od 7 do 11, natomiast w tabeli 2 zestawiono charakterystyczne parametry uzyskane podczas ogrzewania komponentów rudnych w analizatorze termicznym, co graficznie zaprezentowano na rysunkach 12 i 13.

Z porównania wyników analiz rozkładu termicznego obu rud Krivbas wynika, że krzywe TG posiadają 3 etapy spadku masy (Rys. 7a i Rys. 8a):

- pierwszy, o wartości 0,22%, odpowiada zawartości wody w analizowanej próbce
- drugi, ok. 0,86%, (po przekroczeniu temperatury ok. 300°C) w tym zakresie rozpoczął się rozkład zwią-

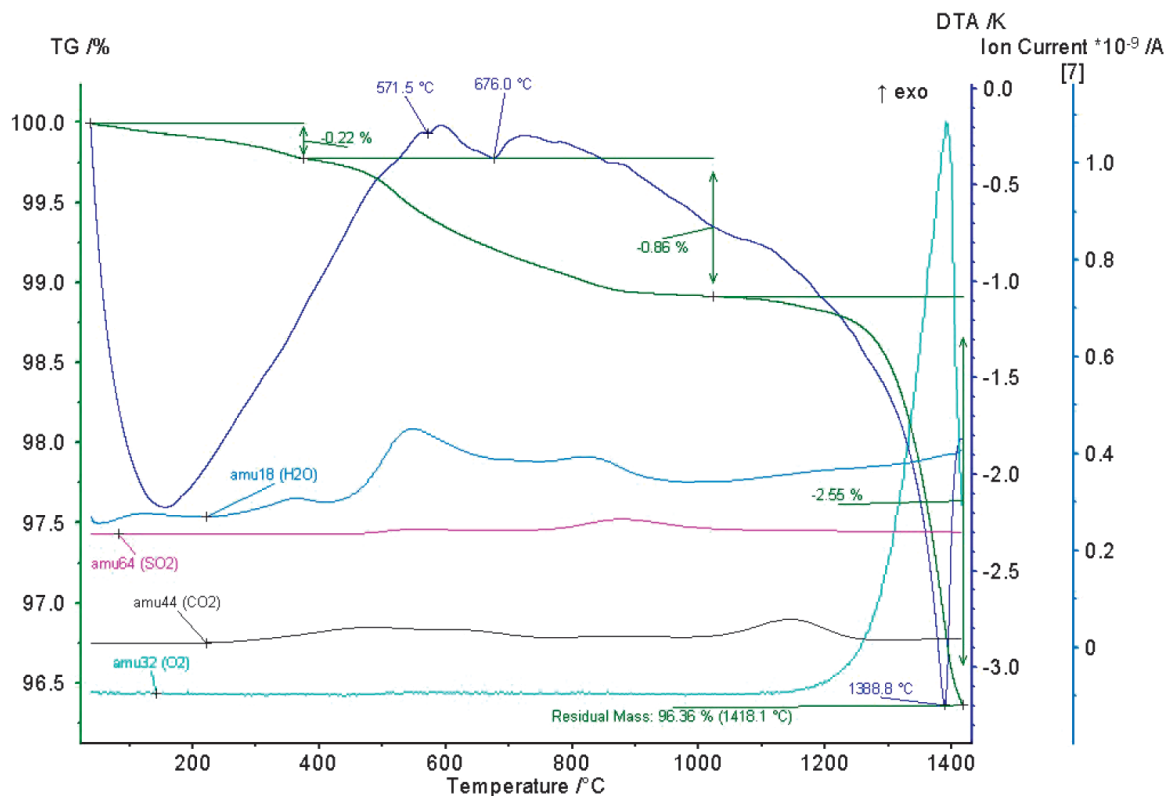


Rys. 6. Spectrum jonowe chloru według bazy NIST (Mass Spectral Library)

Fig. 6. Ionic chlorine ion spectrum according to NIST (Mass Spectral Library)

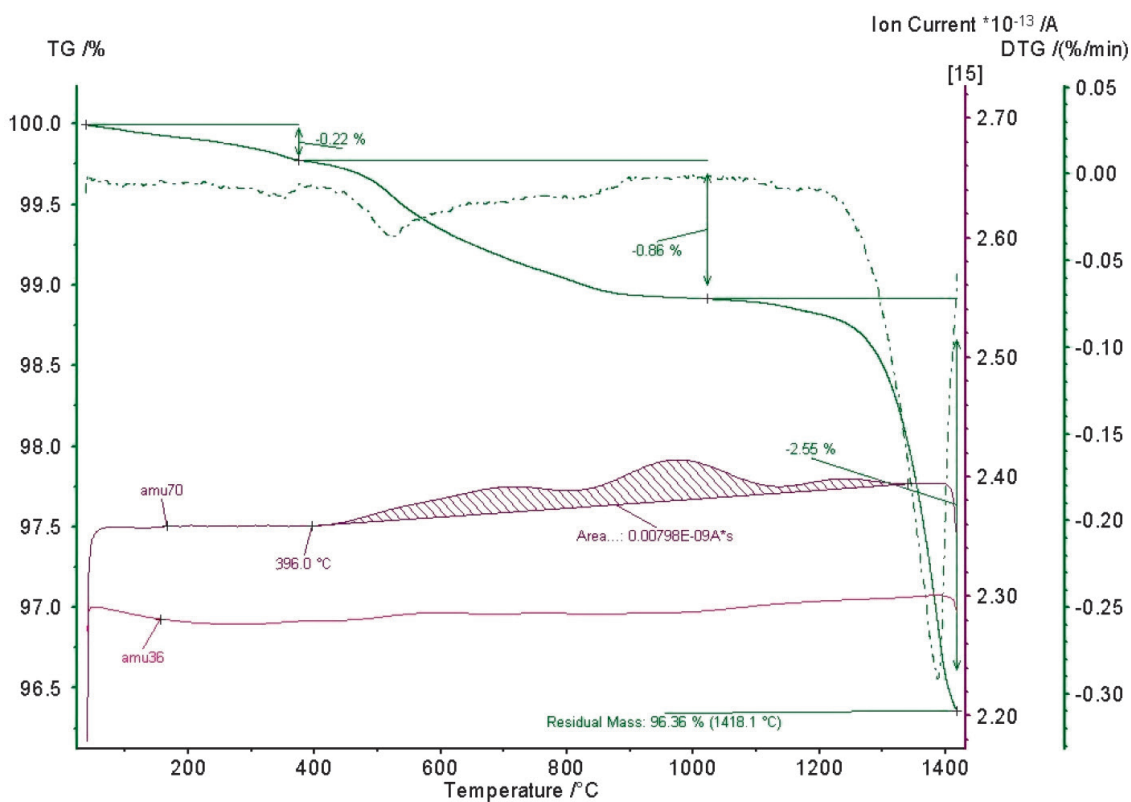
Tabela 2. Zestawienie parametrów wyznaczonych podczas analizy termicznej w czasie ogrzewania komponentów rudnych
Table 2. Comparison of parameters determined during thermal analysis during heating of ore components

Komponent	Początek wydzielania się chloru, °C	Ubytek masy, % mas.	Temperatura stopienia, °C	Powierzchnia pod krzywą jonu 70, A·s
Ruda Krivbas 59	396	3,64	1388,8	7,700E-12
Ruda Krivbas 61	300	3,72	1398,2	1,566E-11
Ruda Zaporozże	318	4,38	1389,0	9,180E-12
Koncentrat KR	333	1,00	1450,4	1,102E-11
Koncentrat C-GOK	316	1,06	1429,7	8,070E-12



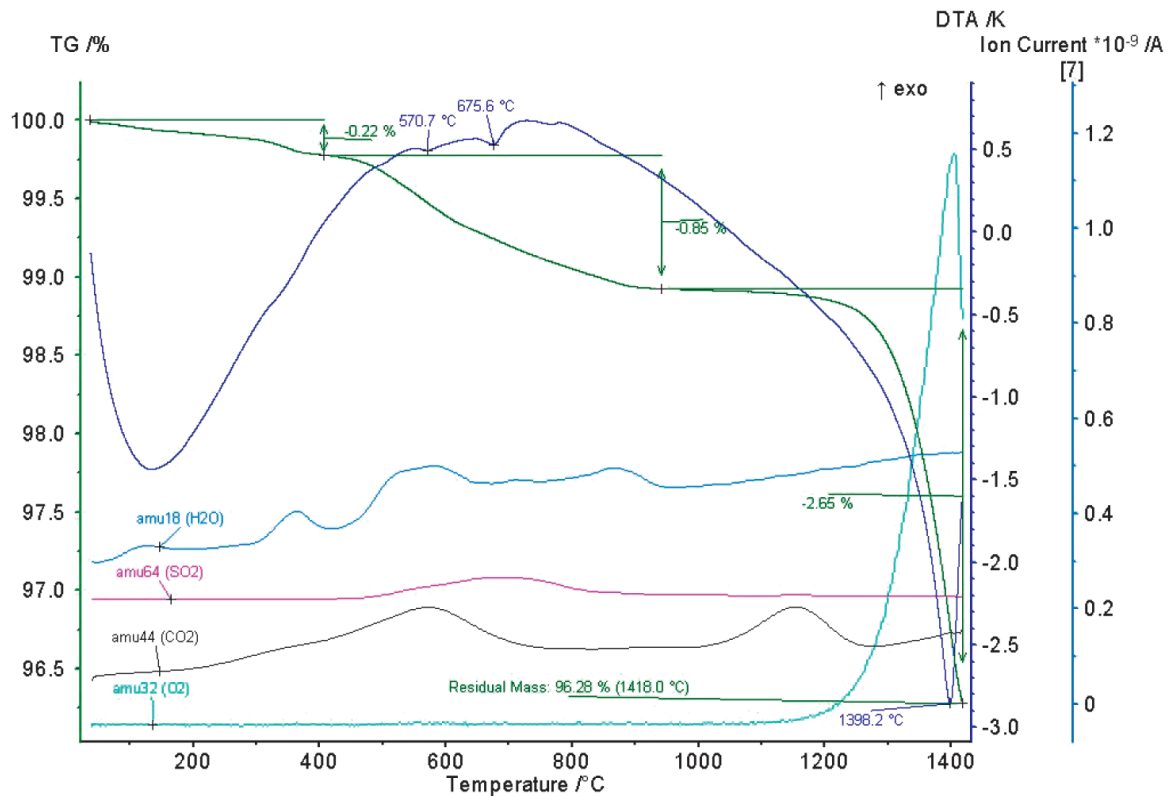
Rys. 7a. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki rudy Krivbas 59

Fig. 7a. Temperature-dependent mass change (TG), thermal differential analysis (DTA) and results of mass spectroscopy of the Krivbas 59 ore sample



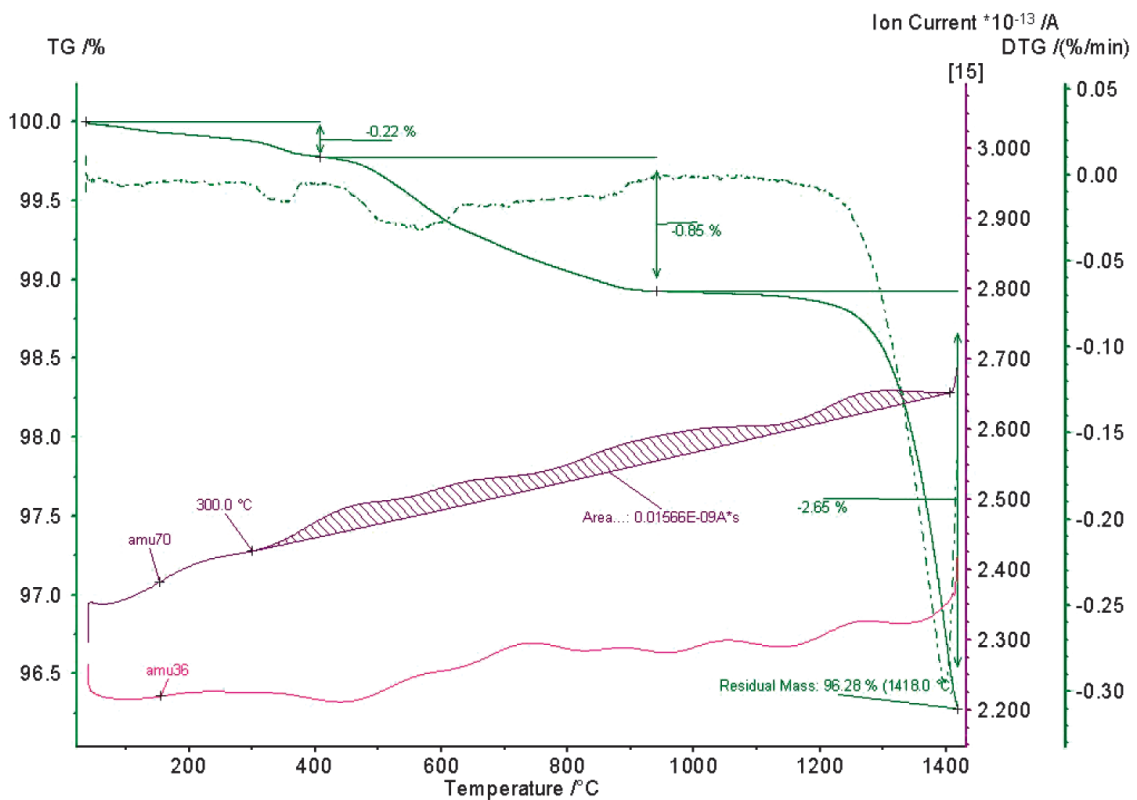
Rys. 7b. Zależność zmian masy (TG) i pierwszej pochodnej (DTG) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla prądu jonowego 36 i 70 dla próbki rudy Krivbas 59

Fig. 7b. Temperature-dependent mass change (TG and first derivative (DTG) and results of mass spectroscopy (ion current for mass numbers 36 and 77) of the Krivbas 59 ore sample



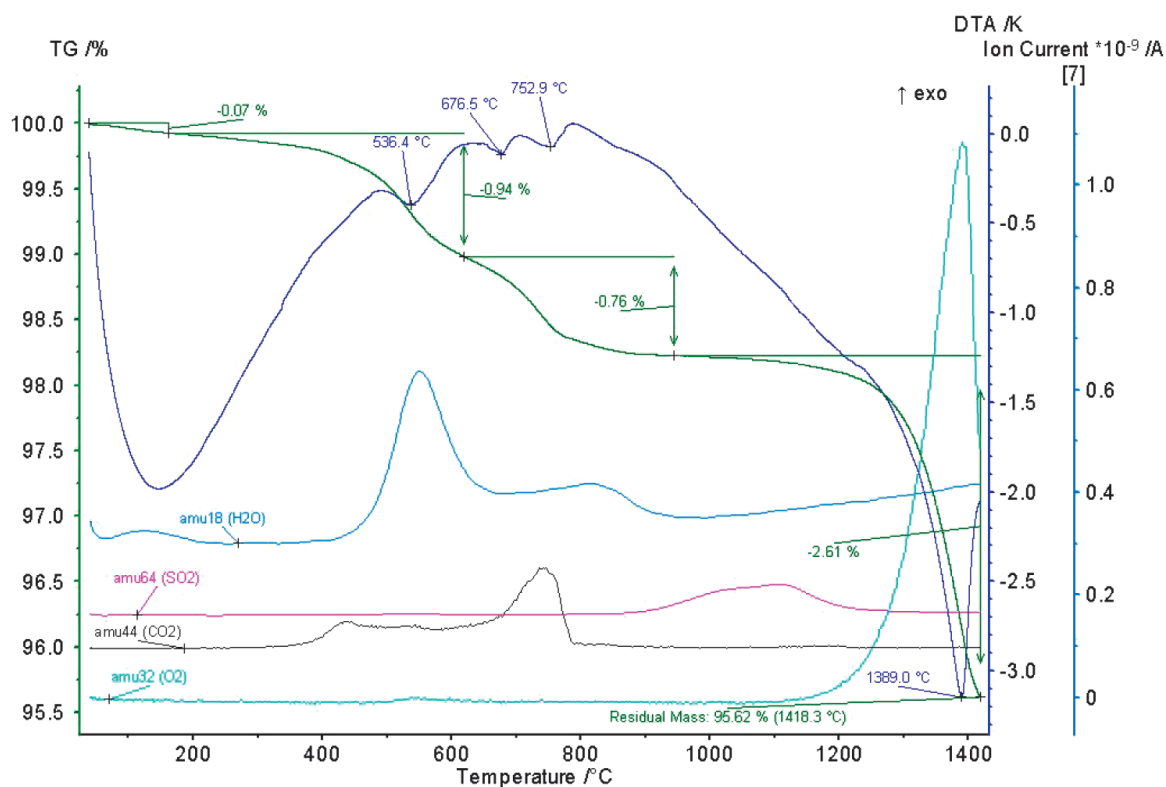
Rys. 8a. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki rudy Krivbas 61

Fig. 8a. Temperature-dependent mass change (TG), thermal differential analysis (DTA) and results of mass spectroscopy of the Krivbas 61 ore sample



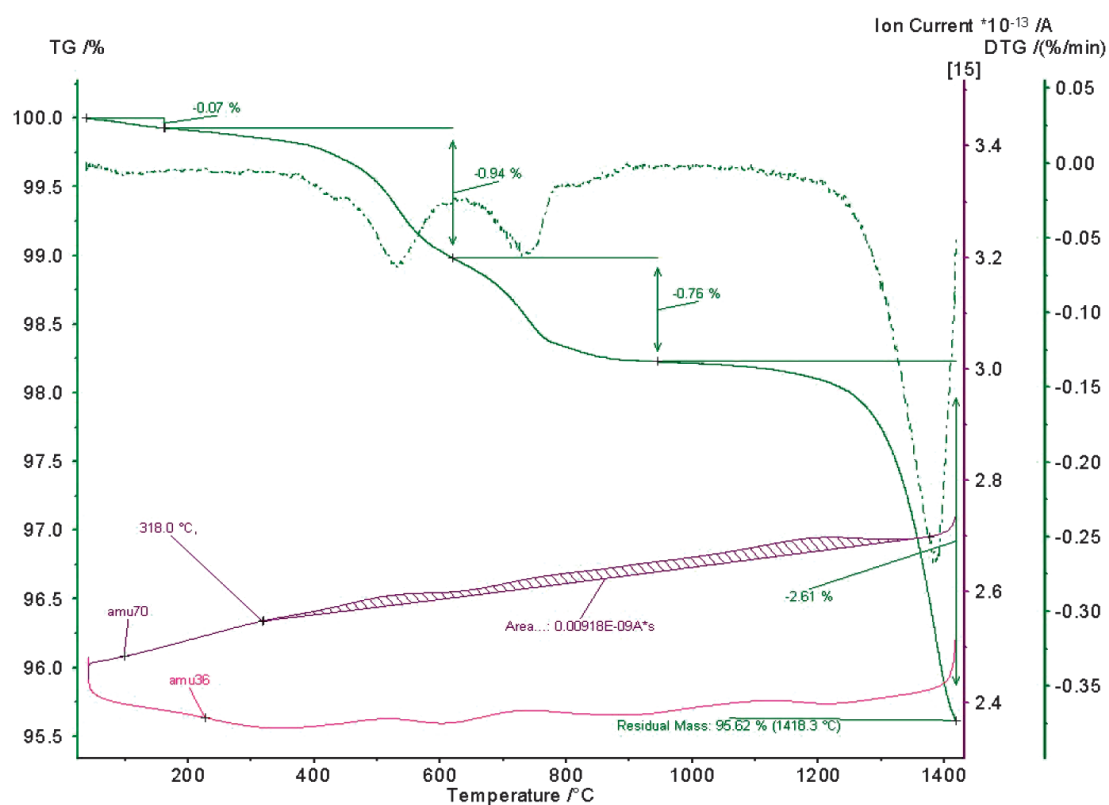
Rys. 8b. Zależność zmian masy (TG) i pierwszej pochodnej (DTG) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla prądu jonowego 36 i 70 dla próbki rudy Krivbas 61

Fig. 8b. Temperature-dependent mass change (TG and first derivative (DTG) and results of mass spectroscopy (ion current for mass numbers 36 and 70) of the Krivbas 61 ore sample



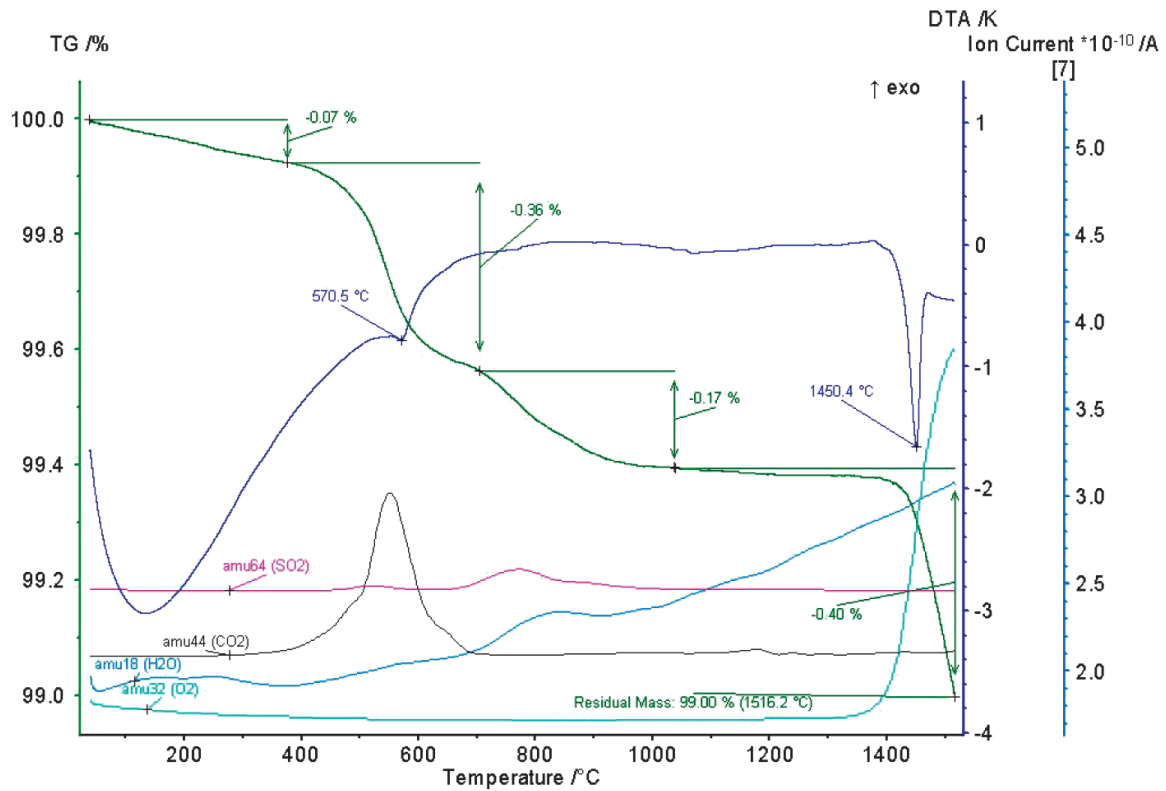
Rys. 9a. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki rudy Zaporosze

Fig. 9a. Temperature-dependent mass change (TG), thermal differential analysis (DTA) and results of mass spectroscopy of the Zaporosky ore sample



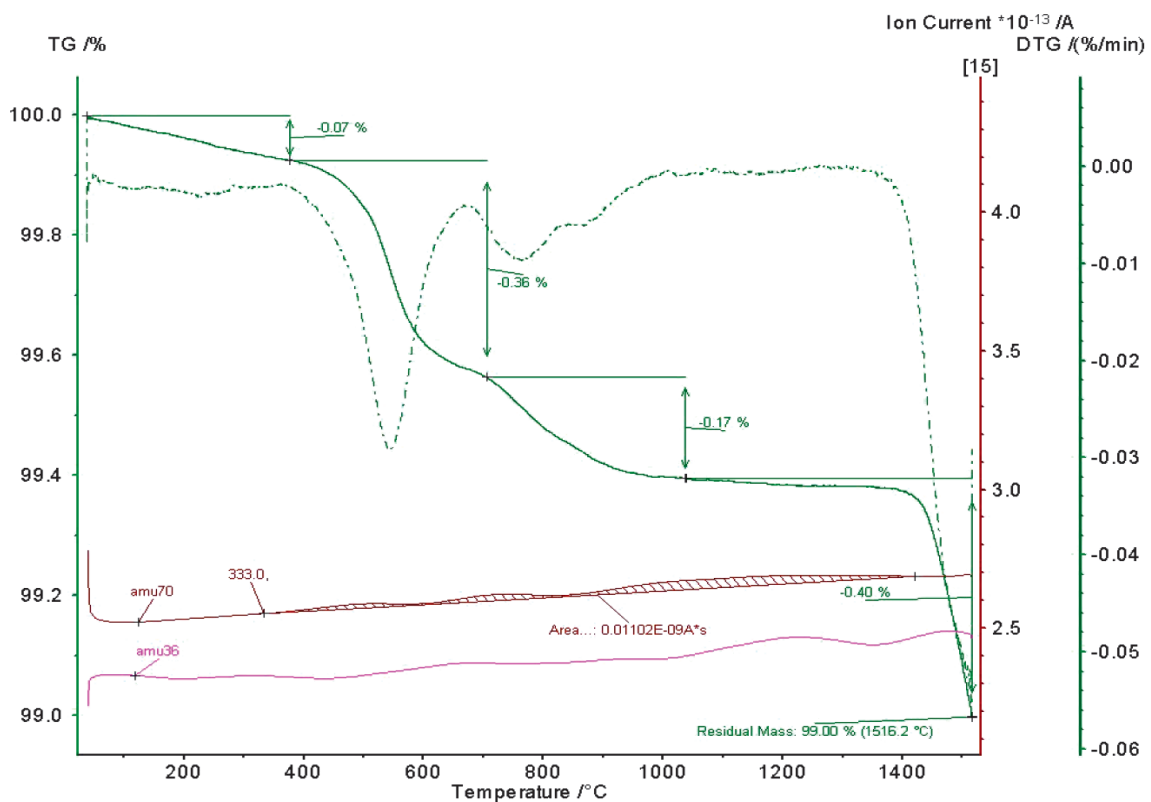
Rys. 9b. Zależność zmian masy (TG) i pierwszej pochodnej (DTG) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla prądu jonowego 36 i 70 dla próbki rudy Zaporosze

Fig. 9b. Temperature-dependent mass change (TG and first derivative (DTG) and results of mass spectroscopy (ion current for mass numbers 36 and 70) of the Zaporosky ore sample



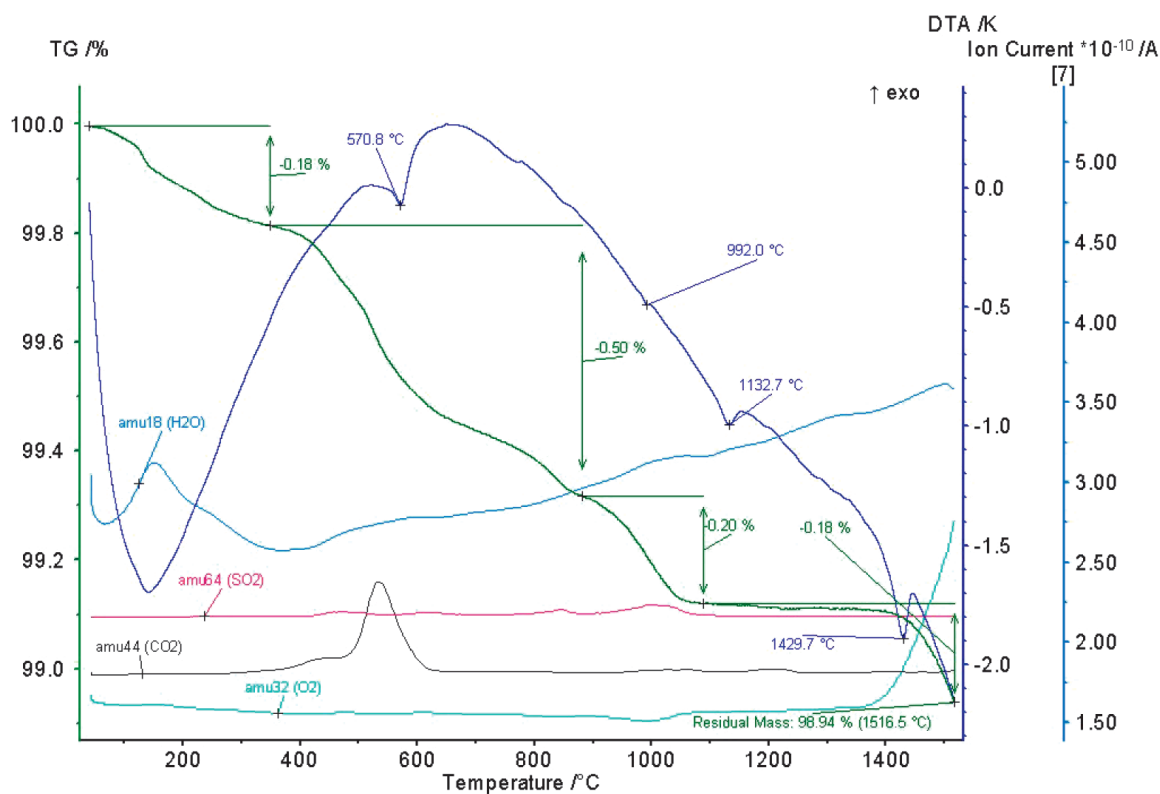
Rys. 10a. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki koncentratu Krzywy Róg

Fig. 10a. Temperature-dependent mass change (TG), thermal differential analysis (DTA) and results of mass spectroscopy of the KR concentrate sample



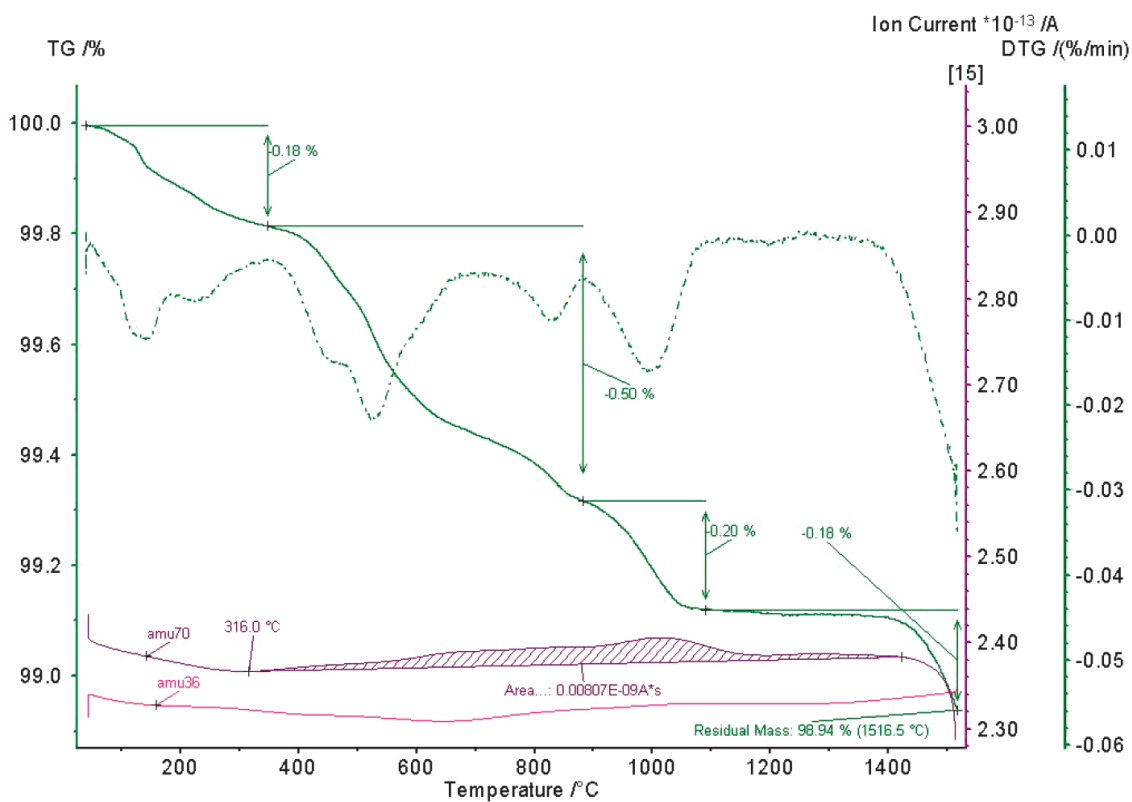
Rys. 10b. Zależność zmian masy (TG) i pierwszej pochodnej (DTG) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla prądu jonowego 36 i 70 dla próbki koncentratu Krzywy Róg

Fig. 10b. Temperature-dependent mass change (TG and first derivative (DTG) and results of mass spectroscopy (ion current for mass numbers 36 and 70) of the KR concentrate sample



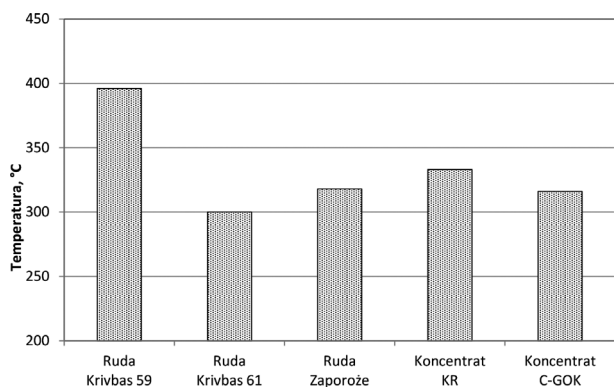
Rys. 11a. Zależność zmian masy (TG), termicznej analizy różnicowej (DTA) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla próbki koncentratu C-GOK

Fig. 11a. Temperature-dependent mass change (TG), thermal differential analysis (DTA) and results of mass spectroscopy of the C-GOK concentrate sample



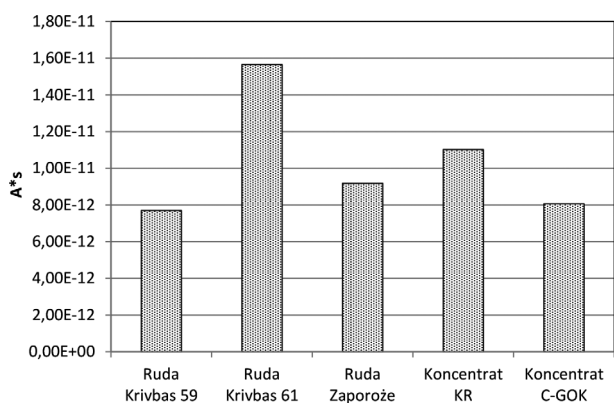
Rys. 11b. Zależność zmian masy (TG) i pierwszej pochodnej (DTG) od temperatury i wyniki spektroskopii masowej dla prądu jonowego 36 i 70 dla próbki koncentratu C-GOK

Fig. 11b. Temperature-dependent mass change (TG and first derivative (DTG) and results of mass spectroscopy (ion current for mass numbers 36 and 70) of the C-GOK concentrate sample



Rys. 12. Zestawienie temperatur początku wydzielania się chloru (z krzywej prądu jonowego amu70) dla komponentów rudnych oznaczonych na podstawie analizy termicznej

Fig. 12. Comparison of temperatures at the beginning of chlorine evolution (from the amu70 ion current curve) for ore components determined on the basis of thermal analysis



Rys. 13. Zestawienie wartości pól powierzchni pod krzywą prądu jonowego amu70 dla komponentów rudnych oznaczonych na podstawie analizy termicznej, jako miara wielkości wydzielania się chloru

Fig. 13. Comparison of the area values under the amu70 ionic current curve for ore components determined on the basis of thermal analysis as a measure of the amount of chlorine evolution

zanej wody w materiale próbki rudy z równoczesnym wydzielaniem gazów CO_2 oraz w mniejszym stopniu SO_2 – rozkład węglanów i siarczanów

– trzeci, powyżej 1000°C , w którym występowało wydzielanie się CO_2 do ok. 1200°C . Po przekroczeniu tej temperatury próbki rud ulegały stopieniu: w temperaturze $1388,8^\circ\text{C}$ (Krivbas 59) a w temperaturze $1398,2^\circ\text{C}$ Krivbas 61, o czym świadczą ostre i wyraźne piki efektu endotermicznego na krzywych DTA.

Sumaryczny ubytek masy obu tych rud jest w zasadzie jednakowy i wynosi 3,64% dla rudy Krivbas 59 i 3,72% dla rudy Krivbas 61 (o zwiększonej zawartości chloru). Dla porównania inny rodzaj rudy hematytowej, tj. ruda Zaporoska (Rys. 9a i Rys. 9b), charakteryzuje się już nieco większym ubytkiem masy, który wynosi 4,38%, a temperatura stopienia rudy 1389°C .

Z porównania wyników analiz rozkładu termicznego koncentratów Krzywy Róg i C-GOK wynika, że krzywe TG posiadają 4 etapy spadku masy (Rys. 10a i Rys. 11a):

– pierwszy odpowiada zawartości wody w analizowanej próbce

– drugi, po przekroczeniu temperatury ok. 350°C , odpowiada rozkładowi związanej wody w materiale próbki koncentratu, przy równoczesnym wydzielaniu się gazów CO_2 i SO_2 – rozkład węglanów i siarczanów

– trzeci, powyżej 900°C , gdzie występuje wydzielanie się SO_2 do ok. $1030\div 1050^\circ\text{C}$

– czwarty, po przekroczeniu temperatury ok. 1050°C i dalszym ogrzewaniu próbek koncentratów. Próbki ulegały stopieniu w temperaturze znacznie powyżej 1400°C (o czym świadczą ostre i wyraźne piki efektu endotermicznego na krzywych DTA) z towarzyszącym temu zjawisku wydzielaniem się tlenu.

W przypadku obu przebadanych koncentratów sumaryczny ubytek masy wynosi ok. 1% wyjściowej masy próbek. W wyniku analizy termicznej również uzyskano informacje dotyczące wydzielania się chloru z analizowanych materiałów. Początek wydzielania się chloru w postaci Cl_2 , odczytany z krzywej prądu jonowego 70, występuje w najniższej temperaturze dla rudy Krivbas 61 (o podwyższonej zawartości chloru) i wynosi 300°C (Rys. 12). Wyższe wartości temperatur początku wydzielania chloru są charakterystyczne dla rudy Zaporozhe i koncentratu Krzywy Róg. Początek uwalniania się chloru następuje po przekroczeniu temperatury 600°C . Z danych zaprezentowanych na rysunku 13 wynika, że najwyższa intensywność wydzielania się chloru jest charakterystyczna dla rudy Krivbas 61, czyli rudy o zwiększonej zawartości chloru, co potwierdza też analiza chemiczna komponentów rudnych zamieszczona w tabeli 1.

4. LABORATORYJNE PRÓBY SPIEKANIA MIESZANEK ZAWIERAJĄCYCH RUDY ŻELAZA O ZWIĘKSZONEJ ZAWARTOŚCI CHLORU

Laboratoryjne próby spiekania z udziałem rudy żelaza o zwiększonej zawartości chloru przeprowadzono z mieszkanką złożoną z aglorudy hematytowej w ilości 45% i koncentratów magnetytowych w ilości 55%. W mieszance jako topniki zastosowano kamień wapienny i dolomit w ilości zapewniającej uzyskanie spieku o założonej zasadowości. Wszystkie próby spiekania prowadzono do uzyskania wskaźnika równowagi spieku zwrotnego mieszczącego się w zakresie od $95\div 105\%$ [9]. Oznacza to, że ilość spieku zwrotnego dodanego do mieszanki powinna bilansować się z ilością spieku zwrotnego otrzymanego po próbie spiekania. Do mieszanki dodawano 45% spieku zwrotnego o uziarnieniu $0\div 5$ mm. Ustalono, że ten skład mieszanki z rudą Krivbas 59 będzie spiekaniem porównawczym. Następnie próby spiekania prowadzono w ten sposób, że zamieniono rudę Krivbas 59 rudą o zwiększonej zawartości chloru (Krivbas 61). Dla wszystkich prób spiekania do składu mieszanki dodawano stały dodatek wapna palonego w ilości 1,5%. Spiek produkowano przy stałej zasadowości – 1,2 i zawartości $\text{MgO} = 1,3\%$. Stosunek hematytów/magnetytów w mieszance wynosił 0,82. Próby spiekania z zastosowaniem mieszanek zawierających rudy żelaza o zwiększonej zawartości chloru wykonywano pod kątem określenia wpływu na:

– parametry procesu spiekania
 – skład emitowanych spalin z procesu
 – fizykochemiczne właściwości spieku.

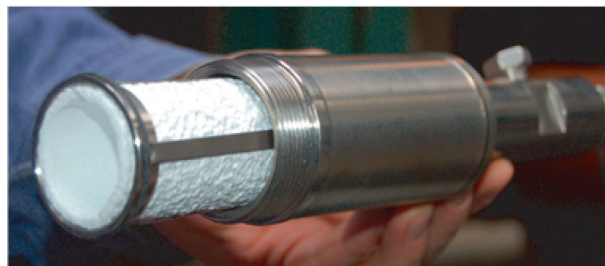
Próby spiekania prowadzono w konwencjonalnej misie spiekalniczej o średnicy 490 mm, przy stałej wysokości warstwy 550 mm (Rys. 14), zgodnie ze schematem technologicznym zamieszczonym na rys. 15 [11].



Rys.14. Laboracyjne stanowisko spiekania rud żelaza i odpadów

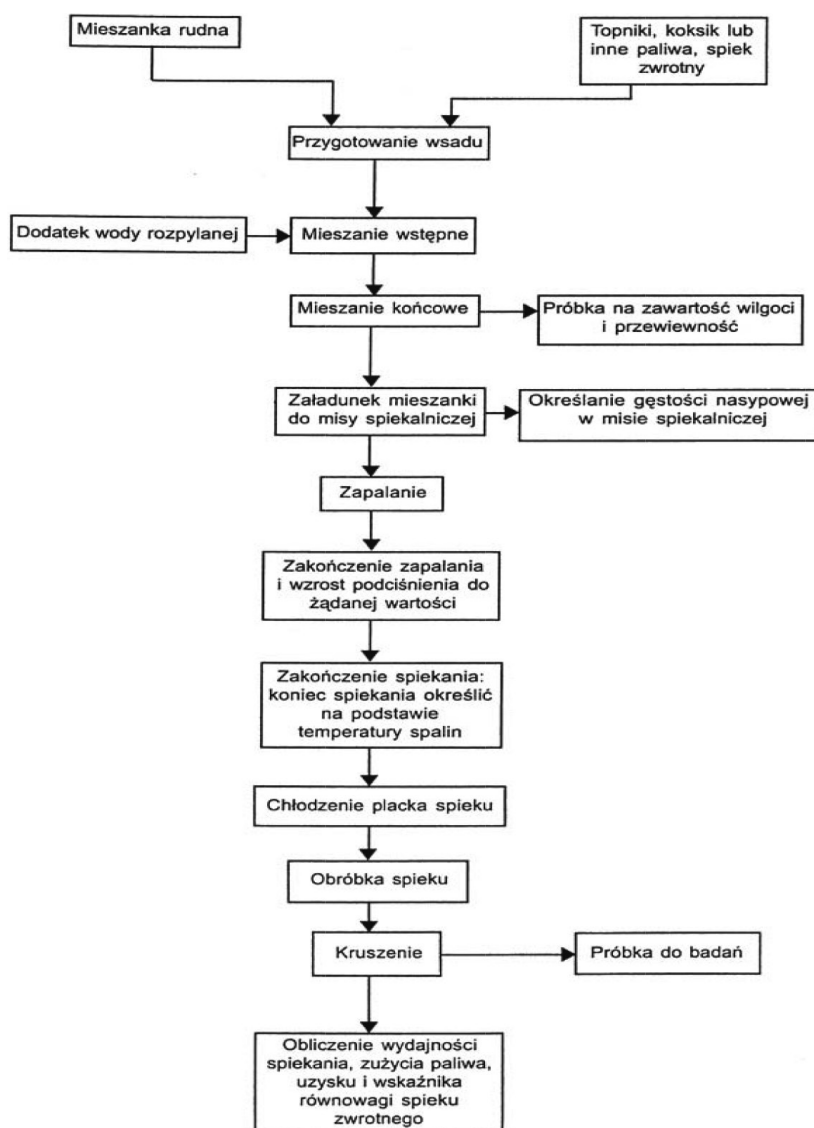
Fig. 14. Laboratory equipment for the sintering of iron ores and wastes

Podczas prób spiekania prowadzono ciągły pomiar składu spalin, oznaczając zawartość: O_2 , CO , CO_2 , NO_x , CH_4 oraz SO_2 . W każdej serii prób pobierano pyły z rurociągu spalin przy pomocy urządzenia do poboru próbek gazów i pyłu. W trakcie poboru gaz był zasysany z prędkością 15 l/min i średnio pobierano próbkę gazu o objętości ok. 350 litrów. Pył separowano na specjalnie przeznaczoną do tego celu gilze pomiarowej wykonanej z mikrowłókien szklanych, zaprezentowanej na rys. 16. Gilzę ważono przed i po pomiarze. Na podstawie



Rys. 16. Gilza pomiarowa wykonana z mikrowłókien szklanych w obudowie

Fig. 16. Glass microfibre thimbles in a casing



Rys. 15. Schemat technologiczny prowadzenia prób spiekania [11]

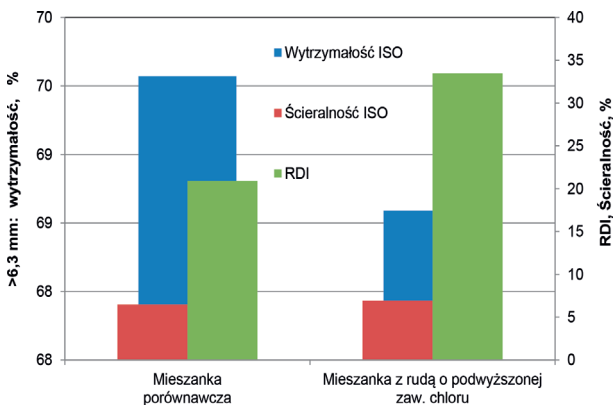
Fig. 15. Technological diagram for conducting sintering tests [11]

różnicy masy po i przed próbą określano stężenie pyłów w gazach odlotowych, a na podstawie zebranych pyłów oznaczano w nich zawartości Cl, K_2O i Na_2O . W każdej serii badań wykonywano po 10 prób spiekania na misie spiekalniczej, zaś przedstawione wyniki są wynikami uśrednionymi. Jedna seria wymagała przeprowadzenia ok. 10÷12 prób spiekania, co obejmowało:

- 3÷5 prób spiekania dla optymalizacji wilgotności mieszanki w stosunku do wydajności oraz dla stabilizacji składu chemicznego gotowego spieku
- 3 próby spiekania potwierdzające najwyższą wydajność procesu spiekania przy zachowaniu optymalnej zawartości wilgoci w mieszance
- 3÷4 próby spiekania dla potwierdzenia optymalnej zawartości paliwa (koksiku) w mieszance spiekalniczej.

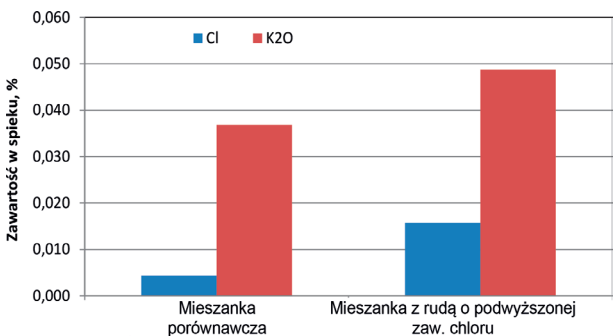
5. OCENA WPŁYWU ZASTOSOWANIA RUD O ZWIĘKSZONEJ ZAWARTOŚCI CHLORU W PROCESIE SPIEKANIA NA PARAMETRY PROCESU SPIEKANIA I WŁAŚCIWOŚCI SPIEKU ORAZ EMISJE GAZOWO-PYŁOWE

Uśrednione wyniki przeprowadzonych prób spiekania zebrano w tabeli 3 oraz graficznie na rysunkach od 17 do 19.



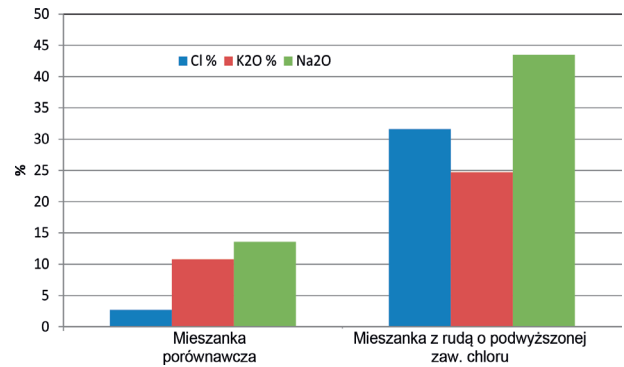
Rys. 17. Zmiana wytrzymałości spieku ISO oraz wskaźnika RDI w wyniku użycia w mieszance spiekalniczej zwiększonej ilości rudy o zwiększonej zawartości chloru

Fig. 17. Change in the strength of ISO sinter and RDI index as a result of using an increased amount of ore with an increased chlorine content in the sinter mix



Rys. 18. Zmiana zawartości chloru i K_2O w spieku w wyniku użycia w mieszance zwiększonego udziału rudy o zwiększonej zawartości chloru

Fig. 18. Change in the content of chlorine and K_2O in the sinter as a result of using an increased amount of ore with an increased chlorine content in the sinter mix



Rys. 19. Zawartość chloru i tlenków metali alkalicznych w pobranym pyłe podczas prób spiekania mieszanki z zastosowaniem rudy o zwiększonej zawartości chloru i mieszanki odniesienia

Fig. 19. Content of chlorine and alkali metal oxides in the dust collected during sintering tests using ore with increased chlorine content and reference mixture

Jak wynika z przeprowadzonych porównawczych badań laboratoryjnych, użycie zwiększonej ilości rudy o zwiększonej zawartości chloru w mieszance spiekalniczej wpływa niekorzystnie na podstawowe parametry procesu spiekania.

Analiza uzyskanych wyników procesu spiekania pozwala stwierdzić, że wyższy udział rudy o zwiększonej zawartości chloru spowodował:

- obniżenie przewodności mieszanki, a przez to obniżenie wydajności procesu spiekania (wydłużenie czasu spiekania – Tab. 3)
- zwiększenie jednostkowego zużycia paliwa (Tab. 3).

Zastosowanie w mieszance spiekalniczej zwiększonej ilości rudy Krivbas 61 ze zwiększoną zawartością chloru spowodowało także pogorszenie właściwości technologicznych uzyskanego spieku:

- zostały obniżone jego właściwości wytrzymałościowe – wzrosła ścieralność, przy równoczesnym obniżeniu wytrzymałości w próbie bębnowej (Rys. 17)
- pogorszyła się redukcyjność spieku – nastąpił wzrost wartości wskaźnika $RDI_{3,15}$ (Rys. 18)
- zwiększyła się zawartość chloru i K_2O w spieku (Rys. 19).

Analizując parametry powstających gazów odlotowych (Tab. 3), stwierdzono, że:

- zwiększyło się stężenie pyłów w gazach odlotowych (Tab. 3)
- nie zaobserwowano znaczących różnic w zakresie emisji CO_2 , CO , SO_2 i NO_x
- znacząco wzrosły zawartości chloru oraz tlenków metali alkalicznych w pobranym pyłe (Rys. 19).

Reasumując, na podstawie dotychczas wykonanych badań i analiz należy stwierdzić, że stosowanie we wsadzie wielkiego pieca spieku o zwiększonej zawartości chloru może powodować pogorszenie procesu redukcji tlenków żelaza. Należy też pamiętać, że chlor dostaje się również do wody w obieg oczyszczania gazu ze spiekalni i wielkich pieców, powodując niszczenie rurociągów.

Określenie granicznej wielkości udziału chloru w spieku wymaga dalszych badań optymalizacyjnych, jak i weryfikacji ich wyników w skali przemysłowej.

Tabela 3. Uśrednione wyniki laboratoryjnych prób spiekania rud o zwiększonej zawartości chloru

Table 3. Average results of laboratory sintering tests of ores with increased chlorine content

	Parametr	Jednostka	Mieszanka porównawcza	Mieszanka z rudą o podwyższonej zaw. chloru
	Nazwa		1	2
Skład mieszanek	Agloruda Krivbas	kg (mokry)	27,59	50,23
	Agloruda Zaporozże	kg (mokry)	22,00	–
	Koncentrat KR	kg (mokry)	31,42	32,13
	Koncentrat C-GOK	kg (mokry)	31,40	31,13
	Kamień wapienny	kg (mokry)	12,77	11,19
	Dolomit	kg (mokry)	6,14	6,34
	Wapno palone	kg	1,87	1,87
	Suma spieku zwrotnego	kg	56,19	56,22
	Masa paliwa stałego	kg (mokry)	6,62	6,80
	Masa paliwa stałego	kg (suchy)	6,00	6,19
	Udział paliwa w mieszance	%	4,81	4,96
	Wilgotność mieszanki	%	6,91	6,78
	Opór przepływu (przewiewność)	s	4,92	6,23
Podstawowe parametry procesu	Wskaźnik równowagi	%	98,91	101,44
	Czas spiekania	min	21,75	23,95
	Wydajność produkcyjna	t/m ² /24 h	38,40	34,96
	Maksymalna temperatura spalin	°C	332,8	349,1
	Jednostkowe zużycie paliwa	kg /t spieku	54,86	56,51
Analiza sitowa spieku	Fe	%	57,26	58,08
	FeO	%	8,48	8,66
	SiO ₂	%	7,94	7,04
	CaO	%	9,40	8,34
	Zasadowość (CaO/SiO ₂)	–	1,18	1,18
	Al ₂ O ₃	%	0,90	0,97
	TiO ₂	%	0,035	0,029
	MgO	%	1,30	1,31
	P	%	0,027	0,037
	Mn	%	0,032	0,026
	S	%	0,015	0,011
	K ₂ O	%	0,037	0,049
	Na ₂ O	%	0,099	0,059
	Cl	%	0,004	0,016
Wytrzymałość spieku ISO	Wytrzymałość ISO	%	69,57	68,59
	Ścieralność ISO	%	6,46	6,95
RDI	RDI	%	20,92	33,46
RI	dR/dt _(O/Fe=0,9) , %/min	%	0,83	0,94
Zawartość w spalinach	O ₂	%	14,24	14,30
	CO ₂	%	6,83	6,72
	CO	%	1,23	1,35
	NO _x	ppm	334	346
	SO ₂	ppm	193	208
	Pył	mg/Nm ³	528	694
Zawartość w pyłe pobranym na gilzach	Cl	%	2,7	31,6
	K ₂ O	%	10,8	24,7
	Na ₂ O	%	13,6	43,5

6. WNIOSKI

Na podstawie wykonanego zakresu badań laboratoryjnych dotyczących oceny zastosowania zwiększonego udziału rudy o zwiększonej zawartości chloru w mieszance rudnej w procesie spiekania można sformułować następujące wnioski:

1. Zastosowanie w mieszankach spiekalniczych zwiększonego udziału rud o zwiększonej zawartości chloru wpływa niekorzystnie zarówno na parametry procesu spiekania, właściwości technologiczne spieku, jak również na emisje pyłowo-gazowe.
2. W zakresie parametrów procesu spiekania zastosowanie w mieszankach spiekalniczych rudy o zwiększonej zawartości chloru spowodowało:
 - obniżenie przewodności mieszanki i wydłużenie czasu spiekania, a w konsekwencji obniżenie wydajności procesu spiekania z 38,40 na około 35 t/m²/24 h
 - zwiększenie jednostkowego zużycia paliwa z 54,86 na 56,51 kg/t spieku.
3. W zakresie właściwości spieku zastosowanie w mieszankach spiekalniczych rudy o zwiększonej zawartości chloru spowodowało:
 - obniżenie jego właściwości wytrzymałościowych – wzrosła ścieralność w próbie ISO z 6,46 do 6,96% przy równoczesnym obniżeniu wytrzymałości ISO >6,3 mm z 69,6 na 68,6%
 - pogorszenie redukcyjności spieku – wzrost wartości wskaźnika RDI_{-3.15} z 20,9 do 33,46%
 - zwiększenie zawartości chloru z 0,004 do 0,016% i K₂O z 0,037 do 0,049% w spieku.
4. W zakresie emisji pyłowo-gazowych:
 - zwiększyło się stężenie pyłów w gazach odlotowych z 528 do 694 mg/Nm³, znacząco wzrosły zawartości chloru z 2,7 do 31,6% oraz tlenków metali alkalicznych K₂O i Na₂O w pyłe.
5. Określenie granicznej wielkości udziału chloru w spieku wymaga dalszych badań optymalizacyjnych, jak i weryfikacji ich wyników w skali przemysłowej.

LITERATURA

- [1] M. Mazur, A. Łędzki, R. Benesch, R. Oleniacz. *Wpływ komponentów alkalicznych w procesach spiekania i wielkopieczowym na technologię i emisję zanieczyszczeń*. W: XVI Konferencja Naukowo-Techniczna Huty Katowice S.A. „Postęp techniczny i technologiczny w okresie 20-lecia Huty Katowice oraz zamierzenia rozwojowe do 2001 roku”. Szczyrk 1996, s. 74–86.
- [2] L. Ladeira Lau, L.F.A. Castro, F. Castro Dutra, M.V. Cantarino. Characterization and mass balance of trace elements in an iron ore sinter plant. *Journal of Materials and Technology*, 2016, 5 (2), s. 144–151.
- [3] T. Kawaguchi, M. Matsumura, Y. Hosotani, E. Kasai. Behavior of Trace Chlorine in Sintering Bed and Its Effect on Dioxins Concentration in Exhaust Gas of Iron Ore Sintering. *Tetsu-to-Hagane*, 2002, (2), s. 10–15.
- [4] D. Burchart-Korol, M. Niesler. Źródła dioksyn w krajowej spiekalni na podstawie bilansu chloru i oleju wprowadzanego do procesu. *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 2006, (12), s. 534–537.
- [5] Best Available Techniques Reference Document on the Production Iron and Steel, Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC), European Commission, December 2001.
- [6] M. Gawron. *Powstawanie narostów w czasie eksploatacji wielkich pieców, ich identyfikacja i kontrola tworzenia*. Praca doktorska, Politechnika Częstochowska, 2001. [niepublikowane].
- [7] M. Niesler, B. Machulec. Alkalina w ogniotrwałym wyłożeniu węglowym i mikroporowatym wielkich pieców. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 2012, 64 (3), s. 41–45.
- [8] N.J. Mochón, A. Cores, L.F. Verdeja, J.I. Robla, F. Garcia-Carcedo. Iron ore sintering part 2. Quality indices and productivity sinterización de minerales de hierro parte 2. Índices de calidad y productividad. *Dyna*, 2014, 81 (183), s. 168–177.
- [9] H. Binsheng, G. Yongliang, G. Hualou, S. Chunyan. Behaviors of Chlorine in Smelting Process of Blast Furnace. *Advanced Materials Research*, tom 396–398, s. 152–156.
- [10] M. Nakano, Y. Hosotani, E. Kasai. Observation of Behavior of Dioxins and Some Relating Elements in Iron Ore Sintering Bed by Quenching Pot Test. *ISIJ International*, 2005, 45 (4), s. 609–617.
- [11] Polski Komitet Normalizacyjny. PN-ISO 8263:1999. *Miałkie rudy żelaza. Metoda przedstawiania wyników prób spiekania*. Warszawa: PKN, 1999.