

RECYKLING ŻUŻLI, ZGARÓW I ODPADÓW BIOMASY

Przedstawiono prace badawcze zrealizowane w ostatnich kilku latach w IMŻ, których wspólną cechą było zagospodarowanie odpadów i wykorzystanie surowców odnawialnych w stalownictwie. Zaprezentowano wyniki badań nad zwracaniem do procesu stalowniczego żużli z obróbki pozapiecowej i wytwarzaniem żużli syntetycznych z wykorzystaniem odpadów z przemysłu hutniczego i wydobywczego. Przedstawiono również rezultaty pracy poświęconej wykorzystaniu w hutnictwie odpadowej biomasy z przemysłu spożywczego do wytwarzania zasypek izolująco-ocieplających.

Słowa kluczowe: żużel stalowniczy, recykling, odpady, biomasa, zgary

RECYCLING OF SLAGS, MELTING LOSSES AND BIOMASS WASTE

This paper presents the research works completed within the last few years at the Institute for Ferrous Metallurgy the common feature of which was to manage the waste and use renewable raw materials in steel-making. The results of investigations on recirculation of secondary metallurgy slags and production of synthetic slags using the waste from the steel and mining industries are presented. In addition, the results of the work devoted to the use of waste biomass from the food industry for production of insulating and heating casting powders are presented.

Key words: steel-making slag, recycling, waste, biomass, melting losses.

1. WPROWADZENIE

Zawracanie odpadów do procesu produkcyjnego, ograniczanie zużycia surowców pierwotnych oraz wzrost udziału surowców odnawialnych (biomasy) to najważniejsze tendencje proekologiczne zauważalne w ostatnich latach w procesach przemysłowych, a zwłaszcza w sektorach najbardziej uciążliwych dla środowiska, takich jak hutnictwo, energetyka i górnictwo. Wiele prac badawczych zrealizowanych w IMŻ w ostatnim czasie wpisuje się w ten trend. W niniejszej publikacji zaprezentowano ważniejsze z tych prac, które zostały wykonane w Zakładzie Badania Procesów Surowcowych. Przedstawiono prace wykonane w oparciu o różne źródła finansowania (zlecenia zewnętrzne, projekty rozwojowe, prace statutowe i własne) obejmujące technologie i produkty dotyczące:

- recyklingu żużli z obróbki pozapiecowej stali do procesu stalowniczego,
- wykorzystania biomasy i odpadów ceramicznych do wytwarzania materiałów izolująco-ocieplających,
- zagospodarowania zgarów aluminiowych i odpadów górnictwo-hutniczych do wytwarzania monolitycznych żużli rafinujących.

2. RECYKLINGU ŻUŻLA STALOWNICZEGO

Żużle hutnicze wykorzystywane są w różny sposób od wielu lat. Stopień ich wykorzystania w obecnych czasach jest wysoki. Ciągłe jednak dąży się do racjonalizacji ich wykorzystania. Za jeden z optymalnych sposobów należy uznać recykling wewnętrzny, czyli zwracanie na miejscu do procesów w których powstają.

2.1. ZAWRACANIE ŻUŻLI DO PROCESU STALOWNICZEGO

Żużel to główny produkt odpadowy procesu wytwarzania stali. Wyróżnia się żużle piecowe i żużle kadziowe, w tym żużle z procesów pozapiecowej obróbki ciekłej stali. Żużle piecowe, z konwertorów tlenowych i z łukowych pieców elektrycznych uznać należy za produkt uboczny, gdyż są poszukiwanym kruszywem wykorzystywanym w budownictwie drogowym. Natomiast żużel z obróbki pozapiecowej ciekłej stali jest trudno zbywalny, a dodatkowo najczęściej ulegając samorozpadowi, jest źródłem uciążliwych emisji pyłowych przy operacjach przeładunku, transportu lub składowania na wysypiskach. Przeprowadzone wstępne analizy i badania [1] wykazały, że żużle z procesów pozapiecowej rafinacji ciekłej stali, ze względu na ich skład chemiczny i fazowy, po odpowiednim przygotowaniu, będzie można ponownie wykorzystać w procesach wytapiania stali. W tym zastosowaniu najlepiej powinny się sprawdzić żużle z procesu obróbki w pieco-kadzi (LF) i procesu odgazowania próżniowego (VAD) zastosowanych do rafinacji stali węglowych i niskostopowych. Założono, że na ich podstawie można uzyskać nowy materiał żużłotwórczy do wykorzystania w stalowniczych procesach piecowych (EAF) oraz w większości przypadków do rafinacji stali w procesach pozapiecowych. Szczegółowemu zbadaniu tej kwestii poświęcony był projekt rozwojowy zrealizowany w Instytucie Metalurgii Żelaza a sfinansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. W dalszej części tego rozdziału wykorzystano obszernie fragmenty szczegółowej publikacji omawiającej jego przebieg i wyniki, a zamieszczonego w czasopiśmie *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* [2].

Procesy obróbki pozapiecовой ciekłej stali są kolejnym etapem jej rafinacji po etapie realizowanym w piecu, dlatego też żużle rafinacyjne z tych procesów zachowują zdolności rafinacji i dzięki temu mogą być zawrócone do procesów stalowniczych. Ten rodzaj recyklingu nazywany jest recyklingiem wewnętrznym, gdyż odbywa się w miejscu powstawania odpadu, należy do najbardziej efektywnych technologicznie i ekonomicznie. Ponowne wykorzystanie żużli pozwala zmniejszyć zużycie wapna palonego, które jest podstawowym materiałem żużlotwórczym. W procesach wytapiania w piecach stalowniczych jego zużycie wynosi od 30 do 60 kg/t stali, a w procesach pozapiecовой rafinacji wynosi do 20 kg CaO/t stali.

Założono, że ponowne wykorzystanie części tych żużli, jako zamiennika wapna palonego w technologiach stalowniczych, spowoduje ograniczenie wydobycia kamienia wapiennego, a tym samym degradacji środowiska oraz zmniejszenie emisji CO₂ powstającego przy produkcji wapna palonego, jak również przyniesie wymierne korzyści ekonomiczne producentom stali.

W ramach projektu przeprowadzono:

- analizę składu chemicznego i fazowego żużli stalowniczych,
- laboratoryjne i przemysłowe badania stabilizacji żużli z procesów pozapiecовой obróbki ciekłej stali,
- badania procesu aglomeracji pylistych (białych) żużli z procesów obróbki pozapiecовой,
- testy przemysłowe recyklingu wewnętrznego żużli rafinacyjnych w procesach piecowych i procesach obróbki pozapiecовой.
- W wyniku realizacji projektu opracowano:
- procedury korekty składu chemicznego żużla porafinacyjnego pod kątem ponownego jego wykorzystania w procesach stalowniczych,
- technologię jego aglomeracji na drodze brykietowania i grudkowania,
- technologię stosowania „nowego” materiału żużlotwórczego w procesach stalowniczych.

Podstawowym kryterium decydującym o ponownym wykorzystaniu żużla w technologiach stalowniczych jest jego skład chemiczny: odpowiednio wysoki udział tlenu wapnia i możliwie niska zawartość siarki i fosforu. Projekt rozpoczęto od zebrania charakterystyk dostępnych żużli stalowniczych. Wykonano analizy składu chemicznego i fazowego.

Składy chemiczne żużli z procesów pozapiecовой obróbki ciekłej stali LF i VAD są zróżnicowane i zależą od programu produkcyjnego danej stalowni i procedur przeprowadzenia rafinacji stali. We wszystkich przypadkach żużle z tych procesów charakteryzują się wysoką zasadowością, wyrażoną stosunkiem zawartości tlenu wapnia do tlenu krzemu % mas. CaO/% mas. SiO₂ > 3,5 a niejednokrotnie przekraczającą wartość 4,5 i niską zawartością tlenu żelaza i manganu (% mas. FeO + % mas. MnO < 2). Dzięki temu żużle te nadają się do ponownego zastosowania w procesie stalowniczym. Również niski poziom tlenków metali, takich jak: Cr₂O₃, MoO₃, V₂O₃, TiO₂, WO₃, z których mogłyby być zredukowane metale, nie zmienia istotnie składu wytapianej stali.

Do ponownego użycia w szczególności nadają się żużle z pozapiecовой obróbki ciekłej stali, charakteryzujące się niską zawartością siarki i fosforu (S < 0,2 % mas. i P₂O₅ < 0,05% mas.). Żużle o wyższych zawartościach

siarki mogą być zawracane tylko w ograniczonych ilościach i tylko do procesu piecowego.

Składy fazowe analizowanych żużli z procesu LF są zbliżone do siebie. Fazę główną zwykle stanowi glinian wapnia w postaci mayenitu Ca₃Al₂O₆. Glin jest również związany w gehlenicie Ca₂Al₂SiO₇. Krzem wiąże się w krzemian dwuwapniowy typu β.

Jakościowy skład fazowy żużli z procesu VAD jest podobny. Głównymi fazami w tych żużlach są: gehlenit Ca₂Al₂SiO₇ i larnit β – Ca₂SiO₄. Ponadto w żużlach tych występują takie fazy, jak merwinit Ca₃Mg(SiO₄)₂ i peryklaz MgO. Większość tych żużli w czasie składowania ulega samorozpadowi na pył. Przyczyną ich rozpadu w trakcie powolnego stygnięcia jest przemiana fazowa β → γ krzemianu dwuwapniowego.

Żużel w postaci pyłu nie nadaje się do ponownego wykorzystania w procesach stalowniczych, a poza stalownictwem ma ograniczone zastosowanie. Można tego uniknąć dwoma sposobami: albo przez szybkie schłodzenie zlewanego z kadzi żużla, albo przez dodatek modyfikatora zmieniającego jego skład fazowy. Postać kawałkową żużla w celu jego ponownego zastosowania w procesach stalowniczych można uzyskać także na drodze aglomeracji pylistego żużla.

W ramach projektu przeprowadzono także własne badania procesu stabilizacji kadziowych żużli porafinacyjnych. Przed przystąpieniem do przemysłowych prób stabilizacji żużla porafinacyjnego, których zadaniem jest ograniczenie ich rozpadu na pył, przeprowadzono próby w warunkach laboratoryjnych, używając do tego celu jako stabilizatora czystego tlenu sodu i tlenu boru. Żużle, do których dodano ww. modyfikatorów w warunkach laboratoryjnych, nie ulegały samorozpadowi.

W próbach przemysłowych jako stabilizatora użyto boraksu – tetraboranu sodu. W ten sposób uniknięto stosowania tlenu sodu, który rozkładając się w wyniku działania wysokiej temperatury wywołuje powstawanie oparów sodu, powodując podrażnienie błon śluzowych. Boraks dodawano porcjami w trakcie wylewania żużla z kadzi stalowniczej do żużłówki. Stwierdzono, że po tym zabiegu około 30 % mas. żużla uległo rozpadowi na proszek. W efekcie potwierdzono, że jest możliwe zapobieganie rozpadowi żużla z pozapiecowych procesów obróbki ciekłej stali. Zastosowany sposób stabilizacji należy udoskonalić poprzez zwiększenie skuteczności mieszania stabilizatora z żużlem.

Składy chemiczne żużli porafinacyjnych są bardzo zróżnicowane. Zależą w głównej mierze od programu produkcyjnego danej stalowni, stosowanych surowców i materiałów eksploatacyjnych, a także wykorzystywanych technologii (LF lub/i VAD). Wahania poszczególnych składników w tych żużlach przedstawiono w tabeli 1. Recykling wewnętrzny tych żużli w stalowni wymaga modyfikacji ich składu chemicznego, tak aby podwyższyć zasadowość (CaO/SiO₂) powyżej 4, co spowoduje podwyższenie pojemności siarczkowej, jak i nadanie postaci kawałkowej, uniemożliwiając unoszenia pylistego żużla do instalacji odciągu i odpylania.

Uzupełniający dodatek wapna do żużla pełni również rolę spojwa w procesie aglomeracji.

W kolejnym etapie projektu opracowano technologię ponownego wykorzystania żużli porafinacyjnych do wytapiania stali. W tym celu żużle z procesów obróbki pozapiecовой ciekłej stali (LF i VAD) należy poddać obróbce polegającej na:

Tabela 1. Skład chemiczny oraz wartości wskaźników charakteryzujących żuźle z procesów obróbki pozapiecowej.
Table 1. Chemical composition and index values of secondary metallurgy slags

Żuźle z procesu LF, % mas.													Zasadowość V %CaO/%SiO ₂	Współczynnik Mannessmanna %CaO / %SiO ₂ · %Al ₂ O ₃ =0,3-0,35
CaO	MnO	SiO ₂	P ₂ O ₅	S	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	V ₂ O ₅	TiO ₂	WO ₃	Al ₂ O ₃	FeO	MgO		
45,5÷ 70,0	0,12÷ 1,2	10,7÷ 26,0	0,003÷ 0,027	0,03÷ 1,0	0,013÷ 0,66	<0,001÷ 0,053	0,004÷ 0,23	0,057÷ 0,54	0,002÷ 0,005	2,3÷ 29,5	0,31÷ 1,4	2,0÷ 7,5	3,0÷ 5,8	0,10÷ 1,8
Żuźle z procesu VAD, % mas.														
33,1÷ 65,0	0,02÷ 0,68	8,4÷ 23,17	0,002÷ 0,09	0,22÷ 1,6	0,1÷ 1,6	0,001÷ 0,005	0,002÷ 0,19	-	-	12,7÷ 34,0	0,16÷ 1,7	6,7÷ 14,08	1,43÷ 8,7	0,09÷ 0,36
Żuźle z procesu VOD, % mas.														
30,0÷ 32,0	0,62÷ 0,88	15,4÷ 23,0	0,03÷ 0,035	<0,02	2,1÷ 2,2	0,002÷ 0,005	-	-	-	27,5÷ 36,3	1,5÷ 2,4	10,4÷ 15,0	1,3÷ 2,1	0,05÷ 0,06

- Przesiewaniu w celu oddzielenia frakcji poniżej 5 mm, z międzyoperacyjną separacją magnetyczną.
- Korekcje składu chemicznego. W przypadku ponownego użycia żuźla w procesie stalowniczym istotna jest sumaryczna zawartość w nim tlenków wapnia i magnezu, na podstawie której dobierany jest korekcyjny dodatek wapna. W przypadku użycia w procesie piecowym, zawartość siarki powinna być mniejsza niż 0,05 % mas., natomiast w przypadku ponownego użycia w procesie obróbki pozapiecowej ciekłej stali żuźel musi spełniać warunki: S < 0,02 % mas., P₂O₅ < 0,02 % mas. i MnO + FeO ≤ 1,0 % mas.

Do korekcji składu żuźla można zastosować drobnoziarnisty odsiew wapna palonego o granulacji nie większej niż 5 mm. Zamiennie można stosować wapno hydratyzowane.

Wielkość dodatku wapna ma zapewnić końcową zawartość CaO na poziomie 65 % mas. lub zapewnić zasadowość % mas. CaO / % mas. SiO₂ > 4,

- Aglomeracji: Mieszkankę przygotowaną wg wyżej przedstawionego przepisu należy zaglomerować na drodze brykietowania lub grudkowania.

W przypadku brykietowania w trakcie mieszania mieszkankę należy nawilżyć stosując dodatek wody w ilości około 30% masy w przypadku mieszanki z wapnem palonym a 20% masy w przypadku mieszanki z wapnem hydratyzowanym. Brykietowanie należy wykonać z wykorzystaniem brykietarki walcowej.

W przypadku grudkowania sucha mieszanka po przygotowaniu w mieszalniku kierowana jest do grudkowania talerzowego, gdzie jest nawilżana i aglomerowana.

- Sezonowaniu aglomeratu, które ma na celu usunięcie nadmiaru wilgoci i uzyskanie wymaganej wytrzymałości na ściskanie. Czas sezonowania powinien zapewnić poziom wody niezwiązanej (wilgoci) nie większy niż 3% mas. W przypadku brykietów z wapnem palonym okres ten wynosi trzy doby, a brykietów z wapnem hydratyzowanym cztery doby.

Schemat blokowy technologii przerobu żużli porafinacyjnych w celu ich ponownego wykorzystania do wytapiania stali przedstawiono na rys. 1.

W oparciu o tę technologię wykonano partię grudek i brykietów do przeprowadzenia testów przemysłowych wytapiania stali z zastosowaniem aglomeratu, jako zamiennika wapna palonego. Uzyskany aglomerat przedstawiono na rys. 2.

Przeprowadzono przemysłowe próby badawcze, stosując brykiety w procesie piecowym i grudki w procesie obróbki pozapiecowej w pieco-kadzi. Uzyskane w ich trakcie wyniki porównano z wytopami wykonanymi z użyciem tradycyjnych dodatków żuźlotwórczych.

W trakcie testów przemysłowych opracowane aglomeraty żuźlowe nie ulegały zniszczeniu, zarówno podczas ich załadunku do pieca, jak i do kadzi w trakcie spustu stali z pieca.

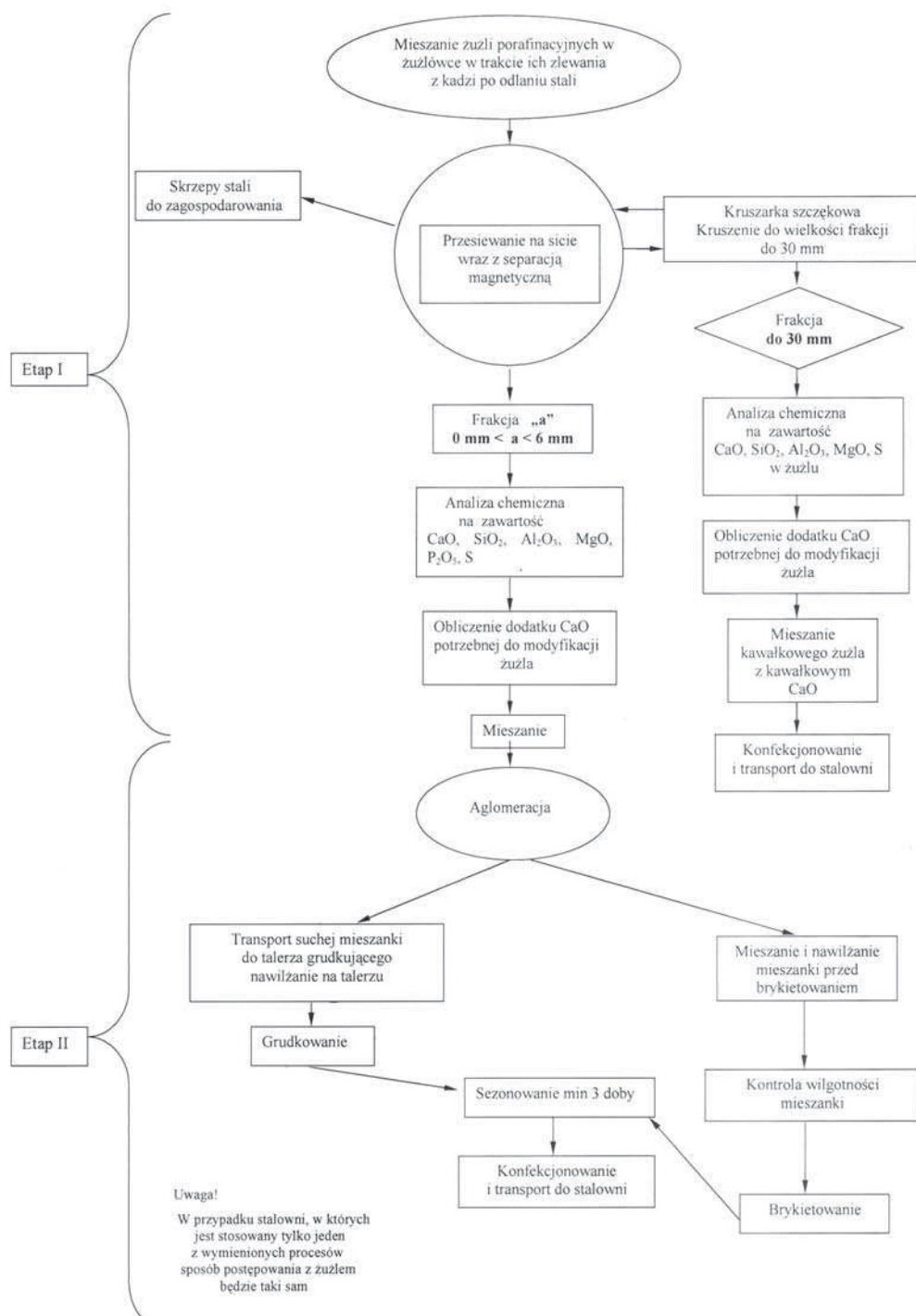
Na podstawie wyników prób przemysłowych wytapiania stali w piecu łukowym UHP o pojemności 30 Mg z użyciem brykietów na osnowie żużli z procesów pozapiecowej obróbki ciekłej stali stwierdzono, że:

- stopień odsiarczenia, jak i stopień odfosforowania kąpieli stalowej w piecu uległ poprawie w porównaniu z wytopami wykonanymi z użyciem samego wapna palonego,
- w wytopach próbnym w elektrycznym piecu łukowym nie wystąpiła redukcja zwrotna Cr, Ni, Mo z żuźla utworzonego z brykietów i wapna palonego.
- stosowanie aglomeratu żuźlowego może prowadzić do obniżenia zużycia energii elektrycznej (najniższe wielkości zużycia energii elektrycznej zaobserwowano przy dodatku od 25 % mas. do 40 % mas. brykietów zamiast wapna palonego), a także do skrócenia czasu trwania wytopu (średni czas trwania wytopu uległ skróceniu o 7,5 min.).

Próby zastosowania aglomeratu w postaci grudek, jako zamiennika wapna palonego w procesie rafinacji stali w LF, nie wykazały negatywnego oddziaływania na obrabianą stal. Zaobserwowano, że użycie aglomeratu powoduje szybkie „formowanie” żuźla rafinacyjnego.

Efekt ekonomiczny zastąpienia części wapna hutniczego aglomeratem na osnowie stalowniczych żużli porafinacyjnych będzie różny w różnych stalowniach i zależeć będzie od kilku czynników, w tym:

- kosztu wytwarzania tego materiału (aglomeratu) wraz z kosztami sezonowania i magazynowania,
- udziału aglomeratu w mieszance żuźlotwórczej dodawanej do agregatu metalurgicznego (im większy będzie udział tego materiału w stosunku do wapna hutniczego tym oszczędności będą większe),
- ceny wapna palonego pozyskiwanego przez daną hutę, która zależy od wielkości kontraktowanych partii, odległości od producenta, itp.,
- obecnych kosztów składowania lub wykorzystywania żużli porafinacyjnych.



Rys. 1. Schemat technologii modyfikacji składu chemicznego i aglomeracji żużli

Fig. 1. Diagram of slag chemical composition modification and agglomeration technology



Brykiety



Grudki

Rys. 2. Aglomeraty na osnowie żużli porafinacyjnych użyte w testach przemysłowych wytopiania i rafinacji stali

Fig. 2. Agglomerates on the base of refining slags used in the industrial steel melting and refining tests

Na podstawie przeprowadzonych szacunków ustalono, że przetworzenie żużla porafinacyjnego w aglomerat na miejscu (w hucie) i zastąpienie nim części wapna hutniczego da istotne efekty ekonomiczne.

Próby zastosowania „nowego” materiału do tworzenia żużla w piecu EAF wykazały, że można przy jego użyciu zastąpić do 40% mas, a w pieco-kadzi do 30% mas. wapna palonego, stosowanego obecnie. Zastosowanie „nowego” materiału żużlotwórczego wpłynęło korzystnie na przebieg procesu tworzenia się aktywnego żużla w piecu, jak i w procesach obróbki poza piecem, co skutkowało niższą końcową zawartością fosforu i siarki w kąpieli stalowej oraz tendencją do obniżania zużycia energii elektrycznej w porównaniu do wytopu z użyciem wapna palonego.

Ponadto recykling wewnętrzny żużli ma istotne znaczenie dla środowiska, ograniczając wykorzystania złóż naturalnych i emisje CO₂ związane z produkcją wapna hutniczego.

Wdrożeniem tej technologii zainteresowane są obecnie dwie stalownie elektryczne działające na terenie Polski.

2.2. WYKORZYSTANIE ODPADOWYCH ŻUŻLI STALOWNICZYCH DO IZOLACJI CIEPLNEJ NADLEWU WLEWKÓW KONWENCJONALNYCH

Celem pracy statutowej o powyższym tytule było zbadanie możliwości wykorzystania zużytych żużli obróbkowych w materiałach do izolacji cieplnej nadlewu wlewka konwencjonalnego [3]. W jej wyniku opracowano skład materiału izolacyjnego na podstawie materiałów odpadowych z wykorzystaniem różnych środków spieniających. Określono właściwości nowego materiału, w tym wytrzymałość na ściskanie i zginanie oraz izolacyjność cieplną. Przeprowadzone testy opracowanych materiałów potwierdziły ich wysoką izolacyjność i przydatność do wykonywania ociepleń nadlewu wlewka klasycznego.

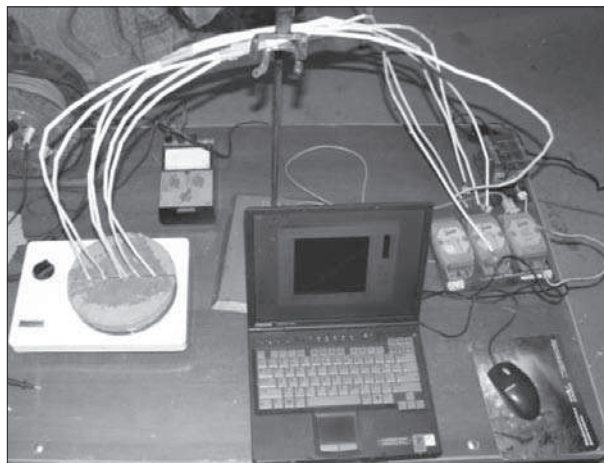
Jako podstawowego surowca do wykonania materiałów izolacyjnych nadlewu użyto pyliste porafinacyjne żużle z procesów pozapiecowej obróbki stali (LF i VAD), których gęstość waha się od 2,59 g/cm³ do 2,78 g/cm³.

Żużle w przygotowanych mieszankach pełnią rolę materiału ogniotrwałego oraz spoiwa, gdyż ich dominującym składnikiem mineralogicznym jest krzemian dwuwapniowy, który jest składnikiem cementu portlandzkiego.

Celem dodatkowego zwiększenia wytrzymałości na uszkodzenia, do związania sypkich i włóknistych surowców w „monolit” używane były spoiwa: cement hutniczy i wapno hydratyzowane.

Badane materiały izolacyjne skomponowano z żużla porafinacyjnego, cementu hutniczego wapna hydratyzowanego użytych w tych samych proporcjach. Różniły się one między sobą zastosowanym dodatkiem spulchniającym. W jednym przypadku był to proszek metaliczny glinu, w drugim proszek cynku, w trzecim środek pieniący z dodatkiem detergentu a w czwartym odpad z cięcia i szlifowania rur tekturowych.

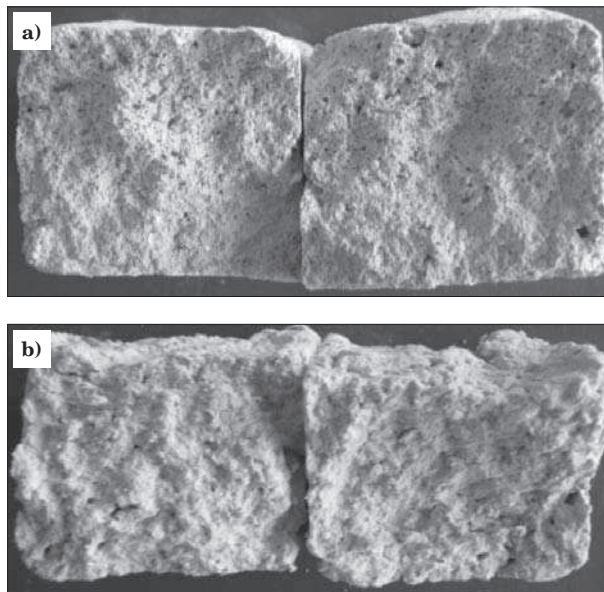
Z powyższych surowców wykonano krążki do zbadania ich izolacyjności cieplnej, wykorzystując do tego celu opracowane własne stanowisko (Rys. 3). W tym celu z badanych materiałów wykonano okrągłe płyty o średnicy 210 mm i grubości 35 mm. Jako element



Rys. 3. Stanowisko do badania zachowania się materiałów podczas ich nagrzewania

Fig. 3. Test stand to examine the behavior of materials while heating

grzejny użyto kuchenkę elektryczną z żeliwną płytą grzewczą o średnicy równej średnicy płyt badanych materiałów. W płytach badanych materiałów zamontowano termopary. Każdy krążek ogrzewano przez około 20 minut. Izolacyjność oceniano na podstawie różnicy wartości temperatur między dolną i górną powierzchnią płyty. Zbadano także przełomy materiałów po zakończeniu próby izolacyjności (Rys. 4).



Rys. 4. Przełom materiału izolacyjnego: a) spulchniacz w postaci proszku metalu, b) spulchniacz w postaci celulozy

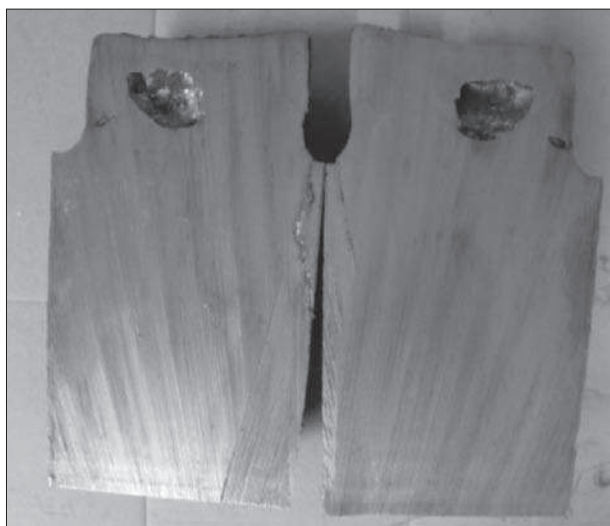
Fig. 4. Fracture of insulating material: a) made of metal powder as fluff agent, b) made of cellulose as fluff agent

Z badań wynika, że materiał wykonany z zastosowaniem spulchniacza w postaci proszku metalu charakteryzuje się najniższym współczynnikiem przewodzenia ciepła.

Średnia gęstość materiałów, których przełomy pokazano na rys. 4 wynosiła 0,8 g/cm³ dla spulchniacza w postaci proszku metalu oraz 0,7 g/cm³ dla spulchniacza w postaci celulozy. Mierzono również wartość siły ściskającej i zginającej próbek opracowanych materia-

łów. Wartości sił zginającej i ściskającej dla pierwszego materiału wynosiły odpowiednio 8,3 KG i 7,9 KG, a dla drugiego materiału 7,9 KG i 10,9 KG. Z powodu małej wytrzymałości tych materiałów konieczne będzie ich zbrojenie siatką z drutu stalowego.

Ocenę przydatności materiału izolacyjnego do ocieplania nadlewu wlewka zweryfikowano analizując obraz powstałej jamy skurczowej wlewka stalowego. W tym celu w warunkach laboratoryjnych odlano wlewki o masie 25 kg z użyciem nadstawek z izolacją wykonaną z badanych materiałów. Nadstawkę wykonaną z materiału izolacyjnego ze spulchniaczem w postaci proszku metalu o grubości warstwy izolacyjnej około 40 mm zalano stalą o składzie chemicznym 0,12% C, 0,4% Mn, 0,12% Si, 0,01% P, 0,009% S, 0,01% Al i temperaturze stali przed jej odlaniem 1548°C. Po zakończeniu odlewania lustro metalu w nadstawce nie zasypywało żadną zasypką. Obraz uzyskanej jamy skurczowej w nadlewie w przekroju poprzecznym przedstawiono na rys. 5. Jama skurczowa całkowicie zlokalizowana jest w objętości nadlewu, powyżej linii podziału nadlewkopus wlewka. Taki obraz jamy jest bardzo korzystny i świadczy o prawidłowej funkcji cieplnej nadlewu.



Rys. 5. Obraz jamy skurczowej powstałej w nadlewie wlewka, którego izolację cieplną wykonano z materiału „a”

Fig. 5. Contraction cavity occurred in top head of ingot with thermal insulation made of material "a"

Zrealizowane badania wykazały, że możliwe jest zastosowanie żużli porafinacyjnych do wykonywania materiałów izolujących nadlewy wlewków stalowych. Najkorzystniejszy kształt jamy skurczowej wlewka uzyskano w przypadku zastosowania materiału izolacyjnego ze spulchniaczem w postaci proszku metalu. Ustalono, że maksymalny udział żużli w mieszankach do produkcji materiałów izolacyjnych nie powinien przekraczać 70 % mas. Celem podniesienia wytrzymałości tych materiałów, jako spoiwa należy użyć cementu w ilości nie większej niż 20 % mas. i wapna hydratyzowanego w ilości nie większej niż 10 % mas. Powierzchnię materiału izolacyjnego w nadstawce wlewka należy zabezpieczyć przed penetracją stali, przy użyciu masy ogniotrwałej.

3. WYKORZYSTANIE ODPADOWEJ BIOMASY

Wykorzystanie biomasy w krajowej metalurgii stało to w głównej mierze stosowanie łuski ryżowej w roli materiału izolującego do kadzi pośrednich i na nadlewy (głowy) wlewków konwencjonalnych. Fakt ten był inspiracją pracy badawczej realizowanej w IMŻ, która miała na celu rozeznanie możliwości zastąpienia importowanej łuski ryżowej krajowym odpadem z przemysłu spożywczego [4, 5]. Łuska ryżowa stosowana w przemyśle hutniczym i odlewniczym określana jest jako „popiół łuski ryżowej” lub „łuska ryżowa palona”. W rzeczywistości jest ona poddawana obróbce termicznej w wysokiej temperaturze, aby usunąć z niej części lotne. Ze składu chemicznego palonej łuski wynika, że jest to sucha destylacja z częściowym wypaleniem węgla zawartego w łusce. W ramach wykonanej w IMŻ pracy badawczej zbadano dziewięć odpadów z przemysłu spożywczego, a mianowicie otręby: pszenicy, żyta, owsa, jęczmienia i kukurydzy oraz łuski: gryki, prosa, słonecznika i orzecha ziemnego z krajowej przeróbki tego produktu (Rys. 6). Wybierając poszczególne odpady roślinne kierowano się podobieństwem do łuski ryżowej co do kształtu i wielkości. Ponadto badaniu poddano surowiec wyjściowy do produkcji palonej łuski ryżowej czyli surową łuskę ryżową oraz jej handlową postać stosowaną w hutnictwie.

Wszystkie pozyskane odpady biomasy zostały poddane jednokrotnej procedurze badawczej. W pierwszym etapie poszczególne próbki poddawano analizie termicznej w atmosferze obojętnej, a w następnym – produkty tej operacji poddawano analizie w atmosferze utleniającej. Temperaturę podczas analizy termicznej podnoszono z prędkością 10°C/min od temperatury otoczenia (ok. 20°C) do temperatury końcowej 800°C.

Po zakończeniu analizy następowało chłodzenie badanych materiałów w atmosferze obojętnej, tak aby produkt nie uległ w tym czasie utlenieniu. Ten etap badań odzwierciedlał wstępne przygotowanie łuski ryżowej lub innych odpadów biomasy przed ich zastosowaniem w roli zasyпки ocieplająco-izolującej. Produkt pierwszego etapu poddawany był drugiej analizie termicznej, ale tym razem w powietrzu syntetycznym. Ten etap badań symulował docelową pracę materiału powstałego w wyniku suchej destylacji, czyli nagrzewanie się w atmosferze powietrza i w konsekwencji utlenianie węgla. Podobnie jak w poprzednim etapie prędkość nagrzewania wynosiła 10°C/min, a temperaturę końcową ustalono na 800°C.

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki analizy termicznej dla otrębów jęczmiennych. Rysunek „A” przedstawia wyniki badań w atmosferze argonu, a rysunek „B” w powietrzu atmosferycznym materiału otrzymanego w pierwszym etapie. Na podstawie analizy w atmosferze obojętnej ustalono między innymi temperaturę końca destylacji oraz ubytek masy podczas destylacji, a w atmosferze utleniającej określono parametry istotne z punktu widzenia docelowego zastosowania biomasy w roli zasyпки izolująco-ocieplającej, a więc efekt energetyczny i temperaturę początku procesów egzotermicznych.

Ważniejsze wyniki analizy termicznej wszystkich badanych materiałów zestawiono w tabeli 2. Z danych tam zamieszczonych wynika, że przebadane odpady biomasy mają zasadniczo podobne parametry jak łu-



Rys. 6. Odpadowa biomasa z przemysłu spożywczego poddana badaniom

Fig. 6. Biomass waste from the food industry which has been tested

ska ryżowa, przy czym część z nich charakteryzuje się wartościami wyższymi wybranych parametrów, a część niższymi wartościami niż łuska ryżowa. Stwarza to dogodnie warunki do swobodnego komponowania zasypek o szerokim zakresie parametrów użytkowych poprzez mieszanie różnych odpadów zbożowych.

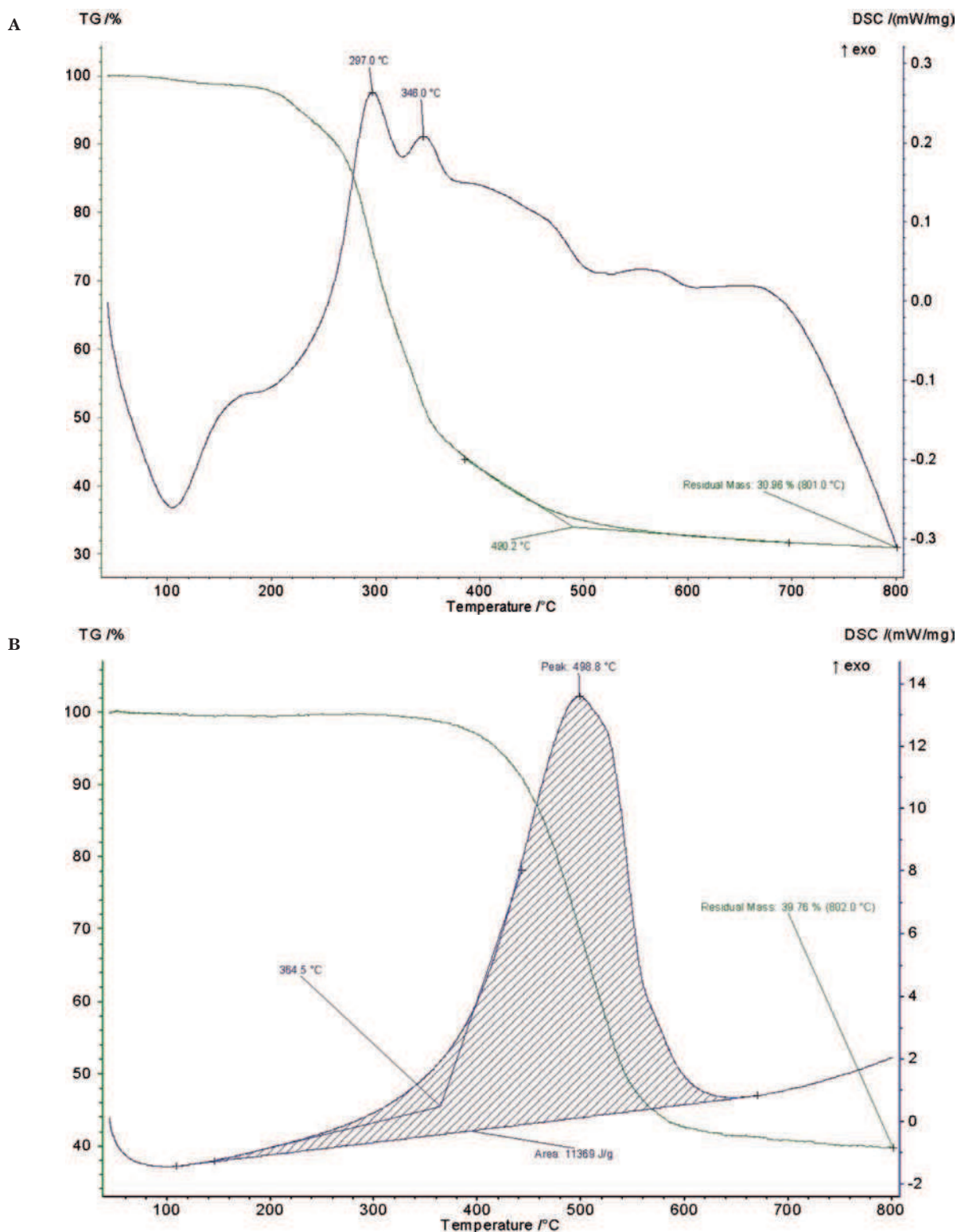
Ponadto analizie termicznej w atmosferze utleniającej poddano dodatkowo paloną łuskę ryżową stosowa-

ną w hutnictwie (wobec wcześniejszego wypalania nie było potrzeby wykonywania analizy w atmosferze obojętnej). W tym przypadku zarówno efekt energetyczny, jak i ubytek masy podczas spalania są zdecydowanie niższe niż pozostałych odpadów, co wynika z charakteru wstępnej obróbki termicznej (większość węgla uległa wypaleniu).

Tabela 2. Zbiorcze zestawienie ważniejszych wyników analizy termicznej dla poszczególnych odpadów zbożowych

Table 2. Summary of major results of thermal analysis for individual cereal wastes

Rodzaj odpadu biomasy	Temp. końca destylacji °C	Ubytek masy podczas destylacji % mas.	Początek procesów egzotermicznych °C	Maksimum procesów egzotermicznych °C	Energia reakcji egzotermicznych J/g	Ubytek masy podczas spalania % mas.
otręby jęczmienne	490,2	69,04	364,5	498,8	11369	60,24
otręby żytnie	487,5	69,32	377,3	510,2	10848	57,92
otręby pszenne	473,3	70,05	393,7	506,9	10904	61,57
otręby owsiane	456,0	71,79	420,5	539,8	10106	64,05
otręby kukurydziane	460,2	69,77	373,9	562,8	15068	71,71
łuska gryki	378,1	64,23	349,9	508,0	18722	79,88
łuska prosa	475,9	59,41	379,2	539,9	12254	58,10
łuska orzecha ziem.	482,0	73,32	331,1	459,1	19670	78,30
łuska słonecznika	352,3	67,61	418,6	535,9	15568	70,50
łuska ryżowa	366,7	63,04	371,9	502,7	10786	52,97
palona łuska ryżowa	-	-	396,0	497,5	1824	11,10



Rys. 7. Zmiana masy (TG) i strumienia ciepłego (DSC) w funkcji temperatury dla próbki otrębów jęczmiennych w atmosferze obojętnej (A) i w utleniającej (B)

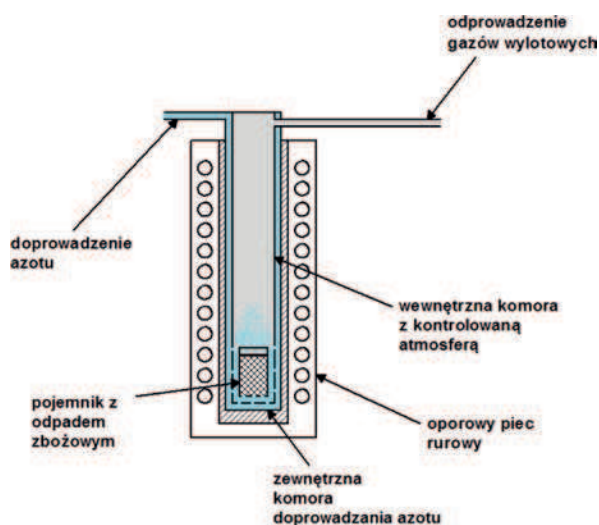
Fig. 7. Change in weight (TG) and heat flow (DSC) as a function of temperature for a sample of barley bran under inert atmosphere (A) and oxidizing atmosphere (B)

Wyniki analizy termicznej wykazały, że wobec wysokiego ubytku masy niektórych odpadów z krajowych zbóż, sięgającego do blisko 80% mas, konieczne może być uzupełnienie ich składu materiałem nie ulegającym destrukcji w wysokiej temperaturze, aby zapobiec zbyt znacznemu spadkowi masy zasypki, co mogłoby prowadzić do unoszenia jej prądami termicznymi po-

wietrza i w konsekwencji ograniczenia funkcji izolacji termicznej. Jednakże wszystkie z badanych materiałów odpadowych miały porównywalny lub znacznie większy efekt egzotermiczny niż łuska ryżowa, co pozwoliło uznać je za materiały perspektywiczne z punktu widzenia poszukiwania komponentu do sporządzania zasypek ocieplająco-izolujących. Parametr ten jest tak-

że istotny z punktu widzenia procesu suchej destylacji łuski. Dzięki wysokiemu efektowi cieplnemu proces suchej destylacji może być energetycznie samowystarczalny, a nawet być źródłem energii.

Ilość materiału poddawanego analizie termicznej była niewielka i niewystarczająca do dalszych badań. W związku z tym wykonano specjalne stanowisko badawcze do obróbki termicznej większych porcji odpadowej biomasy. Stanowisko zbudowano na bazie oporowego pieca rurowego z kontrolowaną temperaturą i atmosferą, do którego wprowadzany był odpowiedni kosz, pozwalający załadować od 50 do 200 gramów odpadów zbożowych, w zależności od ich gęstości pozornej. Schemat urządzenia przedstawiono na rys. 8, a zdjęcie stanowiska badawczego na rys. 9. Na schemacie nie zaznaczono termopary, która była umieszczana centralnie w koszu na odpady zbożowe.



Rys. 8. Schemat stanowiska do suchej destylacji odpadów zbożowych

Fig. 8. Diagram of dry distillation stand

Piec nagrzewano do osiągnięcia temperatury 800°C, a następnie utrzymywano w tej temperaturze przez 20 minut. Chłodzenie biomasy podobnie jak grzanie i wygrzewanie odbywało się w atmosferze azotu. Przykładowe produkty uzyskane w wyniku obróbki termicznej przedstawiono na rysunku 10, a wyniki badania składu chemicznego produktów w tabeli 3.

Wyniki badania składu chemicznego krajowych odpadów z przemysłu spożywczego potwierdziły, że dzięki wysokiej zawartości węgla, mogą być one wartościowym komponentem zasypek ocieplających. Natomiast jako



Rys. 9. Stanowisko do suchej destylacji odpadów zbożowych – widoczny dym będący efektem podgrzewania odpadów (zaznaczono czerwoną linią)

Fig. 9. Dry distillation stand – visible smoke which is a result of heating the cereal wastes (marked with red line)



Rys. 10. Produkty suchej destylacji odpadów zbożowych

Fig. 10. Products of dry distillation of cereal wastes

zamiennik łuski ryżowej najlepiej nadają się, ze względu na wysoki udział SiO_2 , odpady z prosa i pszenicy. Ponieważ uprawa prosa jest niewielka otręby pszenicy mogą stanowić główną alternatywę dla łuski ryżowej.

Tabela 3. Zawartość ważniejszych składników w produktach otrzymanych w wyniku suchej destylacji odpadowej biomasy
Table 3. Contents of major ingredients in products obtained from dry distillation of waste biomass

Rodzaj odpadu	Zawartość węgla wolnego % mas.	Zawartość SiO_2 % mas.	Zawartość FeO % mas.
otręby jęczmienne	72,7	7,98	1,52
otręby żytnie	62,8	11,09	2,38
otręby pszenne	64,4	18,18	1,18
otręby owsiane	84,0	0,55	1,53
łuska gryki	87,9	0,46	2,66
łuska prosa	62,9	27,60	2,42
łuska orzecha ziem.	77,6	1,04	1,33
łuska słonecznika	79,1	0,31	2,98
łuska ryżowa	51,3	40,6	1,42

W przypadku pozostałych odpadów biomasy powinny być one uzupełniane odpadami ceramicznymi zwiększającymi udział krzemionki. Takim dodatkiem może być np. żużel ze spalania węgla, który jest bogaty w SiO_2 lub inny podobny materiał.

Praktyczną przydatność krajowej biomasy jako zamiennika łuski ryżowej sprawdzono w warunkach laboratoryjnych stosując ją do ocieplenia głowy wlewka stalowego. Na potrzeby doświadczenia przygotowano zasypkę ocieplająco-izolującą z krajowych odpadów zbożowych oraz dodatkowego składnika ceramicznego. Do sporządzenia mieszanki użyto mieszanki produktów suchej destylacji wybranych odpadów biomasy oraz jako drugi komponent zastosowano żużel z fluidyzacyjnego spalania węgla brunatnego. Udział obu składników wynosił po 50% mas.

Próbie przeprowadzono z wykorzystaniem 25 kg pieca indukcyjnego, w którym roztopiono złom stalowy i po osiągnięciu temperatury 1560°C odlano do wlewnicy z nadstawką. Bezpośrednio po odlaniu na powierzchnię metalu we wlewnicy naprowadzono zasypkę (Rys. 11).



Rys. 11. Głowa wlewka pokryta zasypką izolująco-ocieplającą na bazie odpadów zbożowych

Fig. 11. Ingot head covered with insulating-heating casting powder made of cereal wastes

Wlewek pozostawiono do wystygnięcia, a przez pierwsze kilkanaście minut obserwowano zachowanie zasypki. W żadnym momencie nie zaobserwowano dymienia lub wydzielania się gazów powodujących dyskomfort osób przebywających w pobliżu. Po wystygnięciu wlewka zasypka nie była w żadnym obszarze spieczona i zachowała swój ziarnisty charakter. W celach porównawczych podobny wytop wykonano z zastosowaniem łuski ryżowej do ocieplenia głowy wlewka.

Wlewki po wyciągnięciu z wlewnicy zostały przecięte na pół celem oceny wielkości i głębokości zalegania jamy skurczowej (Rys. 12 i 13), a wyniki zestawiono w tabeli 4. Wysokość głowy wlewka wolna od jamy skurczowej wyniosła w przypadku wlewka pokrytego zasypką z krajowej biomasy 48 mm, a łuską ryżową 45 mm, natomiast różnica pomiędzy wysokością skrajną i w miejscu najgłębszym jamy wyniosła odpowiednio 19 mm i 30 mm. Uzyskany wynik należy więc uznać za bardzo dobry. Wysokość głowy wlewka wolnej od jamy była większa, a powierzchnia jamy bardziej płaska.

Z przedstawionych w tabeli 4 danych oraz rysunków 12 i 13 wynika wyraźna przewaga zasypki z udziałem odpadów zbożowych w stosunku do łuski ryżowej. Nierówności zauważalne na powierzchni głowy wlewka

Tabela 4. Parametry jamy skurczowej wlewka ok. 25 kg w zależności od zasypki pokrywającej głowę wlewka

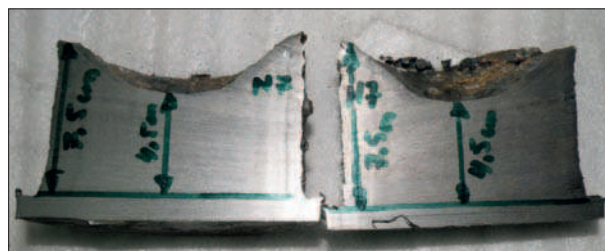
Table 4. Parameters of contraction cavity in ingot of approx. 25 kg depending on casting powder covering the top head of ingot

Rodzaj zasypki	Wysokość głowy bez jamy skurczowej, mm	Różnica pomiędzy najwyższym miejscem głowy, a najgłębszym miejscem jamy, mm
łuska ryżowa	45	30
zasypka z krajowych odpadów zbożowych	48	19



Rys. 12. Kształt jamy skurczowej wlewka, którego nadlew zaizolowano zasypką na bazie krajowej biomasy

Fig. 12. Shape of ingot's contraction cavity; the ingot was insulated by casting powder made of domestic biomass waste



Rys. 13. Kształt jamy skurczowej wlewka, którego nadlew zaizolowano łuską ryżową

Fig. 13. Shape of ingot's contraction cavity; the ingot was insulated by casting powder made of rice husk

pokrytego zasypką z odpadów zbożowych są najprawdopodobniej wynikiem zastosowania niesuszonego żużla z elektrowni. Zastosowanie odpowiednio przygotowanych komponentów powinno dodatkowo poprawić i tak już bardzo dobre wyniki osiągane przez zasypkę na bazie odpadów zbożowych z dodatkiem żużli z elektrowni.

Z przeprowadzonych badań wynika duża przydatność krajowych odpadów zbożowych (prawdopodobnie w połączeniu z innymi odpadami) jako zamienników stosowanej obecnie w hutnictwie i odlewnictwie łuski ryżowej. Zebrany materiał pozwala uznać, że odpowiednio przygotowane odpady zbożowe mogą być bardzo przydatne jako komponent zasypki z efektem egzotermicznym. Dzięki dużemu bogactwu węgla można je będzie stosować do wytwarzania takich produktów, jak zasypki ocieplające - lunkieryty lub zasypki smarujące, a to oznacza zastępowanie surowców nieodnawialnych odnawialnymi surowcami roślinnymi. Aby w skali przemysłowej stosować krajowe odpady zbożowe i inne odpady z przemysłu spożywczego w metalurgii konieczne jest opracowanie i wdrożenie opłacalnej technologii suchej destylacji tychże materiałów.

4. WYKORZYSTANIE ZGARÓW I INNYCH ODPADÓW

Wstępnie przetopione żuźle syntetyczne stanowią najwartościowszy materiał żuźlotwórczy, pożądany szczególnie dla obróbki pozapiecowej. Istotną wadą tych żuźli jest wysoka cena, co związane jest głównie z dużym zapotrzebowaniem na energię podczas ich wstępnego przetapiania. Cenę tę można obniżyć poprzez stosownie tańszych surowców odpadowych (przynajmniej w pewnym zakresie). Jednakże największe oszczędności można uzyskać ograniczając zużycie energii. Zagadnieniom powyższym poświęcona była praca badawcza zrealizowana w IMŻ [6]. Zasadniczym jej celem było laboratoryjne wytworzenie monolitycznych żuźli syntetycznych w piecu indukcyjnym z wykorzystaniem surowców odpadowych na podstawie numerycznych symulacji wykonywanych programem FactSage, przy użyciu, którego projektowano skład chemiczny i fazowy żuźli. Ponadto w ramach pracy wykonano wytop doświadczalny żuźla wollastonitowego w półprzemysłowym piecu szybowym z częściowym zastosowaniem surowców odpadowych.

Żuźle metalurgiczne do obróbki pozapiecowej zawierają w przeważającej większości cztery zasadnicze tlenki, a mianowicie CaO, Al₂O₃, SiO₂ i MgO —przy czym zwykle dominują dwa pierwsze oraz kilka innych związków o większym lub mniejszym stężeniu w zależności od przeznaczenia żuźla. Wyjątkiem są żuźle kwaśne, w tym wollastonitowe, gdzie dominującą pozycję zajmują SiO₂ i CaO.

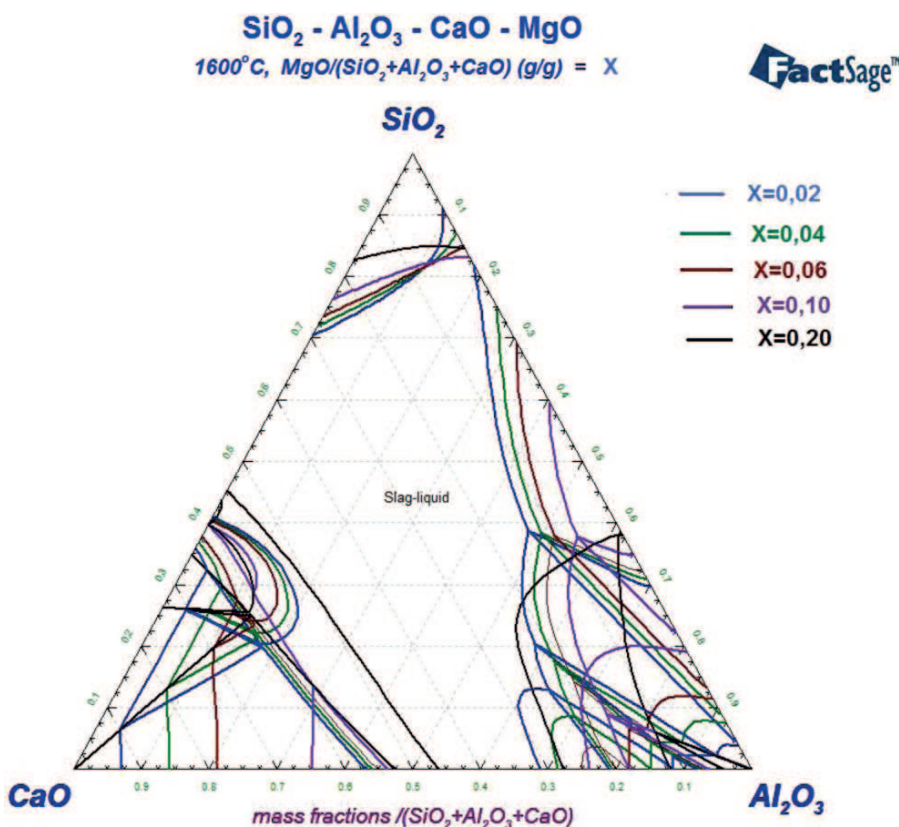
Projektowanie składu chemicznego żuźli wspomagały obliczenia numeryczne wykonane za pomocą programu FactSage. Jednym z celów tych obliczeń było określenie pożądanej zawartości MgO w zasadowych żuźlach

syntetycznych. Obecność tego tlenku w żuźlu jest bardzo korzystna z punktu widzenia ochrony wyłożenia ogniowatego. Z drugiej jednak strony zwiększanie zawartości MgO w żuźlu wpływa na wzrost temperatury topnienia i tym samym gęstości żuźla, a to powoduje spadek jego zdolności rafinacyjnych. Ważnym aspektem doboru składu żuźla jest między innymi znalezienie zakresu, w którym żuźel ma jeszcze dobre właściwości metalurgiczne, a jednocześnie jego destrukcyjne oddziaływanie na wymurówkę jest ograniczone.

Dzięki numerycznej symulacji np. programem FactSage można prześledzić jak zmieniać się będzie obszar ciekłego żuźla ze zmianą udziału MgO w danej temperaturze (Rys. 14). Stwierdzono, że ze wzrostem udziału MgO (wprowadzanego do żuźla celem ograniczenia jego oddziaływania na wymurówkę magnezytową) obszar ciekłego żuźla w temperaturze 1600°C zmienia się następująco:

- przesuwają się do środka trójkąta składów (oddala się od rogu układu CaO), przy czym do około 10% mas. MgO zmiany są niewielkie,
- zbliża się do rogu z dużą zawartością SiO₂,
- zbliża się do rogu układu z dużą zawartością Al₂O₃, przy czym zmiany dla udziałów do 10% mas. MgO przebiegają wzdłuż linii bez mała równoległych, natomiast przy 20% mas. zawartości MgO granica obszaru ciekłego przesuwają się do środka układu.

Na tej podstawie stwierdzono, że zawartość MgO w żuźlu w ilości poniżej 10% mas. nie wpływa znacząco na jego temperaturę topnienia. W związku z tym przy projektowaniu składów żuźli z udziałem MgO zaproponowano składy o zawartości MgO nie przekraczającej 10% mas., ale leżące blisko tej granicy. Ponadto za pomocą symulacji numerycznych określono, jak zmiana składu żuźla wpłynie na przebieg krzepnięcia (na temperatury likwidus i solidus i skład fazowy żuźla po jego



Rys. 14. Układ pseudo-czteroskładnikowy SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO dla stałych zawartości MgO równych 2, 4, 6, 10 i 20 % mas. w temperaturze 1600°C; symulacja przy użyciu bazy FACT-SLAG

Fig. 14. The pseudo-quaternary equilibrium system SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO with MgO content equal to 2, 4, 6, 10 and 20 wt.% at 1600 °C; simulation made using FACT-SLAG database

skrzepnięciu) projektowanych żużli w tym wollastonitowych.

Do wytwarzania monolitycznych żużli syntetycznych wytypowano następujące materiały odpadowe: łupki węglowe, elektrowniany popiół lotny i zgary aluminiowe. Odpady te uzupełniały surowce pierwotne, a mianowicie kamień wapienny, dolomit i piasek kwarcowy.

Łupki węglowe wydają się najlepszym z wymienionych materiałów odpadowych do wytwarzania żużli kwaśnych. Zwłaszcza z perspektywy założonej docelowo technologii wytwarzania monolitycznych żużli syntetycznych, to znaczy procesu szybowego. Ze względu na kawałkową postać nie wymagają one praktycznie wstępnego przygotowania przed wprowadzeniem do pieca, a ponadto zawierają znaczącą ilość węgla, który poprawia bilans energetyczny procesu szybowego (Tab. 5). Skład chemiczny łupków narzuca też pewne ograniczenia. Obecność w ich składzie znaczącej ilości Al_2O_3 , przy wytwarzaniu żużli wollastonitowych z ograniczoną zawartością tego tlenku może limitować stosowanie łupków węglowych.

Popiół lotny pod względem składu chemicznego zawiera znacznie mniej siarki oraz kilka procent więcej korundu, jednakże pylista postać sprawia, że wymaga wstępnego przygotowania, a to zwiększa koszty wytwarzania żużli. Zgary albuminowe mają bardzo zróżnicowany skład chemiczny. W tabeli 6 zamieszczono zawartość dwóch podstawowych składników zgarów czyli Al_2O_3 i Al metaliczne w siedmiu próbkach pozyskanych na potrzeby niniejszej pracy. Do zestawienia składów żużli wytypowano próbkę nr 7 ze względu na najwyższe bogactwo glinu całkowitego. Pełny skład tej partii zgaru zamieszczono w tabeli 7.

Tabela 5. Skład chemiczny łupków węglowych i popiołu lotnego wykorzystywanych jako źródło SiO_2 do wytwarzania monolitycznych żużli syntetycznych

Table 5. Chemical composition of carbonaceous shales and fly ash used as the SiO_2 source for production of monolithic synthetic slags

Składnik	Materiał, % mas.	
	Popiół lotny	Łupki węglowe
Al_2O_3	23,46	16,68
C	-	11,2
CaO	3,34	4,48
Fe_2O_3	8,22	<0,01
FeO	-	4,29
K_2O	2,52	2,05
MgO	2,41	1,72
Na_2O	1,10	0,17
P_2O_5	0,32	0,13
S	0,11	0,41
SiO_2	50,82	46,58

Tabela 6. Zawartość Al metalicznego i Al_2O_3 w badanych próbkach zgarów

Table 6. Contents of metallic Al and Al_2O_3 in the examined melting loss samples

Lp.	Składnik	Zawartość, % mas.						
		Próbka 1	Próbka 2	Próbka 3	Próbka 4	Próbka 5	Próbka 6	Próbka 7
1	Al met	27,65	13,84	46,89	15,13	36,9	48,42	50,3
2	Al_2O_3	16,15	16,66	21,99	20,63	16,4	13,51	23,6

Tabela 7. Skład chemiczny zgarów aluminiowych wytwarzanych stosowanych do wytwarzania monolitycznych żużli syntetycznych, % mas.

Table 7. Chemical composition of selected aluminium melting losses used for production of monolithic synthetic slags, wt%

Lp	Składnik	zawartość
		% mas.
1	Al met	50,3
2	Al_2O_3	23,6
3	CaO	1,68
4	MgO	4,90
5	Fe całk	2,90
6	FeO	3,54
7	Fe_2O_3	0,23
8	SiO_2	11,72
9	S	0,12
10	Na_2O	0,060
11	K_2O	0,031
12	C	1,87
13	P	0,031
14	Cu	0,53
15	Ni	0,072
16	Cl	1,02
17	F	0,23
18	Sn	0,05
19	Cr	0,062

Prace zmierzały do wytworzenia dwóch rodzajów żużla syntetycznego, a mianowicie żużla zasadowego i wollastonitowego. Na podstawie symulacji numerycznych i obliczeń bilansowych zestawiono wsad do poszczególnych prób wytapiania żużli syntetycznych (Tab. 8). Cztery pierwsze żużle projektowano z myślą wytopienia żużla wollastonitowego z wykorzystaniem łupków jako źródła SiO_2 , dwa kolejne były w zamierzeniach żużlami zasadowymi – pierwszy lekko zasadowy, drugi wysoko zasadowy – a dwa ostatnie wykonano celem oceny przydatności popiołu lotnego do wytwarzania żużli syntetycznych.

Bazując na obliczeniach z których wynika, że zwiększenie zawartości MgO do ok. 10% mas. w żużlu typu CaO- Al_2O_3 - SiO_2 nie powoduje znaczącego pogorszenia płynności, opracowano skład żużla zasadowego z podwyższoną zawartością MgO – oznaczenie Z6. Żużel ten projektowany jako zasadowy, ale o wysokiej zawartości Al_2O_3 , a więc i dużej płynności dzięki wysokiej zawartości MgO nie powinien oddziaływać agresywnie na wymurówkę.

Tabela 8. Udział we wsadzie poszczególnych surowców dla poszczególnych wytopów żużli syntetycznych
Table 8. Percentage of individual raw materials in batch for individual synthetic slag melts

Nr	CaCO ₃ % mas.	łupek % mas.	zgary % mas.	piasek % mas.	dolomit % mas.	popiół % mas.
Z1	46,5	51,2	2,3			
Z2	42,6	46,8	10,6			
Z3	44,9	49,4	5,6			
Z4	47,6	52,4				
Z5	54,5		36,4	9,1		
Z6	45,5		36,4		18,2	
Z7	50,0					50,0
Z8	77,8					22,2

Żuźle wytapiano w tyglu molibdenowym. Tygiel ten napełniano materiałami żuźlotwórczymi, wkładano do tygla grafitowego, a następnie oba tygle były wprowadzane do pieca indukcyjnego. W piecu umieszczano następnie termoparę do pomiaru temperatury i rozpoczynano wytop trwający ok. 30 minut. Skład chemiczny wytopionych żużli zamieszczono w tabeli 9.

W żuźlach wytopionych z zastosowaniem łupków i popiołów lotnych występuje znaczna różnica pod względem zawartości siarki. W żuźlach Z1 do Z4, które były wytapiane ze wsadu zawierającego łupki węglowe, wahała się od 0,033% mas. do 0,039% mas. Żuźle wytworzone z popiołów lotnych oznaczonych od Z5 do Z8 zawierały od 0,023% mas. do wartości poniżej 0,004% mas. siarki. Wyższa siarka występuje w żuźlach, do wytworzenia których, obok popiołów lotnych stosowano zgary aluminiowe. Tam, gdzie wsad składał się wyłącznie z kamienia wapiennego, popiołów lotnych i ewentualnie dolomitu zawartość siarki jest poniżej 0,004% mas.

Wynika z tego, że żuźle, którym stawia się zadanie odsiarczania i tym samym wymóg niskiej zawartości siarki powinny być wytwarzane z popiołów lotnych. Zgary aluminiowe powinny być w miarę możliwości ograniczane w żuźlach zasadowych przeznaczonych do odsiarczania, a stosowane partie zbadane i wyselekcjonowane. Wadą popiołów lotnych, tak samo jak i zgarów

aluminiowych, jest pylista postać tych materiałów, co w docelowej technologii wymusza dodatkową operację ich aglomeracji przed stopieniem.

W przypadku wytwarzania żużli kwaśnych ograniczenia na zawartość siarki nie są tak ostre i łupki wydają się być atrakcyjnym materiałem. W takiej sytuacji odpada potrzeba jakiegokolwiek aglomeracji wsadu (kamień wapienny i łupki mają postać kawałkową), a także eliminuje się źródło substancji niepożądanych.

Docelową technologią wytwarzania monolitycznych żużli rafinujących z materiałów odpadowych jest w zamierzeniach wytapianie w piecu szybowym typu żeliwiak z kwaśnym wyłożeniem ogniotrwałym. Doświadczalny wytop wykonano w warunkach półprzemysłowych z wykorzystaniem żeliwiaka o średnicy 350 mm. Doświadczenie polegało na wytopieniu kwaśnego żuźla wollastonitowego z wsadu składającego się z koksu, kamienia wapiennego i łupka węglowego. Zakładana zasadowość żuźla liczona według formuły CaO/SiO₂ miała wynosić ok. 1.

Na podstawie danych fizykochemicznych wsadu określono proporcje kamienia wapiennego i łupka węglowego na ok. 45 : 55. Udział koksu w stosunku do masy pozostałych (nie energetycznych) składników wsadowych wyniósł 35% mas. Należy podkreślić, że żeliwiak nie był wyposażony w żadne systemy intensyfikacji procesu. Zestawienie wsadu przedstawiono w tabeli 10.

Tabela 9. Skład chemiczny i ważniejsze parametry metalurgiczne żużli wytopionych w piecu indukcyjnym
Table 9. Chemical composition and major metallurgical parameters of slags melted in induction furnace

Składnik	Oznaczenie żuźla							
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.	% mas.
Al ₂ O ₃	12,54	29,72	21,98	12,87	30,48	52,92	25,24	19,7
C	1,87	1,41	1,58	0,36	1,00	0,78	0,08	0,14
CaO	37,28	35,02	34,8	39,29	22,5	38,32	43,6	59,35
F	0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
FeO	2,55	2,55	2,72	1,87	3,73	1,19	1,87	1,02
K	1,08	0,84	0,82	1,03	0,02	0,014	1,09	0,16
MgO	1,7	2,31	2,04	1,64	0,67	7,46	1,95	1,3
MnO	0,19	0,16	0,22	0,4	0,26	0,026	0,052	0,027
MoO ₃	0,22	0,069	0,096	0,042	0,54	3,53	0,074	1,05
Na	0,11	0,1	0,1	0,1	0,041	0,018	0,3	0,11
P ₂ O ₅	0,039	0,08	0,08	0,046	0,12	0,085	0,03	0,025
S	0,033	0,037	0,039	0,004	0,023	0,023	<0,004	<0,004
SiO ₂	34,26	27,47	31,47	36,08	32,68	1,99	26,7	17,55

Tabela 10. Skład porcji wsadu dla wytopu w piecu szybowym typu żeliwiak

Table 10. Composition of batch portion for melting in cupola shaft furnace

Material	Masa, kg	Uwagi, % mas.	
Koks energetyczny	50	ok. 35% całości wsadu	
Kamień wapienny	40	ok. 65% całości wsadu	ok. 45% wsadu tlenkowego
Łupek węglowy	50		ok. 55% wsadu tlenkowego



Rys. 15. Wytop w piecu szybowym; A – Spust żużla z pieca szybowego, B – wytopiony żużel

Fig. 15. Melt in the shaft furnace; A – slag tapping, B – melted slag

Wytop w piecu szybowym przebiegał bez problemów. Stosowano ciągle spust żużla rynną przeznaczoną do spustu żużla przy zaślepionym otworze do spustu żeliwa (Rys 15). Skład chemiczny wytopionego żużla przedstawiono w tabeli 11. Wykonane badania potwierdziły przydatność odpadów z przemysłów górniczego i hutniczego do wytwarzania syntetycznych żużli dla metalurgii stali i odlewnictwa oraz możliwość zastosowania pieca szybowego do przetapiania przynajmniej niektórych rodzajów żużli.

Tabela 11. Skład chemiczny żużla wytopionego w piecu szybowym

Table 11. Chemical composition of slag melted in shaft furnace

Składnik	Zawartość, % mas.
Al ₂ O ₃	10,94
CaO	36,56
MgO	1,6
P ₂ O ₅	0,042
S	0,053
SiO ₂	36,37

Wytwarzaniem takich żużli zainteresowała się firma, w której wykonywany był wytop doświadczalny. Wymaga to jednak nakładów inwestycyjnych na wyposażenie żeliwiaka w systemy intensyfikacji dmuchu i opracowania przemysłowej technologii wytapiania żużli w takim piecu.

5. PODSUMOWANIE

Prace badawcze zrealizowane w Instytucie Metalurgii Żelaza w ostatnich kilku latach potwierdzają możliwość recyklingu odpadów hutniczych, a także wykorzystania odpadów biomasy z krajowego przemysłu spożywczego. Zawracanie do produkcji żużli z obróbki pozapiecowej, a także wytwarzanie syntetycznych żużli monolitycznych z odpadów przemysłu hutniczego i wydobywczego pozwala ograniczyć zużycie surowców pierwotnych oraz ograniczyć składowanie uciążliwych odpadów na składowiskach lub hałdach. Natomiast odpadowa biomasa z krajowego przemysłu spożywczego może częściowo zastąpić importowaną łuskę ryżową, a także stać się źródłem węgla w zasypkach ocieplających i ocieplająco-izolujących.

LITERATURA

- Krztoń H., Pogorzałek J., Różański P., Smolec B.: Określenie możliwości ponownego użycia żużli z pozapiecowej obróbki ciekłej stali. Charakterystyka zużytych żużli kadziowych, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, nr 6, 2009, s. 393-399
- Pogorzałek J., Różański P., Bulkowski L., Borecki M.: Recykling żużli z pozapiecowej obróbki ciekłej stali, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, nr 6, 2013, s. 447-455
- Pogorzałek J., Borecki M., Bulkowski L., Różański P.: Sprawozdanie z pracy badawczej IMŻnr S0-0776/BS, 2011, niepublikowane, 2011
- Borecki M., Stecko J., Pogorzałek J., Szypuła I., Bulkowski L., Różański P., Wittchem W.: Sprawozdanie z pracy badawczej IMŻ, SW-016/BS, 2012, niepublikowane
- Pogorzałek J., Borecki M., Różański P.: Badania nad wykorzystaniem Krajowej Biomasy do produkcji zasypek odlewniczych, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, tom 65, nr 4, 2013
- Borecki M., Różański P., Pogorzałek J., Bulkowski L., Stecko J., Wittchem W.: Sprawozdanie z pracy badawczej IMŻ, S0-0777/BS, 2011, niepublikowane