

Vliv termického zpracování a redukčních činidel na změnu obsahu škodlivých prvků ve směsi ocelářenského a vysokopecního kalu

Vladislav Kurka, Petr Jonšta, Ladislav Kander, Ivana Klásková

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, 703 00, Ostrava

Tento projekt je spolufinancován Evropským fondem pro regionální rozvoj v rámci Operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, reg. číslo projektu CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

Úvod – Literární rozbor

Rotační pec - Waelzův proces - metoda získávání Zn a kovů s nízkým bodem varu z metalurgického odpadu. Proces je založen na karbotermální redukci oxidů Zn a Fe, viz vybrané rovnice:

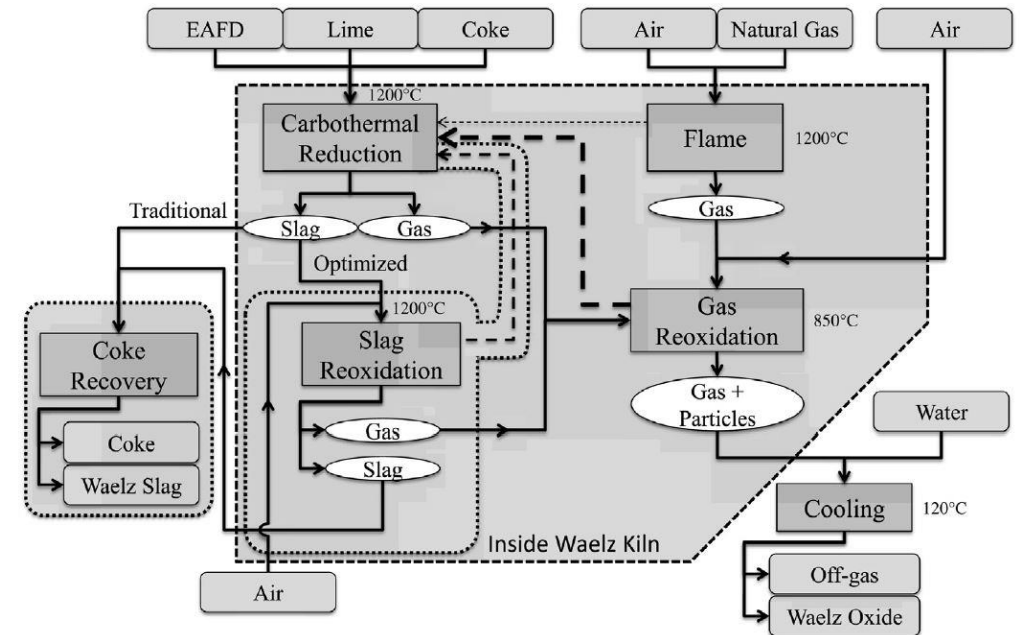
- $\text{ZnO (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{Zn (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (s)} + 3 \text{CO (g)} \rightarrow \text{Fe (s)} + 3 \text{CO}_2 \text{ (g)}$
- $\text{Zn (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{ZnO (s)}$
- $\text{CO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{CO}_2 \text{ (g)}$

Literatura doporučuje ke kalům přidat CaCO_3 , Fe_2O_3 a železné okuje – roste rychlost a účinnost redukce:

- ZnO:železným okujím v hmotnostním poměru 10:1.
- ZnO: Fe_2O_3 v hmotnostním poměru 20:1.
- Nejvyšší rychlosti redukce bylo dosaženo použitím CaCO_3 . Příčinou zrychlení reakce po přísadě CaCO_3 je rozklad CaCO_3 na CaO a CO_2 , který se účastní Boudouardovy reakce. Ideální poměr ZnO : CaCO_3 je 10:1.

Plynný reduktant:

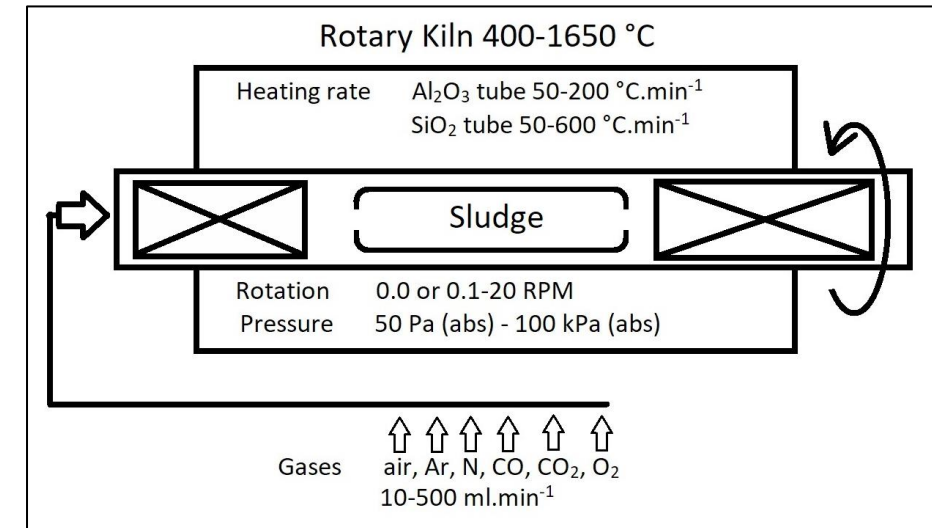
- metan: $2 \text{ZnO} + \text{CH}_4 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{Zn} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + 2 \text{H}_2 \text{ (g)}$
- oxid uhelnatý: $\text{ZnO (s)} + \text{CO (g)} \rightarrow \text{Zn (g)} + \text{CO}_2 \text{ (g)}$



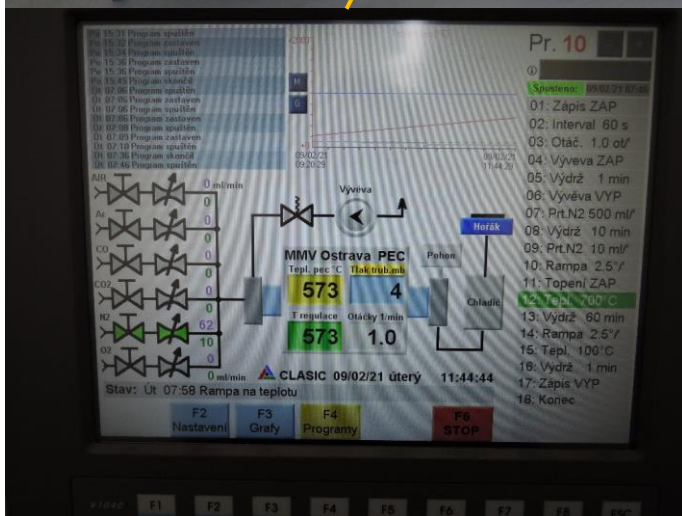
MMV - Laboratorní rafinační zařízení pro termické zpracování hutních odpadů

Základní technické parametry:

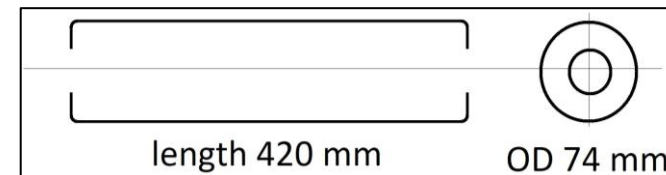
- korundová trubka Al_2O_3 \varnothing 90/80 x 1200 mm,
- křemenná trubka SiO_2 , pracovní část \varnothing 110 x 100 mm,
- rozsah pracovních teplot 400-1650 °C,
- krok regulace nastavení teploty 1 °C,
- teplota otevření trubky max. 200 °C,
- rychlost ohřevu i chlazení pro trubky Al_2O_3 je 50-200 °C.hod⁻¹,
- hmotnost vsázky \varnothing 0,1-25 mm, 0,1-0,6 kg,
- tlaky v trubkce 101-0,050 kPa (abs),
- měnitelná rotace trubky 0,1-20 ot.min⁻¹, nebo bez rotace,
- celkový příkon zařízení činí max 12 kW,
- použitelné a vzájemně mísitelné plyny: CO, CO₂, O₂, vzduch, N₂, Ar, s průtokem 10-500 ml.min⁻¹,
- vstupní tlaky plynů 2-3 bar.
- konstrukční rozměry jsou: šířka 2000 mm, hloubka 1000 mm, výška 1500 mm, celková hmotnost 370 kg.



MMV - Laboratorní rafinační zařízení pro termické zpracování hutních odpadů



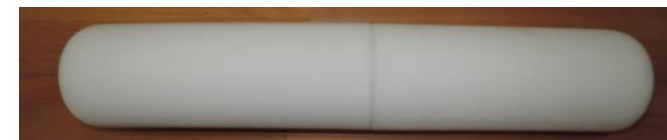
Experimenty - Vsázka



Chemické složení ocelářenského kalu a směsi ocelářenského a vysokopečního kalu a koksářenského prachu (wt. %)

	C	S	Fekov	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{total}	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
Ocelářenský kal (S.S.)	4.3	0.11	0.21	11.65	55.63	48.17	0.880	1.800	2.200	0.230
Ocelářenský a VP kal (S.S. a B.F.S.)	2.34	0.1	0.01	14.58	55.19	2.37	0.319	1.430	1.805	0.255
Koksářenský prach (C.O.D.)	86.45	0.53	x	x	x	x	x	x	x	x

	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅	BaO	CdO	CuO	PbO	Zn
Ocelářenský kal (S.S.)	1.65	1.12	0.230	0.030	0.010	<0.01	<0.01	0.100	0.430	11.17
Ocelářenský a VP kal (S.S. a B.F.S.)	1.09	0.97	0.265	0.004	0.017	0.008	0.000	0.137	0.408	7.77
Koksářenský prach (C.O.D.)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x



Experimenty - Postup

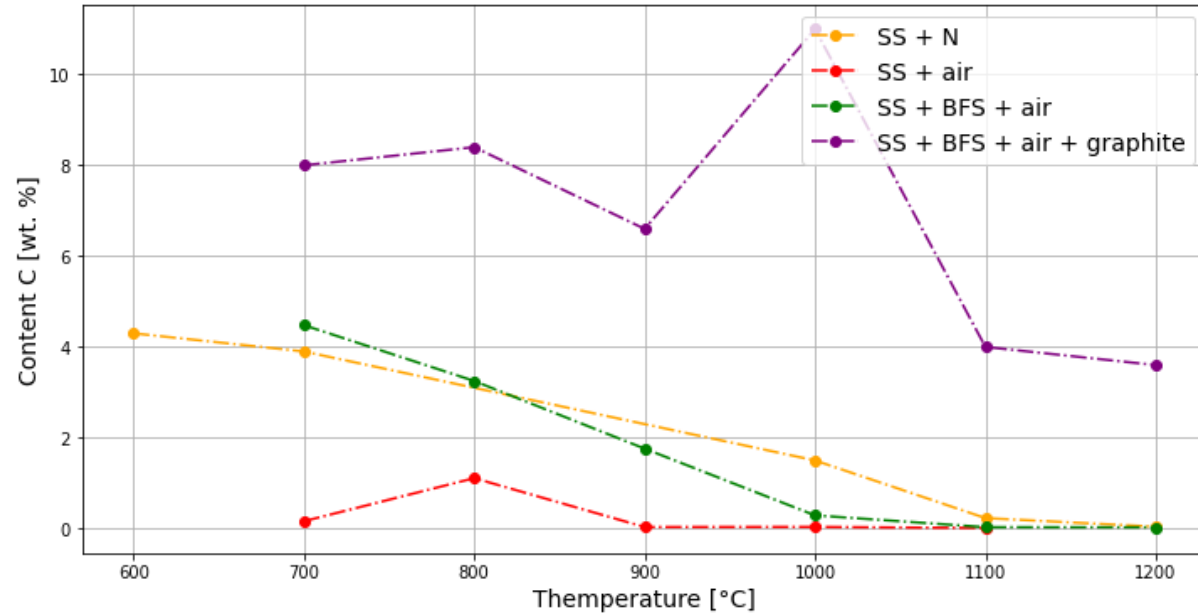
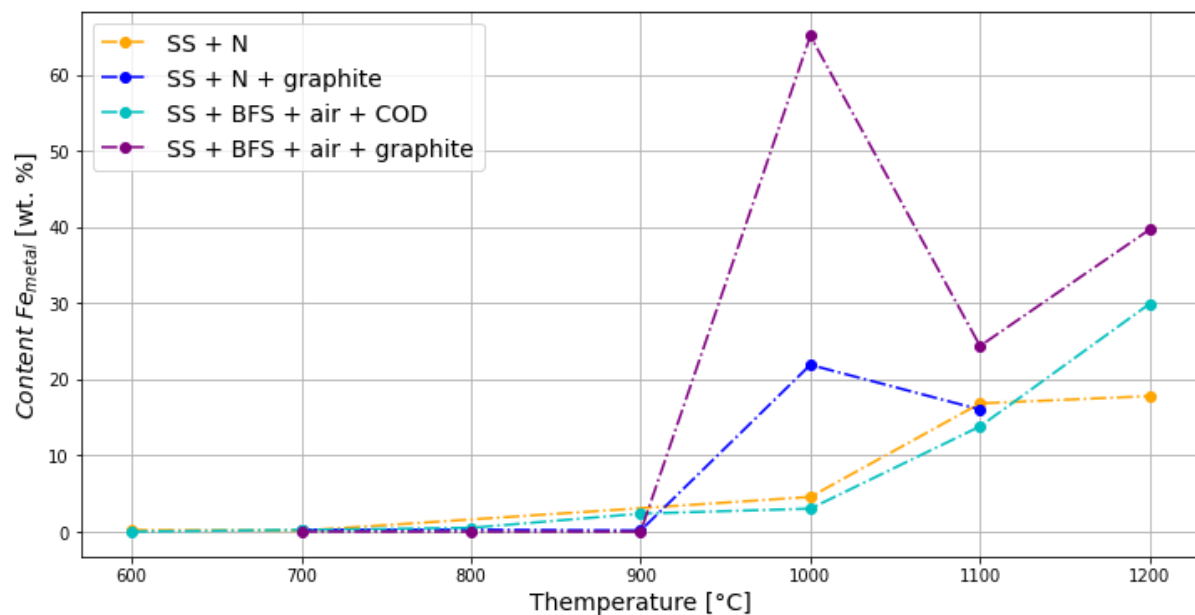
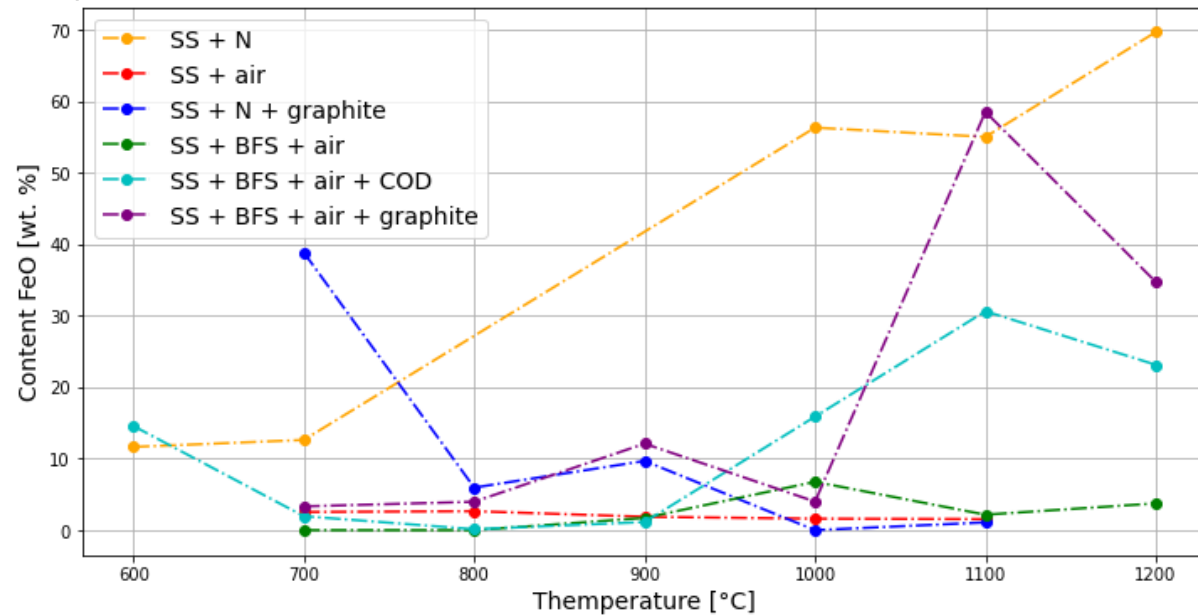
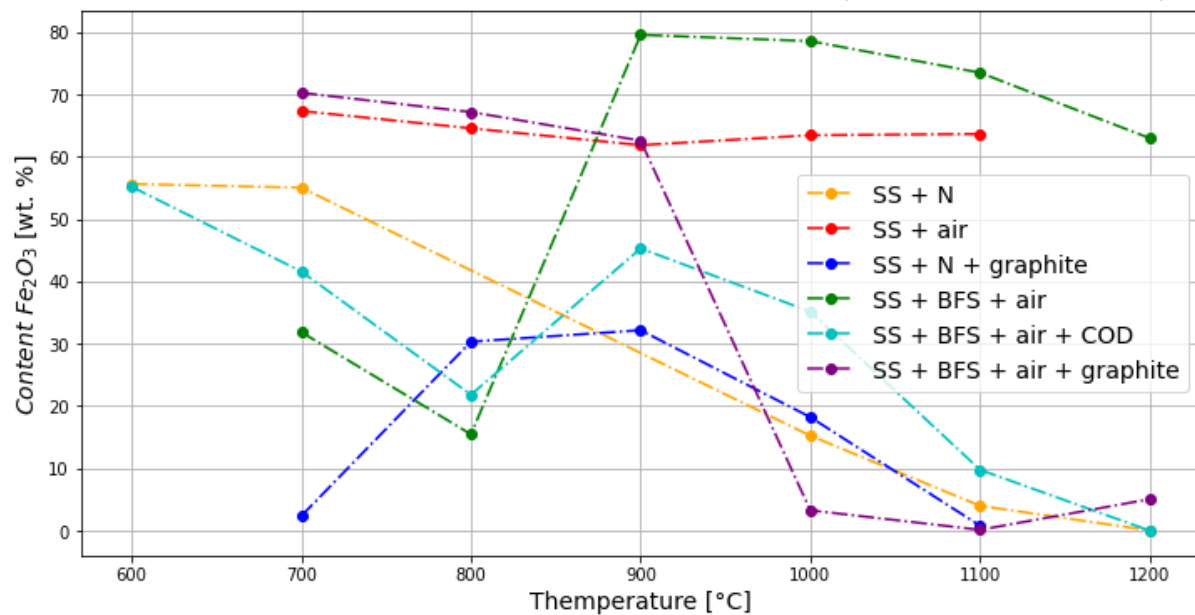
Experimentální dávky:

- SS+N - 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+air - 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+N+graphite - 50 g ocelářského kalu (SS) s přidavkem 50 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+BFS+air - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+COD - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s přidavkem 50 g koksářského prachu (COD) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+graphite - 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s přidavkem 25 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+COD+2.0RPM – 50 g směs ocelářského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s 50 g koksářského prachu (COD) v atmosféře vzduchu (air) s 0.5, 2.0 a 4.0 otáčkami za sekundu (RPM)

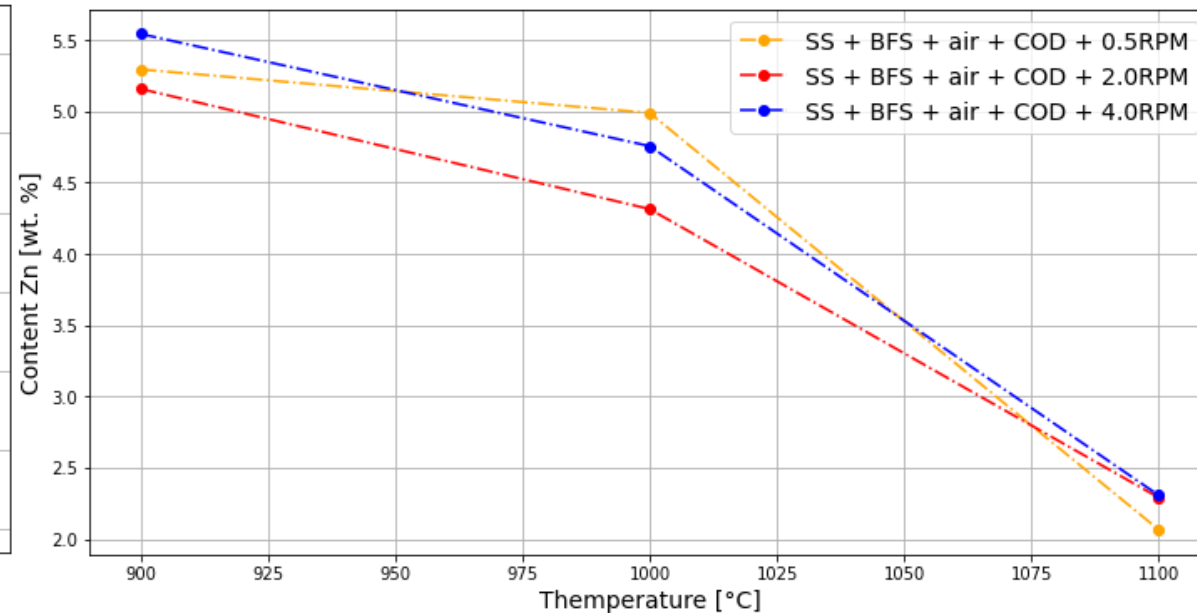
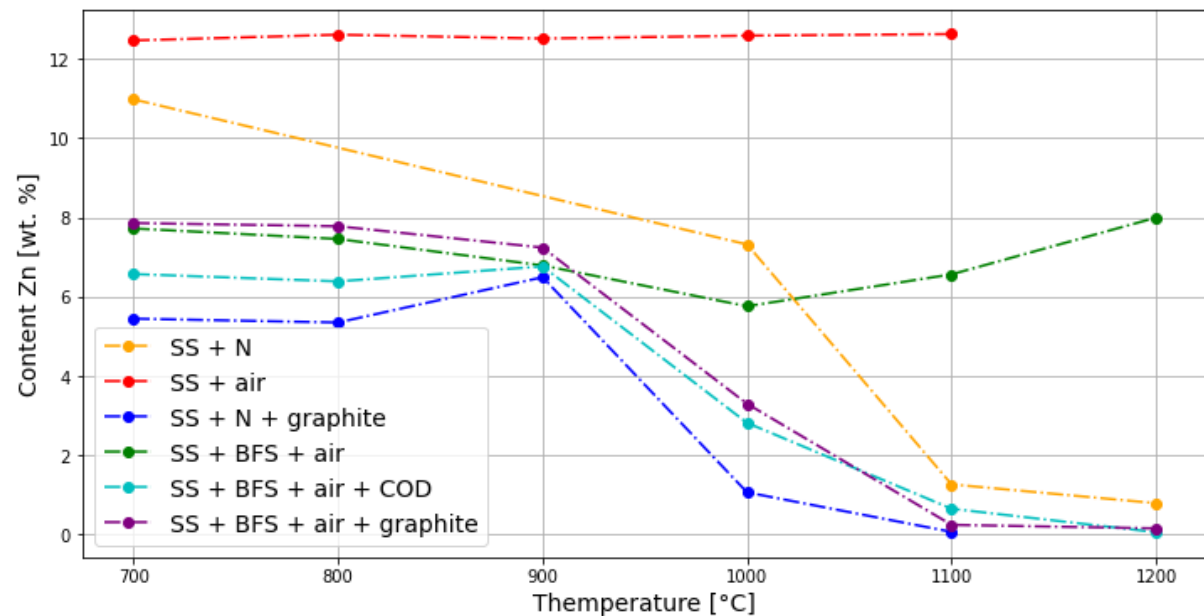
Postup:

- Experimentální dávka byla přesypána do keramického pouzdra z materiálu Al_2O_3 .
- Celé pouzdro bylo následně vloženo do rotační keramické trubky $\varnothing 90/80 \times 1200$ mm z Al_2O_3 a ta do rotační pece.
- Do rotační pece byl do pece vháněn dusík nebo vzduch, s průtokem $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, s rotací trubky $1,0 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$, v teplotním rozmezí $700\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$, rychlost ohřevu a ochlazování $200 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{hod}^{-1}$.

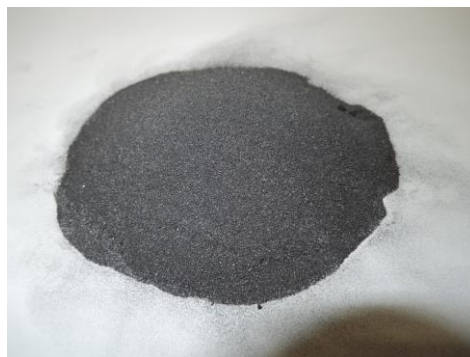
Experimenty - Vyhodnocení



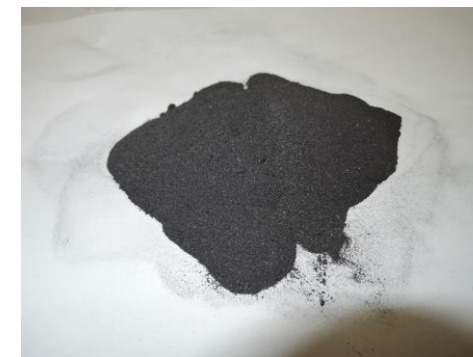
Experimenty - Vyhodnocení



RP08, Kal OC po 800°C,
atmosféra N + Grafít



RP07, Kal OC po 1100°C,
atmosféra N + Grafít



RP05, Kal OC po 700°C,
atmosféra N + Grafít

Experimenty - Vyhodnocení

Označení - Komponenty experimentální dávky	Teplota [°C]	C [hm. %]	Fekov [hm. %]	FeO [hm. %]	Fe ₂ O ₃ [hm. %]	Zn [hm. %]
SS - Složení ocelářského kalu	-	4.3	0.21	11.65	55.63	11.17
SS+N ocelářský kal (SS) v atmosféře dusíku (N)	700	3.9	0.1	12.6	55.0	10.98
	1000	1.5	4.6	56.3	15.2	7.32
	1100	0.2	16.8	55.0	4.0	1.27
	1200	0.0	17.8	69.7	0.0	0.80
SS+N+graphite ocelářský kal (SS) s grafem (graphite) v atmosféře dusíku (N)	700	x	0.2	38.9	2.3	5.45
	800	x	0.3	6.0	30.3	5.35
	900	x	0.2	9.7	32.2	6.49
	1000	x	21.9	0.0	18.2	1.07
	1100	x	16.0	1.1	0.8	0.07
SS+air ocelářský kal (SS) v atmosféře vzduchu (air)	700	0.2	0.2	2.6	67.3	12.46
	800	1.1	0.0	2.7	64.6	12.61
	900	0.0	0.0	1.9	61.9	12.51
	1000	0.0	0.0	1.6	63.5	12.58
	1100	0.0	0.0	1.6	63.7	12.62

Experimenty - Vyhodnocení

Označení - Komponenty experimentální dávky	Teplota [°C]	C [hm. %]	Fekov [hm. %]	FeO [hm. %]	Fe ₂ O ₃ [hm. %]	Zn [hm. %]
SS+BFS – Složení směsi ocelářenského a vysokopečního kalu	-	2.34	0.01	14.58	55.19	7.77
SS+BFS+air+COD směs ocelářenského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s koksárenským prachem (COD) v atmosféře vzduchu (air)	700	x	0.2	2.0	41.6	6.57
	800	x	0.5	0.1	21.8	6.39
	900	x	2.4	1.1	45.3	6.77
	1000	x	3.0	15.9	35.1	2.82
	1100	x	13.8	30.6	9.8	0.66
	1200	35.0	29.9	23.1	0.0	0.06
SS+BFS+air+graphite směs ocelářenského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) s grafitem (graphite) v atmosféře vzduchu (air),	700	8.0	0.0	3.3	70.3	7.86
	800	8.4	0.0	4.0	67.2	7.78
	900	6.6	0.0	12.1	62.6	7.24
	1000	11.0	65.1	4.0	3.3	3.30
	1100	4.0	24.4	58.5	0.1	0.25
	1200	3.6	39.7	34.7	5.1	0.16
SS+BFS+air směs ocelářenského (SS) a vysokopečního kalu (BFS) v atmosféře vzduchu (air)	700	4.5	0.0	0.0	31.9	7.72
	800	3.3	0.0	0.0	15.5	7.46
	900	1.8	0.0	1.7	79.6	6.79
	1000	0.3	0.0	6.8	78.6	5.76
	1100	0.0	0.0	2.2	73.5	6.56
	1200	0.0	0.0	3.8	63.0	7.99

Experimenty - Vyhodnocení

Označení - Komponenty experimentální dávky	Teplota [°C]	Zn
SS+BFS+air+COD+0.5RPM směs ocelářenského (SS) a vysokopevního kalu (BFS) s koksářenským výhozem (COD) v atmosféře vzduchu (air) s 0.5 otáčkami za sekundu (0.5 RPM)	900	5.29
	1000	4.99
	1100	2.06
SS+BFS+air+COD+2.0RPM směs ocelářenského (SS) a vysokopevního kalu (BFS) s koksářenským výhozem (COD) v atmosféře vzduchu (air) s 2.0 otáčkami za sekundu (2.0 RPM)	900	5.16
	1000	4.31
	1100	2.29
SS+BFS+air+COD+4.0RPM směs ocelářenského (SS) a vysokopevního kalu (BFS) s koksářenským výhozem (COD) v atmosféře vzduchu (air) s 4.0 otáčkami za sekundu (4.0 RPM)	900	5.54
	1000	4.76
	1100	2.31

Závěr

Z provedeného šetření vyplývá:

- Snížení obsahu Zn v ocelářenských kalech a směsi ocelářenského a vysokopecního kalu je možné.
- Snižování obsahu zinku v kalech závisí na použité:
 - atmosféře,
 - redukčním prvku,
 - teplotě.
- Neutrální atmosféra a vysoký obsah redukčního činidla grafitu nebo koksářenského prachu v kombinaci s vysokou teplotou, sníží obsah Zn v kalu SS+BFS+air+COD z hodnoty 7,77 % Zn na hodnotu 0,06 % Zn při 1200 °C. Výrazného snížení obsahu Zn z 7,77 % na hodnotu 0,66 % Zn, dochází již při teplotách 1100 °C.
- Experimenty ukázaly, že hraniční teplotou pro snižování obsahu Zn je 900 °C, nad kterou dochází ke snižování obsahu Zn.
- Při použití dusíku dochází k redukci Zn i bez použití přídavného redukčního činidla, neboť se k redukci využívá uhlík obsažený v kalu.
- V atmosféře vzduchu, bez použití redukčního činidla, nedochází k žádnému snížení obsahu Zn.
- Směs ocelářenského a vysokopecního kalu s výsledným obsahem Zn pod 0,1 %, je využitelná pro další zpracování jakožto druhotná surovina.

Děkuji za vaši pozornost

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.

Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava

www.mmvyzkum.cz



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY