

Možnosti zužitkovania čiernouhoľného popolčeka z energetiky U. S. Steel Košice

Vladimír Jacko¹ a Františka Michalíková²

Possibilities of utilization of fly ash from the black coal Power Engineering of the U. S. Steel Košice.

The paper presents modes of a direct utilization of the fly ash by-product of the combustion of black power coal in the slag - bottom boilers of the Division Plant Power Engineering (DP PE) of the U. S. Steel Košice (next USSK). The properties of fly ash limit its use in metallurgy and foundry industry.

The fly ash is directly utilizable in the metallurgical industry as a component of powder cover mixtures and insulation inserts, heat insulation parts and exothermic mixtures.

The most important components in the mixtures are light micro spheres – cenospheres and heavy micro spheres – plerospheres. The micro spheres significantly improve properties of the powder cover mixtures.

Key word: utilization of slag and fly ash from black power coal

ÚVOD

Platná legislatíva v oblasti odpadov určuje možnosti nakladania s odpadom. V súčasnosti sú v podniku popolček a troska dopravované na mokrú skládku, tzv. lagúnu, pričom náklady na ich likvidáciu každoročne narastajú. Preto manažment Energetiky USSK hľadá možnosti komplexného zužitkovania uvedeného odpadu. Spôsoby jeho zužitkovania sú:

- priame – bez akejkoľvek úpravy,
- nepriame – aplikáciou technológií (najmä úpravničných), ktorými sa získajú rôzne zložky, samostatne využiteľné v rôznych priemyselných oblastiach.

V príspevku sú podrobne analyzované možnosti priameho použitia čiernouhoľného popolčeka z výtavných kotlov.

Priame zužitkovanie popolčeka bez jeho úpravy

Využitelnosť popolčekov v rôznych štátoch vo svete sa pohybuje od 1 do 40 %. Jednou z príčin, pre ktoré sa v priemyselnom rozsahu málo využívajú, je **premenlivosť** ich mineralogicko – chemického zloženia, aj keď sa svojimi vlastnosťami podobajú prírodným surovinám.

Svetový trend – využívanie priemyselných odpadov, je motivovaný ekonomickými výhodami, najmä úsporami surovín, energií a nevyhnutnosťou ochrany životného prostredia. Finančné náklady na budovanie a udržiavanie skládok/odkalísk popolčeka sú vysoké (zriaďovacie náklady na odkalisko predstavujú desiatky až stovky miliónov korún).

Záujem o **popolčeky** vyplýva i z toho, že sa jedná o **prístupnú, lacnú a hromadnú surovinu, s dobrými užitkovými vlastnosťami, často s takými, ktoré nevytvárajú škodlivé pôsobenie na človeka a životné prostredie.**

Odbornej verejnosti sú známe možnosti a podmienky využitia popolčekov a trosky v stavebníctve i zásady a požiadavky, ktoré musia spĺňať, aby toto ich využitie bolo možné. Problém je v tom, že každý popolček a každá troska je iná (v závislosti od druhu uhlia, technológie a podmienok jeho spaľovania), a preto nie je možné všeobecné poznatky aplikovať priamo. V zásade je potrebné každý druh a výskyt popolčeka a trosky dôkladne preskúmať, stanoviť ich fyzikálne (najmä rádioaktivitu), chemické aj mineralogické vlastnosti ako i technologické vlastnosti, ale aj preskúmať vlastnosti hotových stavebných materiálov, na ktorých výrobu budú použité.

¹ Ing. Vladimír Jacko, MBA, U. S. Steel Košice, vjacko@sk.uss.com

² Doc. Ing. Františka Michalíková, CSc., Technická univerzita v Košiciach, Fakulta BERG, frantiska.michalikova@tuke.sk
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)

Najväčšie rezervy v zúžitkovaní popolčeka a trosky sú v rozšírení použitia popolčeka v stavebníctve. **Slovenské firmy pristupujú na podmienky dodržiavania EN 206 – 1/73 2403** - na využívanie popolčeka s obsahom nedopalu **do 2-5 % straty žiháním**. Popolček z USSK však obsahuje viac zvyškov nespáleného uhlia/nedopalu, ako vyžaduje uvedená norma. Je to 14 a viac % straty žiháním, čím je jeho zužitkovateľnosť v stavebníctve výrazne obmedzená. Nádejná je možnosť využívania popolčeka v tehliarskej výrobe, vo výrobe cementu, ako náhrada časti prírodných aluminosilikátov – ílov a hĺn.

Použitie popolčeka v hutníctve a zlievarenstve

Použitie popolčeka z Energetiky USSK v hutníctve má opodstatnenie, nakoľko môže byť zužitkovaný ako prísada v hutníckych procesoch, teda nie je potrebné vynaložiť väčšie finančné prostriedky na jeho skládkovanie, dopravu,...

Popolčeky sa v hutníctve a zlievarenstve používajú viac ako 60 rokov (Hycnar, 1988). Praktické spôsoby ich využívania však nie sú často publikované, nakoľko jednotlivé výrobné si upravujú pomocné materiály podľa vlastných potrieb.

Pre tvorbu pomocných materiálov používaných v **zlievarenstve** majú praktický význam okrem popolčeka a trosky aj úžitkové zložky, získané z popolčeka a to magnetitový prášok a koncentráty zvyškov nespáleného uhlia.

V hutníctve sú popolčeky používané (Hycnar, 1988):

- na výrobu zateplujúcich vrstiev a zmesí exotermických a termoizolačných vložiek, používaných pri odlievaní ocele,
- ako zásypové hmoty pre odlievanie ocele,
- ako cenosférové zmesi (v Poľsku je používaný tento termín, prevzatý z angličtiny),
- ako zásypové zmesi izolačné - mikrosféry s koksovým prachom,
- ako tepnoizolačné dosky - exotermické zmesi, pripravené z magnetitového prachu a mikrosfér,
- ako formovacie hmoty pre odlievanie ocele a zliatin.

V nasledujúcej časti sú uvedené najčastejšie postupy, v ktorých sú popolčeky jednou zo zložiek zásypových a termoizolačných hmôt, používaných v hutníctve železa a zlievarenstve.

Zásypové hmoty pre odlievanie ocele

a) Zásypové zmesi

Ak porovnáваме požiadavky, kladené na zásypové zmesi s fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami popolčeka, zisťujeme, že aj z popolčeka a trosiek je ich možné vytvárať. Pre uhlíkové ocele sa používa zmes popolčeka (viac ako 60 % hmotnostných) s grafitovým alebo uhľovým prachom. Na tento účel sú obvykle vyberané také druhy popolčeka, ktoré majú najnižšie teploty tavenia a obsahujú až 20 % zvyškov nespáleného uhlia.

Pri oceliach s nízkymi obsahmi stopových prvkov sa používa popolčekovo-grafitová zmes s prísadami, ktoré znižujú teplotu tavenia zásypovej zmesi.

Pri odlievaní ocelí s vyššími obsahmi stopových prvkov je potrebné, aby zásypová zmes nielen spĺňala predtým uvedené podmienky, ale musí vyvolávať požadovaný exotermický efekt.

Vo Francúzsku a Nemecku ako zásypovú zmes používajú popolčeky, ktoré majú vyššie obsahy nespáleného skokovaného uhlia, a to je i prípad popolčeka produkovaných v USSK.

V Anglicku sa elektrárenskú popolčeky používajú ako zásypové zmesi, pričom sú považované za najlepšie nielen z ekonomických dôvodov, ale i kvôli chemickému zloženiu a zodpovedajúcej štruktúre skokovaného uhlia. Takto sa vytvára požadovaná termická izolácia a tekutosť zásypovej zmesi.

V Taliansku a v Japonsku sú popolčeky a popolčekovo-grafitové zmesi používané pri sífónovom odlievaní ocele.

Najrozšírenejšie je použitie popolčeka zo spaľovania čierneho uhlia a grafitového prášku, známe pod názvom „cenosférové zmesi“. Jednotlivé zásypové zmesi obsahujú 11 – 25 % hmotnostných grafitu - zvyšok tvorí popolček.

V zlievarenstve sa dosiahli najlepšie výsledky, ak bola vrchná časť nálevky temperovaná a vyhrievaná izolačnými vložkami a hrúbka vrstvy zásypovej zmesi sa udržovala na 10-60 mm. Tieto zásypové zmesi sa používali v Gorsko-Chalilovskom hutníckom závode a uvedený postup umožnil trojnásobne znížiť počet nepodarkov vo výrobe a štvornásobne znížiť obsah nekovových vtrúsenín v odliatkoch (Bakušenko et al., 1969; Fiodorov et al., 1977).

Použitie popolčeka vo výrobe ochranných zásypových zmesí v Poľsku má bohaté tradície a je predmetom mnohých špeciálnych patentovaných technológií (Szenk et al., 1977; Hycnar, 1984).

Vo väčšine poľských receptúr tvoria popolčeky 30 až 60 % hmotnosti zásypových zmesí. Ostatnú časť - podľa požiadaviek na jednotlivé zásypové zmesi - tvoria grafitový prášok, magnetitový prášok získaný

z popolčeka, cementový prach z elektrofiltrov, ďalej fluorit vápenatý, dusičnan sodný, mleté sklo, zlúčeniny bóru, atď. Predsieborstvo Dostaw Materialow Odlewniczych v Tychach vyrába samomazné zásypové zmesi (popolček, magnetitový prach, grafit, sóda).

Pre potreby jednotlivých hutníckych pracovísk vyrábajú v Zaklade technologii zagospodarowanja odpadów elektroviannych (ZTZOL) v Katowiciach dve samomazné zásypové zmesi Pezolit 5 a Pezolit 13, ktoré sú zmesou popolčeka so sódou a mletým sklom. Výberom vhodného druhu popolčekov, ktorých teplota tavenia sa pohybuje v rozsahu od 1473 do 1723 °K (ich korigované termické charakteristiky s prídavkom uvedených tavidiel znižujú teplotu tavenia zmesi až o 320°K) je možné získať nízkotavitel'né zásypové zmesi (Ignaszak et al., 1986).

b) Zásypové zmesi a izolačné vložky

Pre spomalenie a udržanie rovnomerného poklesu teploty tekutej ocele je rozhodujúcou podmienkou používanie popolčekov a mikrosfér*.

Zásypové zmesi izolačné: Základnou zložkou používaných izolačných zmesí je materiál s takými termoizolačnými vlastnosťami ako má perlit, wermikulit, hermazit a azbest. Popolčky v zmesiach splňajú úlohu prirodzeného plniva s priemernými termoizolačnými vlastnosťami, ktoré ľahko vytvárajú tekutú fázu (Hycnar, 1988; Ignaszak et al., 1984, 1986; Sobolewska et al., 1983). V tejto skupine zásypových hmôt sú zmesi termických izolačných materiálov (napr. perlitu) s grafitom, koksovým prachom, drevom a pod., ktoré sú zdrojom exotermického efektu a tvorby plynov. Pre potreby hutníctva je v ZTZOL vyrábaná izolačná zmes iba z popolčeka, známa pod názvom **mikroldom**, ktorá je **koncentrátom mikrosfér s koksovým práškom**. Výskumné práce, vykonané v hutníckych prevádzkach preukázali, že **mikroldom** sa ideálne rozprestrie po povrchu tekutej ocele, nedymí, po dobu asi 25 minút rovnomerne odovzdáva teplo asi $1,05 \cdot 10^4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ a prestup tepla sa uskutočňuje s nízkym súčiniteľom tepelnej vodivosti. Táto zásypová zmes sa používa hlavne na spomalenie chladnutia ocelí s obsahmi stopových prvkov, a to po vákuovom odplynení.

Mikrosféry, charakteristické dobrými termoizolačnými vlastnosťami, sú v hutníctve používané aj na výrobu iných zásypových zmesí, vyrábaných a používaných vo forme práškov. Kvôli zamedzeniu prašnosti sa propaguje granulácia alebo briketovanie práškových zásypových hmôt, pričom sa ako spojivo používa vodné sklo, živica, hlina, fosforečnan hlinitý, cement, sulfítové výluhy a pod. (Wilczowska et al., 1980).

Tepelnoizolačné dosky: Kvôli zvýšeniu výťažnosti ocele je zavedená termická izolácia hornej časti **náleviek** (*nálevka* je nádoba, usmerňujúca smer tekutého kovu do kryštalizátora). V prítomnosti termickej izolácie pomocou špeciálne vyrábaných termoizolačných dosiek, ktoré predlžujú dobu tuhnutia ocele, zmenšujú **lunker** (v procese výroby železa dochádza k tvorbe dutín – *lunkra* - ktoré sú vyplnené vzduchom alebo zvyškovými plynmi) a umožňujú získať rovnomernú štruktúru ocele. Exotermické zmesi ako tepelnoizolačné dosky pripravené z magnetitového prachu a mikrosfér priniesli kvalitatívny efekt, spočívajúci v zabrzdzení a v predlžení doby metalotermickej reakcie. V nedávnej minulosti sa tepelnoizolačné dosky vyrábali z piesku, azbestu a pod. a nemali vhodné izolačné vlastnosti. **Zásadný pokrok v tomto smere predstavuje zavedenie mikrosfér pri výrobe tepelnoizolačných dosiek.** Prvý raz boli použité v huti Kosciuszko, kde bola zavedená ich pokusná výroba a používanie vo vlastnej oceliarni (Hycnar, 1982). Podstatou tejto technológie je zmiešanie 85-97 % hmotnostných mikrosfér s 3-15 % formaldehydovej alebo močovínovej živice. Po sformovaní vložiek bola táto hmota podrobená tepelnej úprave pri 420°K. Vyrobené materiály – platne – majú nielen požadované termoizolačné vlastnosti, ale dosahujú aj požadovanú mechanickú pevnosť.

Výsledky výskumných prác a prevádzkové overovania potvrdili, že mikrosférové materiály majú dvojnásobné vyššie izolačné vlastnosti ako piesok, pričom sú ľahšie (sytná hmotnosť ľahkých mikrosfér – cenosfér - je $250-400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, sytná hmotnosť ťažkých mikrosfér – plerosfér je $700-1100 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Výroba mikrosférových dosiek v Poľsku bola rozšírená o platne **Imozis** (Sobolewska et al., 1983), ktoré sú vyrábané zo zmesi mikrosfér, kremičitej hliny, vysokopecnej trosky a expandovaného perlitu – a následne solidifikované formaldehydovou alebo inou živicom. Platne Imozis (majú nízku hustotu – asi $400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

* Poznámka: Mikrosféry sú častice popolčeka, ktoré charakterizuje guľová stavba. Vo vnútri sa nachádzajú oxidy uhlíka a dusíka. Mikrosféry majú nízku hustotu/mernú hmotnosť, nízky súčiniteľ tepelnej vodivosti.

svojimi mechanickými vlastnosťami a nízkym súčiniteľom prestupu tepla $0,15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ vyhovujú technologickým požiadavkám a nahradili importované platne Suporex.

c) Exotermické zmesi

Pre odlievanie ocele pod vrstvou tekutej trosky a na brzdenie tuhnutia ocele sa používajú exotermické zásypové zmesi. Chemickými reakciami zložiek exotermických zmesí - ku ktorým dochádza vplyvom vysokej teploty kovu - uvoľňujú teplo a spôsobujú roztavenie určitých zložiek v zmesi. Vzniká tekutá troska, ktorá oblieva povrch kovu, znižuje rozdiel povrchových napätí medzi stenou nálevky a tekutým kovem (zníženie výšky menisku) a brzdí oxidáciu ocele - bráni prístupu kyslíka. Vzniknuté teplo umožňuje spomaliť a čiastočne regulovať proces tuhnutia ocele. Na ďalšie zlepšovanie správania exotermických zmesí sú pridávané ďalšie termoizolačné materiály, ktoré ešte výraznejšie znižujú rýchlosť ochladzovania kovu. Výsledným efektom používania exotermických zmesí a exotermicko-izolačných zmesí je zvýšenie výťažnosti kovu zmenšením hmotnosti pri ochladnutí.

Exotermické zmesi, ktorými sa získa výrazný tepelný efekt, sú pripravované z grafitu, koksového prášku, drevenej múčky a ľahkých kovov, včítane hliníka a horčíka. V 70-tych rokoch minulého storočia sa na tvorbu exotermických zmesí začali používať elektrárenské popolčeky, magnetitový prášok a mikrosféry. Použitie magnetitového prášku, získaného úpravničkou technológiou - magnetickou separáciou z popolčekov, okrem ekonomických efektov (eliminácia mletia rudy) prinieslo zároveň kvalitatívny efekt, ktorý spočíva v zabrzdzení a predĺžení doby metalotermickej reakcie. Používanie mikrosfér - „domácej suroviny“ - umožňuje vylúčiť z procesu výroby perlit (dovážaný do Poľska) a tým zvýšiť tepelno-izolačné vlastnosti zmesí.

Zásadný pokrok v tvorbe a využívaní formovacích hmôt znamenalo *zavedenie mikrosfér* - materiálu s veľmi dobrými izolačnými vlastnosťami, ktoré sa so vzrastom teploty iba málo menia. Používanie mikrosfér v samotuhniacich formovacích hmotách bolo v zahraničí zavedené už koncom 60-tych rokov minulého storočia.

Systematický výskum použitia mikrosfér vo výrobe formovacích hmôt s použitím kremičitanu sodného bol realizovaný na Polytechnike v Poznani v spolupráci ZTZOL. Zmes mikrosfér s vodným sklom sa formuje tlakom, lisovaním alebo sušením, čo umožňuje získať formovacie hmoty s nízkym súčiniteľom tepelnej vodivosti - asi $0,33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (pri 873°K , t.j. 600°C), ktoré sú vhodné na odlievanie neželezných kovov alebo zliatin a za určitých podmienok aj surového železa. Prvý raz bola táto technológia realizovaná v Odlewni żeliwa HPC v ŚREM. Mikrosféry sú používané v zlievarňach ŚREM, POLMO Kielce, FUNO Konin, ARMATURA Kraków, POMET Poznań, atď.

Možnosti zužitkovania popolčeka z USSK vo vlastných prevádzkach

Popísané spôsoby využívania popolčekov a z nich získaných zložiek môžu byť inšpiráciou na zavedenie podobných postupov aj v priemyselnom komplexe USSK. Čiernouhoľné popolčeky z výtavných kotlov Energetiky USSK je možné bez akejkoľvek úpravy použiť ako zásypovú zmes alebo ako jednu zo zložiek zásypovej zmesi.

Podľa druhu vyrábanej ocele je možné vybrať vhodné receptúry zásypových zmesí. Pre uhlíkové ocele sa používa zmes popolčekov (viac ako 60 % hmotnostných) s grafitom alebo uhoľným práškom, obvykle sú to popolčeky s nízkymi teplotami tavenia, také, ktoré obsahujú značné množstvá nespáleného uhlia, až 20 a viac % straty žiháním. Práve pri selektívnom odbere popolčeka s vysokým obsahom nedopalu/straty žiháním z kotlov USSK vzniká reálna možnosť jeho priameho použitia na zhotovovanie uvedených zásypových zmesí (Cehlár et al., 1994; Fečko et al., 2003; Stehliková et al., 2005).

Záver

Prezentované spôsoby používania popolčekov na výrobu zásypových hmôt pre odlievanie ocele, na zásypové a izolačné zmesi, tepelnoizolačné dosky, exotermické zmesi sú návodom na možné spôsoby využívania popolčeka a jeho foriem - mikrosfér ľahkých (cenosfér) a mikrosfér ťažkých (plerosfér) v hutníckych procesoch. Výhodou je najmä využiteľnosť „in situ“, teda priamo v prevádzke hutníckeho komplexu. Popolček vzniká v divíznom závode Energetika, ktorý je hlavným dodávateľom energie v USSK. Aplikácie popolčekov ako zložky používaných zásypových a termoizolačných zmesí je potrebné testovať v laboratórnych podmienkach a overiť v prevádzke. Tento postup je už na prvý pohľad ekonomicky zaujímavý.

Väčšia časť príspevku je výsledkom riešenia grantového projektu č. 1/0124/03

Literatúra - References

- Bakušenko, S., P., Prochorenko, K., K.: Razlivka stali pod šlakom. *Wyd. Metallurgija, Moskva, 1969.*
- Cehlár, M., Kyseľová, K.: Štúdiá efektívnosti investovania a jej praktická realizácia. *Acta Montanistica Slovaca, 5, 4, str. 294-309, ISSN 1335-1788, 1994*
- Fečko, P., Kušnierová, M., Lyčková, B., Čablík, V., Farkašová, A.: Popílky., *VŠB TU Ostrava, HGF, Institut environmentálneho inžinýrství, ISBN 80-248-0327-5, 2003.*
- Fiodorov, V., A., Makarov, S., L.: Teploizolirujúčaja smes dľa sifonnoj razlivki stali. *Metallurgija, N° 12, str. 20, Moskva, 1977.*
- Hycnar, J.: Materiały odlewnicze na bazie odpadów paleniskowych. *Przedsiębiorstwo Zagospodarowania Odpadów Elektrowniowych, Katowice (nepublikované), 1984*
- Hycnar, J.: Gospodarka Paliwami i Energia, N° 1-4, str. 15, 1982.
- Hycnar, J.: Zastosowanie popiołów elektrowniowych do wytwarzania materiałów pomocniczych dla hutnictwa stali i odlewnictwa żeliwa i staliwa. *HUTNIK 5, str. 159-184, 1988.*
- Ignaszak, Z., Baranowski, A., Radwan, M., Hycnar, J., Zak, M., Jarema, S.: Zastosowanie mikrosfer w odlewnictwie. *Badania własne popiołów lotnych. Zakład Technologii Zagospodarowania Odpadów Elektrowniowych i Instytut Technologii Budowy Maszyn Politechniki Poznańskiej. Poznań – Katowice (nepublikované), 1984.*
- Ignaszak, Z., Baranowski, A., Radwan, M., Hycnar, J., Zak, M.: Masy mikrosferowe i ich zastosowanie do izolacji cieplnej nadlewów. *Ogólnopolskie Sympozjuni Szkoleniowe: Materiały na formy i rdzenie odlewnicze, Czenstochowa, 1986.*
- Rybár, P., Sasvári, T.: Zem a zemské zdroje. *Vysokoškolská učebnica. Vydavateľstvo Štrotffek, Košice, 1998.*
- Sobolewska, A., Zakrzewska, K.: Badania nad możliwościami wykorzystania odpadów paleniskowych do produkcji materiałów pomocniczych dla odlewnictwa. *Gospodarka Paliwami i Energia, N° 7, s. 21, 1983.*
- Stehlíková, B., Malindžáková, M.: Aspekty ekonomického zhodnotenia popolčekov – odpadov z energetiky. *Zborník konferencie „Integrované systémy nakladania s odpadmi“ Košice 2005, str 111-115, ISBN 80-232-0250-2.*
- Szlenk, I., Magiera, J., Klakus, P., Giercuskiewicz, K., Waryznkiewicz, E., Gedipa, H., Wrzesien, J.: Zасыпка егзотермична до оццєплання глów wlvvków ze stali uspokojannej. *P. 202030 T, 1977.*
- Wilzewska, T., Kukuczyński, L., Drożdż, M., Tkaczyk, K.: Zасыпка егзотермична - оццєпланца. *P223802, 1980.*