

# Recyklácia zinok obsahujúcich železných oceliarskych odpadov ich redukčným tavením v surovom železe (Časť I. Laboratórne testy)

Jaroslav Čurilla<sup>1</sup>, Ján Kendera<sup>1</sup> a Blažej Štefan<sup>1</sup>

## Recycling of Zn-containing Fe-bearing steelmaking waste by the reducing smelting process in pig iron. I. Laboratory tests

Results of the laboratory test treatment of the zinc containing steelwork dusts in a hot liquid pig iron are described. These results show that it is necessary to use an external reductant. The zinc content of the dust emission is ca. 20 %. The charge of the steel-works dusts diminished the Si and Mn content of pig iron.

**Key words:** steelmaking, dusts, sludges, recycling.

### Úvod

Výroba ocele je všeobecne spojená s produkciou veľkého množstva odpadov. Množstvo z nich, jemné úlety, prachy a kaly, je charakterizované veľmi jemnou veľkosťou zrna, tiež vlhkosťou kalov, ale tiež príliš nízkym obsahom zinku a olova pre využitie pri výrobe zinku, ale príliš vysokým obsahom týchto prvkov pre vnútornú recykláciu. V mnohých krajinách sú tieto materiály považované za nebezpečné odpady, vzhľadom na vysoký obsah ťažkých kovov a ich ľahkej vyluhovateľnosti prírodnými ťaidlami.

V krajinách strednej a východnej Európy sa ročne vyprodukuje cca 397 kt prachov a kalov z výroby ocele v kyslíkových konvertoroch a cca 146 kt prachov z elektrických oblúkových pecí. Produkcia prachov a kalov v kyslíkovom konvertore sa pohybuje v rozmedzí 4 - 31 kg.t<sup>-1</sup>, priemerne okolo 18 kg.t<sup>-1</sup> vyrobenej ocele. Zúžitkovanie odpadových prachov a kalov pri výrobe železa a ocele je už viac ako štyridsať rokov stredobodom intenzívnych a tiež ťalekosiahlych snáh výskumu. Univerzálne riešenie nebolo zatiaľ nájdené.

Vo všeobecnosti je cieľom vývojových prác, ktoré prebiehajú v tomto ťase, využiť obsah železa v prachoch a kaloch, sprievodné prvky, ako napr. zinok a olovo vrátiť späť do kolobehu hospodárstva a uzavrieť ho. Technologické postupy musia byť charakterizované „obhájiteľnou“ spotrebou energie bez zaťaženia životného prostredia, ekonomickou návratnosťou a optimálnym zaradením do štruktúry technológie a ekonomie integrovaného hutníckeho podniku (Philipp et al., 1992).

Výskumy zo Severného Porúnska-Westfálska udávajú výskyt oceliarskych prachov z kyslíkových konvertorov v množstve 148 tisíc t ročne (hrubý prach 104,9 tisíc t ročne - 5,6 kg.t<sup>-1</sup> surovej ocele, jemný prach 44 tisíc t ročne - 2,3 kg.t<sup>-1</sup> surovej ocele) pri ich 100 % - nom zhodnotení v aglomerácii, oceliarni a pri výrobe cementu. Kaly z odprašovania kyslíkových konvertorov s výskytom 206 tisíc t ročne - 10,9 kg.t<sup>-1</sup> surovej ocele sa využívajú na 64,9 %, zvyšok sa deponuje (Philipp et al., 1992).

V USA je v súčasnosti znovu používaných len 41 % oceliarskych prachov a kalov, najviac interne v aglomerácii. Len veľmi malé podiely týchto materiálov sú využívané externe mimo metalurgických závodov. Likvidácia alebo zhodnotenie oceliarskych prachov a kalov je jedným z hlavných a kritických problémov, vyžadujúcich riešenie. Skutočnosť, že v blízkej budúcnosti vzrastú množstvá recyklovanej galvanizovanej ocele, vyústí do zväčšenia obsahu zinku, a to bude obmedzovať recykláciu v aglomeračných uzloch (Székely, 1995).

<sup>1</sup> RNDr. Jaroslav Čurilla, CSc., Ing. Ján Kendera a Ing. Blažej Štefan, DrSc. Výskumný a skúšobný ústav, VSŽ OCEL, spol. s r.o., 044 54 Košice  
(Recenzovali: Doc. Ing. Ľudovít Bobok, CSc. a Ing. Pavol Marek, CSc. Revidovaná verzia doručená 29.10.1997)

Huty v Čechách sústredili finančné prostriedky na štúdiu pre spracovanie oceliarskych prachov a jemných okují. Technológia Inmetco sa javila ako najvhodnejšia. Po vyčíslení investičných a prevádzkových nákladov a s ohľadom na systém financovania ekologických investícií, ktoré nie sú zvhodnené, sa ukázalo, že projekt nie je zatiaľ realizovateľný a odpady sú ukladané na ekologické skládky (Pětroš, 1996).

VSĽ, a.s. produkuje ročne cca 18 - 22 kt oceliarskych prachov a cca 20 - 24 kt kalov. Obdobne ako mnohí iní producenti ocele aj VSŽ Košice venujú a stále venujú veľmi významnú pozornosť a úsilie zhodnoteniu oceliarskych odpadov. V súčasnosti je ich využitie obmedzené, pričom je koncentrované hlavne u externých odberateľov. V osemdesiatych rokoch bol v spolupráci s UVR a projekčným útvárom TŽ Třinec vytváraný tzv. R-proces, založený na redukcii zinok a olovo obsahujúcich, speletizovaných oceliarskych prachov a kalov v rotačnej peci. Neskôr boli na podmienky VSŽ, a.s. výskumne overované aj iné cesty zhodnotenia oceliarskych odpadov ako napríklad ich recyklácia v LD konvertoch, aglomerácii a tiež externe, využitím zariadení závodu Siderit, š.p. v Nižnej Slanej. Ani jeden zo spomenutých prístupov však nenašiel zatiaľ uplatnenie v prevádzkovej praxi. Na základe najnovších literárnych poznatkov, napr. (Strohmeier, 1993; Aumonier et al., 1996; Yamamoto et al., 1993) i experimentálne získaných informácií i skúseností, sa však neustále hľadajú nové cesty a prístupy pre minimalizáciu výskytu, internú a externú recykláciu oceliarskych prachov i kalov z kyslíkových konvertoch VSŽ, a.s.

V tejto práci chceme prezentovať niektoré výsledky laboratórnych testov zhodnocovania oceliarskych prachov ich redukčným tavením v surovom železe.

### Experimentálna časť

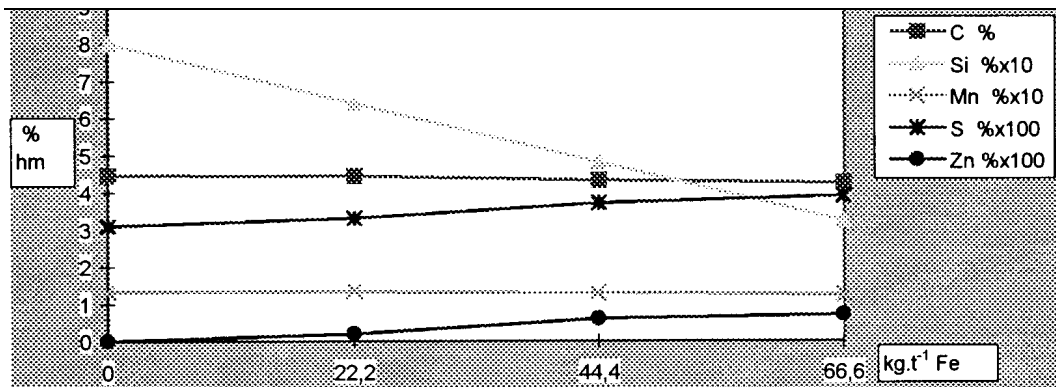
Skusovaná zmes oceliarskych prachov, redukovača i vápna bola rovnomerne pridávaná do roztaveného surového železa ( 1450 °C ) počas jeho vylievania do vopred vyhriateho kelímka. Premennými veličinami bolo dávkované množstvo skusovaných prachov i obsah redukovača. Bolo sledované chemické zloženie priemerných vzoriek skusovaných oceliarskych prachov, surového železa, vzniknutých trosiek i prachových emisií. Surové železo bolo tavené v elektrickej indukčnej peci s kapacitou 100 kg železa. Ako redukovač bolo použité prachové uhlie frakcie - 0,09 mm, s obsahom prchavých látok 27-30%. Obsah redukovača vo vzorkách bol 0%, 5% a 10 %. Obsah zinok v skusovaných vzorkách oceliarskych prachov bol v intervale 1,35-1,55 %. Cieľom úvodných experimentov bolo získať prvé experimentálne skúsenosti, namerať vplyv dávkovania oceliarskych prachov na zloženie surového železa, ako aj na koncentrovanie zinok a olovo do prachových emisií.

### Výsledky a diskusia

Namerané výsledky sú uvedené v tabuľkách 1 a 2, tiež ilustrované na obrázkoch 1 a 2.

Tab.1. Vplyv prídavku peliet na chemické zloženie surového železa.

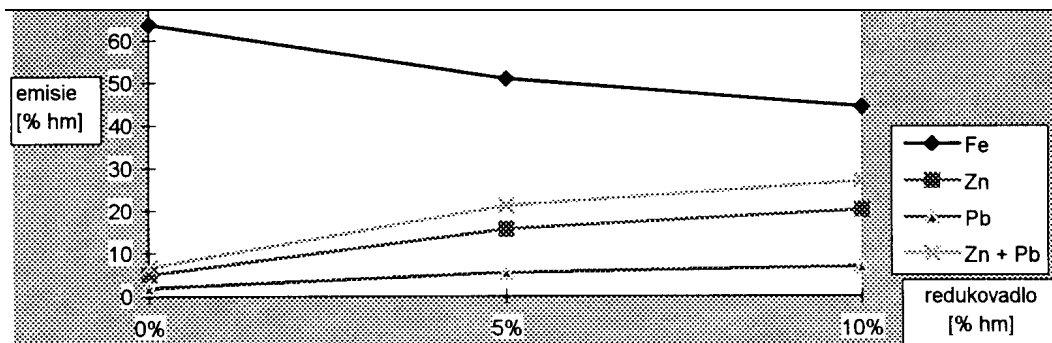
reakčná zmes [kg.t <sup>-1</sup> surového Fe]	C	Si	Mn	S	Zn
	[%]				
0 % redukovača					
0	4,69	0,705	0,151	0,034	0
22,2	4,58	0,43	0,103	0,035	0
44,2	4,42	0,184	0,067	0,035	0,008
66,6	4,22	0,024	0,041	0,036	0,006
5 % redukovača					
22,2	4,33	0,673	0,197	0,03	0,008
44,2	4,27	0,46	0,153	0,034	0,014
66,6	4,16	0,251	0,111	0,035	0,015
10 % redukovača					
0	4,45	0,801	0,133	0,031	0
22,2	4,44	0,639	0,132	0,033	0,002
44,2	4,32	0,481	0,129	0,037	0,006
66,6	4,24	0,324	0,123	0,039	0,007



Obr.1. Vplyv prídavku peliet s 10 % redukovača na chemické zloženie surového železa.

Tab.2. Závislosť priemerného obsahu Zn, Pb a Fe [%] v prachových emisiách na prídavku redukovača.

[%]	Fe	Zn	Pb	Zn + Pb
0 % redukovača	63,63	4,86	1,8	6,66
5% redukovača	50,7	15,6	5,46	21,06
10 % redukovača	44,13	20,03	6,73	26,76



Obr.2. Závislosť obsahu Fe, Zn a Pb v prachových emisiách od obsahu redukovača v pelietách.

Z výsledkov vyplýva, že:

- Účinnosť redukcie Zn, Pb a tiež Fe z oceliarskych prachov v surovom železe stúpa s prídavkom externého redukovača, t. j. externé redukovačo je potrebné pre kvantitatívny priebeh redukcie.
- Pri koncentrácii redukovača 10 % bola dosiahnutá priemerná koncentrácia zinku v zachytených prachových emisiách procesu cca 20 %, čo by mohlo byť dostatočné skoncentrovanie zinku pre jeho externé využitie vo farebnej metalurgii. Reálne pomery však môže ukázať len prevádzkový experiment.
- Prídavanie oceliarskych prachov do surového železa povedie k zníženiu obsahu Si, Mn a pri dávke cca 22,2 kg.t<sup>-1</sup> surového železa k cca 10 %-nému zvýšeniu obsahu síry. Odpoveď na otázku, aké veľké by mohlo byť celkové pridávané množstvo reakčnej zmesi do surového železa v podmienkach VSŽ, a.s., a aký by bol jej vplyv na zloženie a teplotu surového železa, môžu dať reálne len prevádzkové experimenty.

- Bolo namerané, že pri dokonalom vytavení reakčnej zmesi v množstve cca 22,2 kg.t<sup>-1</sup> surového železa je možné orientačne počítať so vznikom novej trosky v množstve cca 4 kg.t<sup>-1</sup> surového železa.

### Záver

Prezentované experimentálne výsledky potvrdili dosiaľ publikované experimentálne údaje a ukazujú, že je prespektívne uvažovať o zhodnocovaní oceliarskych prachov a tiež vysokopečných kalov ich redukčným tavením v surovom železe v podmienkach VSŽ, a.s. Na ich základe bude v spolupráci s divíznymi závodmi Vysoké pece a Oceliarne vykonaná výskumná prevádzková kampaň na vysokej peči číslo 2, ktorej odpichové cesty majú odťah emisií s filtračným zariadením. Mimo už nastolených otázok k technológii procesu, bude zvláštna pozornosť venovaná tiež sledovaniu obsahu ťažkých kovov v pracovnom prostredí.

*Pod'akovanie: Autori aj touto cestou vyjadrujú pod'akovanie pracovníkom Ústavu geotechniky SAV Košice za precízny odber a chemický rozbor prachových emisií.*

### Literatúra

- Aumonier, J., Juckes, L.M. & Traice, F.B.: *Seminar on the Processing, Utilization and Disposal of Waste in the Steel Industry, Balatonszéplak Hungary, 3-6 June 1996, R.23.*
- Půtroš, J.: *Hutnícké listy, 51, 1/96 str. 3 - 5.*
- Philipp, J.A., Johann, H.P., Seeger, M., Brodersen, H.A. & Theobald, W.: *Stahl und Eisen, 112, 1992, Nr. 12, p. 75 - 86.*
- Székely, J.: *I & SM, Jan. 1995, p. 25 - 29.*
- Strohmeier, G.: *Several Processes to improve environmental Protection in Iron and Steel Industry. United Nations, Economic Commission for Europe, Seminar on Metallurgy and Ecology, Nancy ( France ), 10-14 May 1993.*
- Yamamoto, N., Takemoto, K., Sakamoto, N., Iwata, Y. & Ohkochi, I.: *Journees Siderurgiques STS 1993, Paris - 15, 16 Decembre 1993.*

