

Vliv druhu pojiva na tvorbu odpadního plynu při termické úpravě briketovaných jemnozrnných metalurgických kalů

Effect of choice of binder on waste gas production during thermal treatment of briquetted metallurgical sludge

Ing. Klára Drobíková^{1,2}; Ing. Roman Gabor, Ph.D.³; Mgr. Oldřich Motyka, Ph.D.¹; doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.¹; prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.¹

¹ VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² IT4Innovations Centre of Excellence, VŠB – Technická Univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VÚHŽ a.s., Dobrá 240, 739 51 Dobrá, Česká republika

Možnost recyklace jemnozrnných metalurgických odpadů, jako jsou vysokopecní a konvertorové kaly, v místě jejich vzniku je spojena s nutností jejich úpravy do formy pelet nebo briket. Řešení tohoto problému je spojeno s výběrem pojiva, které je cenově dostupné, nevnáší do procesu recyklace nežádoucí příměsi a případně podporuje redukci oxidů železa obsažených v odpadech. V předložené práci byly pro briketaci jemného vysokopecního a konvertorového kalu použity jako pojiva škrob Unipret, škrob pro přípravu mastných jídel NATURA, kukuřičný škrob jemný NATURA, portlandský cement, bentonit a slévárenská struska. Mechanické vlastnosti (pádová zkouška, pevnost v tlaku) briket s obsahem 10, 15 a 30 hm. % uvedených pojiv byly hodnoceny po 7 a 28 dnech tuhnutí. Původní vzorky odpadů i brikety s technologicky vyhovujícími mechanickými vlastnostmi byly v laboratorních podmínkách podrobeny termické úpravě. V průběhu ohřevu i výdrže (20, 40, 70 a 100 min) při konečné teplotě (900, 1 000, 1 100 °C) bylo sledováno množství a složení vznikajícího odpadního plynu. Po ukončení procesu byly ve vzniklé tuhé fázi stanoveny formy železa. Na základě mechanických vlastností směsných briket bylo zjištěno, že pro použití v provozních podmínkách vyhovují pouze brikety připravené z VP kalu s obsahem 30 hm. % škrobu Unipret a z VP kalu s obsahem 10 hm. % portlandského cementu. Přítomnost pojiva ovlivňuje množství vznikajícího odpadního plynu, ale podíl kovového železa po termické úpravě byl výrazně ovlivněn pouze u brikety s obsahem 30 hm. % škrobu Unipret.

Klíčová slova: metalurgické kaly; recyklace; pojivo; briketace; termická úprava; odpadní plyn

Recycling of fine-grain metallurgical wastes such as blast furnace or converter sludges in the place of their origin is interconnected with the need of their modification to the form of briquettes or pellets. Solution to this problem is in the selection of the binder that is affordable, does not introduce to the recycling process unwanted impurities and, eventually, it aids the reduction of the iron oxides present in the waste. In this paper, starch Unipret, starch for the preparation of greasy food NATURA, fine corn starch NATURA, portland cement, bentonite and foundry slag were used for the briquetting of the fine-grain blast furnace and converter sludge. After 7 and 28 days of solidification, mechanical properties (drop test, resistance to the pressure) were assessed in the briquettes containing 10, 15 and 30 wt. % of the binders. Original waste samples and the technologically suitable briquettes (in terms of mechanical properties) were then subjected to thermal treatment under laboratory conditions. During the heating up to the final temperature (900, 1 000, 1 100 °C) and keeping the temperature stable for 20, 40, 70 and 100 min, amount and composition of the produced waste gas was assessed. After the process, iron species were determined in the resulting solid phase.

Key words: sludge, recycling, binder, briquette, thermal treatment, waste gas

Vysoké nároky na snížení emisí v posledních letech vedou ke zvýšení množství jemnozrnných metalurgických odpadů, vznikajících při suchém nebo mokřím čištění vysokopecního, resp. ocelárenského plynu. Vedle využitelného obsahu železa tyto odpady obsahují řadu nežádoucích polutantů (např. Cd, Pb, Zn aj.). Z důvodu obsahu těchto prvků se tyto odpady řadí dle katalogu odpadů do skupiny „N“ nebezpečný odpad pod

katalogovým číslem 10 02 07* - Pevné odpady z čištění plynů obsahující nebezpečné látky, 10 02 13* - Kaly a filtrační koláče z čištění plynů obsahující nebezpečné látky [1]. Využití těchto odpadů jako druhotné suroviny je omezeno z důvodu často vysokého obsahu nežádoucích polutantů a velikosti částic. Nejen pro recyklaci, ale také před uložením na skládky je nutné uvedené odpady upravit.

Jednou z vhodných metod pro snížení mobility polutantů a tedy snížení nebezpečných vlastností odpadů [2 – 5] je solidifikace / stabilizace (s / s). Jejím cílem je dosažení a udržení požadovaných fyzikálních vlastností a chemické stability včetně trvalého zadržení polutantů. Stabilizace a solidifikace může být dosaženo mechanickým procesem nebo chemickou reakcí mezi odpadním materiálem a pojivem. Volba pojiva (přísad) závisí na charakteru zpracovávaného druhu odpadu a lze použít i kombinaci jedné nebo několika přísad anorganického nebo organického charakteru. Během solidifikace dochází k zapouzdření polutantů z odpadu do pevného produktu a nemusí přitom docházet k interakci mezi odpadem a pojivem. Migrace polutantů je omezena zmenšením povrchu nebo potažením polutantu nepropustnými sloučeninami [3]. Stabilizace redukuje nebezpečné vlastnosti odpadu chemicky tím, že váže polutanty do stabilní nebo málo rozpustné formy. Fyzikální vlastnosti a manipulovatelnost odpadních materiálů nemusí být během stabilizace změněny. Speciálním způsobem solidifikace je vitifikace, která spočívá ve vytavení odpadu se sklotvornými materiály nebo odpadním sklem. Další metodou je bitumenace, kterou lze fixovat jak anorganické, tak organické odpady a provádí se za zvýšené teploty s použitím pojiv především na bázi živice [6].

Pro trvalé uložení odpadních materiálů se nejčastěji používají hydraulická pojiva (portlandské cementy, struskoportlandské a struskové cementy a speciální rychlovažné cementy), která po smíchání s vodou samovolně tuhnou a to na vzduchu i pod vodou. Nevýhodou je zvýšení původního objemu odpadu až na dvojnásobek. Dále pak nehydraulická pojiva (jemné bílé vápno a vápenný hydrát), která tuhnou pouze na vzduchu. V neposlední řadě jsou jako pojivo využívány tzv. pucolánové materiály [5, 7, 8]. Současně se však ve stále větší míře začínají rozšiřovat nové technologie, například s použitím emulzifikovaných asfaltů a rozpustných fosfátů nebo s použitím modifikovaného sirného cementu, silikátů a polymerů [9].

S/S postupy lze využít také při recyklaci jemnozrných metalurgických odpadů s následným využitím přímo v metalurgických agregátech. V průběhu recyklace procházejí brikety řadou operací, při kterých jsou vystaveny působení vnějších sil. Z uvedeného důvodu je hlavním požadavkem na vzniklé solidifikáty nejenom imobilizace polutantů, ale také jejich odolnost vůči mechanickému namáhání. Brikety by dále měly mít jednotnou velikost, tvar, hmotnost a složení. Pevnostní charakteristiky briket ovlivňuje tlak použitý při jejich výrobě (lisování), doba stlačení a v neposlední řadě velikost částic vstupního materiálu. K přípravě kvalitních briket je nezbytné použít vhodné pojivo, jehož volba je tedy velmi důležitá. Pro svou správnou funkci by pojivo mělo splňovat několik základních vlastností - zejména by nemělo obsahovat jakékoliv nežádoucí příměsi a mělo by být cenově dostupné. Mezi pojiva se řadí celá řada anorganických (vápno, cement, jíly, vodní sklo) i organických materiálů (ropné živice, dehet,

asfalt, plasty, smola, pryskyřice, škrob a melasa). Melasa a další konvenční pojiva nejsou pro briketaci jemnozrných metalurgických odpadů vhodná vzhledem k obsahu fosforu a síry [9]. Vhodným pojivem jsou také pryskyřice. Akrylové pryskyřice jsou termoplastické pryskyřice vyráběné polymerizací různých monomerů, jako jsou kyselina akrylová, kyselina methakrylová a estery těchto kyselin. V posledních letech se jako vhodné pojivo využívají také odpadní plasty [10 – 13].

Pojiva ovlivňují nejen mechanické vlastnosti připravených briket, ale – v průběhu metalurgického procesu – i samotnou redukci oxidů železa a rovněž mohou ovlivnit tvorbu plyných produktů. Předložená práce srovnává vliv vybraných druhů pojiv na složení pevné fáze po termické úpravě připravených briket a množství a složení plyné fáze vznikající v průběhu termické úpravy.

Experimentální část

Materiály a použité metody

Pro experimentální studium byly použity dva typy odpadních materiálů z metalurgického komplexu na Ostravsku, konvertorový (KKO) a vysokopecní kal (VP). Před provedením charakterizace materiálů byly vzorky vysušeny při teplotě 105 °C.

Pojiva použitá k vytvoření směsných briket byla vybrána na základě provedené literární rešerše a s ohledem na jejich složení a cenovou dostupnost – škrob s obchodním názvem Unipret (S1), škrob pro přípravu mastných jídel NATURA (S2), jemný kukuřičný škrob NATURA (S3), portlandský cement (S4), bentonit (S5) a slévárenská struska (S6).

Chemické složení bylo stanoveno pomocí energiově disperzního fluorescenčního spektrometru (EDXRF) SPECTRO XEPOS. Obsah celkového železa, Cd, Zn, Pb byl stanoven po úplném rozkladu vzorků ve směsi kyselin metodou AES-ICP (Ciros Vision, fy SPECTRO) a AAS-FA (UNICAM 969). Obsah kovového železa a FeO byl stanoven dle postupů uvedených v ČSN 72 2041-9 [14] a ČSN 72 2041-12 [15]. Fázové složení vzorků bylo stanoveno rentgenovou práškovou difrakční analýzou (XRD) BRUKER AXS. Morfologie odpadních materiálů byla sledována elektronovým skenovacím mikroskopem (REM) QUANTA 450 FEG ve VÚHŽ Dobruška. Odpadní plyn vznikající při termické úpravě byl analyzován plynovým chromatografem Agilent Technologies 6890N. Byly stanoveny koncentrace CO, CO₂, H₂, CH₄ a vyšších uhlovodíků (methan, ethan, ethyn, propan, propen, butan, buten, isobutan, isobuten, buta-1,3-dien).

Postup briketace

Byly připraveny směsi původního odpadního materiálu s 10, 15 a 30 hm. % vybraného pojiva. Ke zhomogeni-

zované směsi bylo přidáno potřebné množství vody (0 – 60 ml) a vzniklá směs byla opět důkladně promíchána. Poté byly připraveny briкеты válcovitého tvaru o průměru 53 mm a průměrné výšce 62 mm lisováním pod zatížením dvou tun. Briкеты tuhly za přístupu vzduchu při laboratorní teplotě po dobu 7, resp. 28 dní.

Charakterizace briket

U vytvořených briket byly sledovány jejich mechanické vlastnosti - index pádové zkoušky a pevnost v tlaku. Index pádové zkoušky ČSN ISO 616 [16] byl stanoven 2× vždy po 1, 2, 3, 5, 10 a 20 pádech. K provedení pádové zkoušky byly použity vždy dvě briкеты pro uvedený počet pádů.

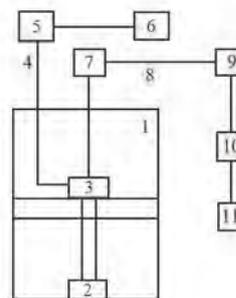
Stanovení pevnosti v tlaku bylo provedeno v souladu s normou ČSN ISO 4700 [17] bez vyhodnocení a vyjádření výsledků měření uvedené v této normě. Předmětem zkoušky je stanovení maximálního tlakového zatížení, která předchází zborcení briкеты. Briкета je vložena mezi dvě rovnoběžné desky a zatěžována při konstantní rychlosti. Zkouška je ukončena v okamžiku prudkého poklesu zátěžné síly, která indikuje vznik magistralní trhliny. Hodnoty pevnosti zkoušených briket větší než 2 000 N odpovídají požadavkům pro vsázkové suroviny vysoké pece.

Termická úprava

Použitá laboratorní jednotka pro termickou úpravu je tvořena pecí NABERTHERM s váhou (obr. 1). Laboratorní pec má konstantní rychlost ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na maximální teplotu 1 100 - 1 200 $^{\circ}\text{C}$. V zadní stěně pece je umístěn otvor pro přístup plynu a otvor pro odvod odpadního plynu, který vede přes chladič a jímku kondenzátu. Odpadní plyn postupuje dále do plynových hodin a následně do měřící jednotky (sběr dat).

Vzorky jsou do pece vkládány v retortě. Termické zpracování vzorků probíhalo s konstantní rychlostí ohřevu a různou dobou výdrže (20, 40, 70 a 100 min) na požadované teplotě (900, 1 000 a 1 100 $^{\circ}\text{C}$). Před ohřevem byla celá laboratorní aparatura propláchnuta dusíkem. V průběhu termické úpravy vzorků byl zaznamenáván pokles hmotnosti vzorku a množství vzniklého odpadního plynu. Vznikající odpadní plyn byl v průběhu

ohřevu i výdrže na požadované teplotě odebírán do Tedlarových vaků o objemu 1 l (Tedlar bag, 1 l, CHROMSERVIS) a analyzován do 24 hodin po odběru. Termické úpravě byly podrobeny původní vzorky VP a KKO a vybrané briкеты.



Obr. 1 Schéma laboratorní jednotky: 1 – Pec NABERTHERM, 2 – váha, 3 – retorta se vzorkem, 4 – přívod N_2 , 5 – regulační ventil, 6 – zdroj inertního plynu, 7 – chladič, 8 – odvod spalin, 9 – plynové hodiny, 10 – měřící jednotka, 11 – PC

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus: 1 – Nabertherm furnace, 2 – laboratory balance, 3 – retort with sample, 4 – inlet of N_2 , 5 – regulatory valve, 6 – cylinder, 7 – cooler, 8 – conducting of exhaust, 9 – gas meter, 10 – measurement unit and 11 – PC

Výsledky a diskuse

Z hlediska využitelnosti v metalurgickém procesu je odebraný vzorek KKO vhodnější, protože obsahuje více železa než vzorek VP. Kovové železo v KKO tvoří pouze 12,4 % celkového obsahu železa. Tento podíl je však cca 10 násobně vyšší ve srovnání s podílem Fe v kovové formě ve vzorku VP (tab. 1). KKO obsahuje železo převážně vázané ve druhém oxidačním stupni, na rozdíl od VP, kde je železo převážně vázané ve třetím oxidačním stupni. Oba vzorky však obsahují významné obsahy Zn a Pb (tab. 2) a liší se v obsahu uhlíku. VP obsahuje téměř 7× více uhlíku (22,3 hm. %) než KKO (3,27 hm. %). Obsah síry je u obou materiálů nižší než 0,30 hm. %.

Tab. 1 Obsah forem železa v VP a KKO

Tab. 1 Amount of iron species in blast furnace and converter sludge

Parametr	VP	KKO
	(hm. %)	
Fe celkové	39,7	55,8
FeO	4,94	55,2
Fe kovové	0,57	6,90

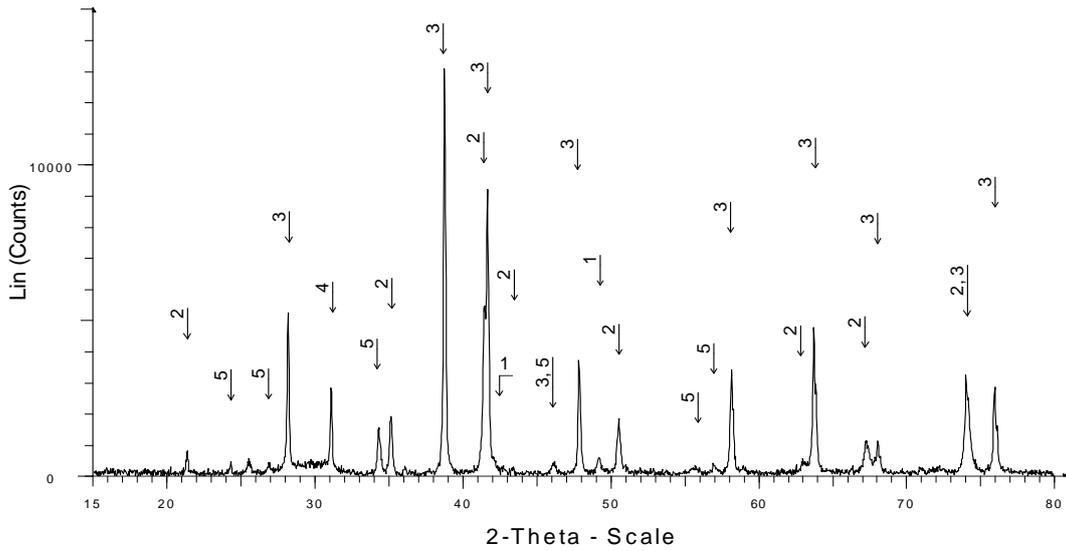
Tab. 2 Obsah vybraných polutantů ve VP a KKO

Tab. 2 Amount of selected pollutants in blast furnace and converter sludge

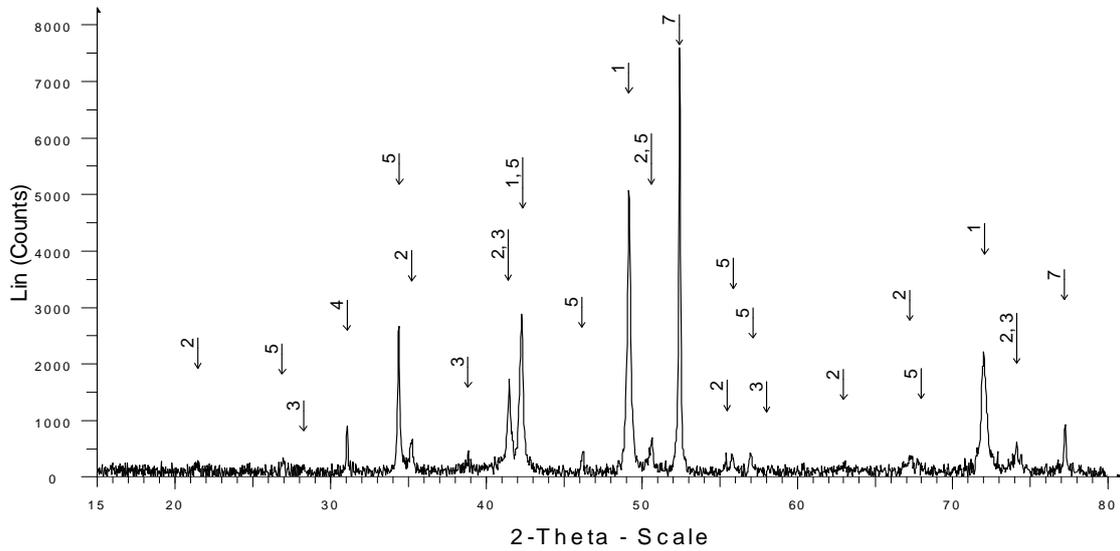
Parametr	As	Ba	Cd	Cl	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Sr	Pb	V	Zn
	(mg·kg ⁻¹)												
VP	< 38	120	< 20	420	187	< 1,5	< 1,1	14	41	109	1 300	25	2 300
KKO	< 0,40	56	< 20	563	919	106	< 1,30	150	400	46	2 000	42	11 000

Stanovené formy železa chemickou cestou byly potvrzeny rentgenovou difrakční analýzou, jak vyplývá z difrakčních záznamů uvedených na obr. 2 a 3. Základní složkou VP (obr. 2) je hematit, v menší míře je zastoupen magnetit a wüstit. VP dále obsahuje grafit

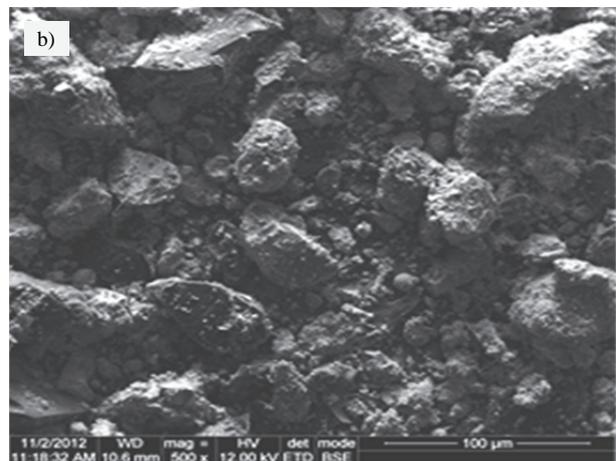
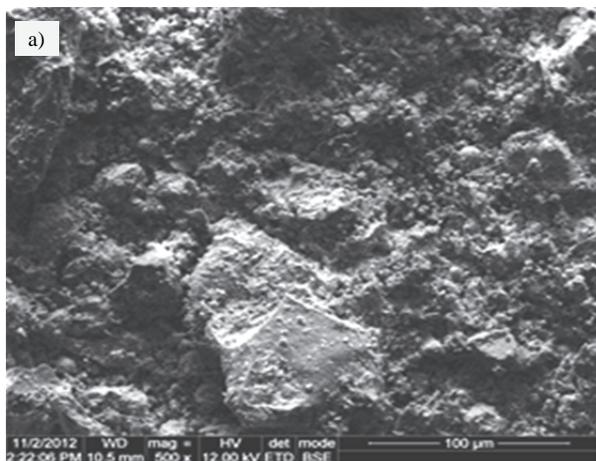
a kalcit. Vzorek KKO (obr. 3) obsahuje kovové železo, wüstit, magnetit, hematit, grafit a kalcit. REM snímky vzorků (obr. 4) dokazují vysokou míru agregace částic. Oba vzorky jsou tvořeny velikostně i tvarově různorodými částicemi.



Obr. 2 XRD záznam vzorku VP (1 - wüstit, 2 - magnetit, 3 - hematit, 4 - grafit, 5 - kalcit)
Fig. 2 XRD patterns of blast furnace sludge (1 - wüstite, 2 - magnetite, 3-hematite, 4 - graphite, and 5 - calcite)



Obr. 3 XRD záznam vzorku KKO (1 - wüstit, 2 - magnetit, 3 - hematit, 4 - grafit, 5 - kalcit, 7 - železo)
Fig. 3 XRD patterns of converter sludge (1 - wüstite, 2 - magnetite, 3 - hematite, 4 - graphite, 5 - calcite, 7 - iron)



Obr. 4 REM snímky: a) vysokopecního kalu b) konvertorového kalu
Fig. 4 REM images of a) blast furnace sludge and b) converter sludge

Mechanické vlastnosti připravených briket

Z podílových zastoupení jednotlivých frakcí pádových zkoušek směsných briket tvořených odpadním materiálem a použitými druhy škrobu vyplynulo, že brikety obsahující 15 hm. % těchto pojiv nemají požadovanou odolnost, s výjimkou briket tvořených KKO i VP se škrobem Unipret a dobou tuhnutí 7 dní. Zvýšením množství škrobu Unipret na 30 hm. % dochází ke zvýšené odolnosti brikety vůči pádu pouze u VP. Briketa neztrácí soudržnost ani po dvacátém pádu a zachovává si svůj tvar z 99,1 %. V případě brikety tvořené KKO a 30 hm. % škrobu Unipret dochází k postupnému rozpadu a po dvacátém pádu se briketa z 65 % rozpadá. Z pádových zkoušek vyplývá, že směsné brikety tvořené 15 hm. % pojiva S5 a S6 nemají požadovanou odolnost a rozpadají se během prvních třech pádů bez ohledu na dobu tuhnutí a odpadní materiál, ze kterého jsou tvořeny. Brikety připravené z obou odpadů a pojivem S4 si zachovaly svůj tvar i po dvaceti pádech nezávisle na obsahu pojiva a době tuhnutí z více než 50 % [18].

Naměřené maximální tlakové síly (F_{\max} (N)), které předcházejí zborcení brikety, nejsou normovány. Lze je však porovnat s hodnotou pevnosti pelet požadovanou u vsázkových surovin do vysoké pece ($F_{\max} \geq 2\,000$ N) [16]. Uvedený limit splňovaly směsné brikety připravené ze vzorku KKO se škrobem Unipret, bentonitem, slévárenskou struskou a portlandským cementem. Tento limit dále splňovaly směsné brikety připravené z VP se škrobem Unipret, slévárenskou struskou a portlandským cementem [18]. V provozu by mohly být použity pouze brikety připravené z VP se 30 hm. % škrobu Unipret a z VP s 10 hm. % portlandského cementu, protože mají požadovanou odolnost stanovenou pádovými zkouškami a pevnosti v tlaku.

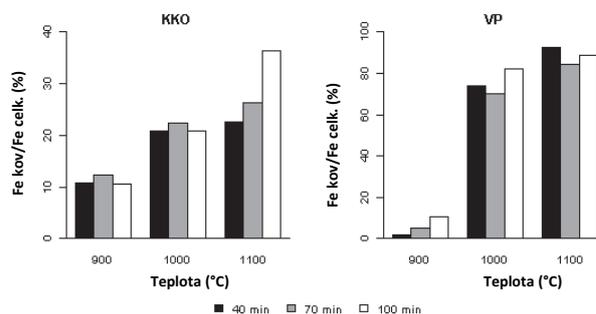
Vliv teploty termické úpravy na složení tuhé fáze

Během termické úpravy původních vzorků VP a KKO kalů dochází k postupné redukci oxidů železa obsažených v těchto odpadních materiálech a roste podíl železa v kovové formě (obr. 5). Podíl kovového železa roste s rostoucí teplotou výrazněji při termické úpravě VP. Doba výdrže na konečné teplotě vzniklý podíl kovového železa výrazně ovlivnila pouze u KKO a konečné teplotě 1 100 °C.

Z porovnání podílu kovového železa v tuhé fázi po termické úpravě briket (výdrž při 900, 1000, 1100 °C po dobu 40 minut), tvořených VP s 30 hm. % škrobu Unipret vyplývá, že jeho podíl roste s rostoucí teplotou v důsledku postupné redukce oxidů železa obsažených v původních materiálech (obr. 6). Přítomnost uvedeného množství pojiva ovlivnilo podíl kovového železa jen při nejnižší teplotě výdrže, tj. 900 °C [19]. Při této teplotě pravděpodobně redukce oxidů železa byla ovlivněna i uhlíkem vzniklým z pojiva.

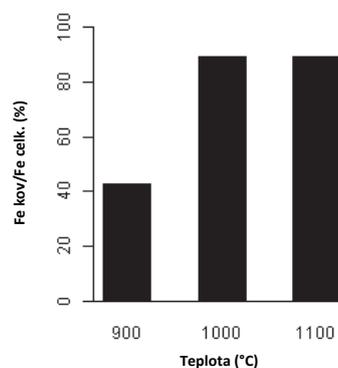
Naopak po tepelné úpravě brikety tvořené VP a 10 hm. % portlandského cementu po 20 minutové

výdrži na teplotě 900 °C došlo k nevýraznému nárůstu obsahu kovového železa (cca na 1 hm. %) ve srovnání se vzorkem po tepelné úpravě samotného VP.



Obr. 5 Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě VP a KKO při různých teplotách a dobách výdrže (40, 70 a 100 min)

Fig. 5 Dependence of the metal iron/total iron ratio in solid phase after the thermal treatment of the blast furnace sludge and the converter sludge under varying temperature and retention time (40, 70 and 100 min)



Obr. 6 Závislost podílu kovového k celkovému obsahu železa v pevné fázi po termické úpravě briket tvořených VP s 30 % škrobu Unipret při různých teplotách a době výdrže 40 min

Fig. 6 Dependence of the metal iron/total iron ratio in solid phase after the thermal treatment of the briquettes consisting of blast furnace sludge and 30 % Unipret starch under varying temperature and retention time 40 min

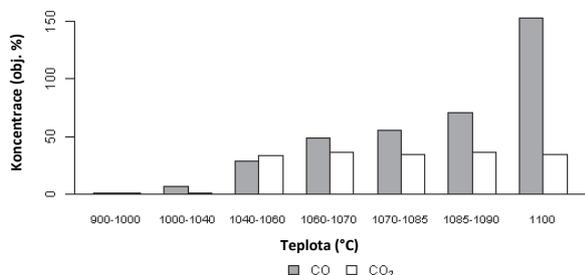
Vliv termické úpravy na množství a složení odpadního plynu

Během termické úpravy původních vzorků VP a KKO v rozmezí teplot 900 – 1 100 °C vzniklo rozdílné množství odpadního plynu. U obou vzorků ohřevem na vyšší teplotu než 1 100 °C již odpadní plyn nevznikal. Ze vzorku KKO (vlhkost 11,1 %) vzniklo v průměru méně odpadního plynu (4 dm³/100 g) než z VP (vlhkost 9,6 %, 14,7 dm³/100 g). S ohledem na celkové množství vniklého plynu bylo možné analyzovat pouze plyn vznikající během termické úpravy VP, který obsahuje oxid uhelnatý a uhlíčitý (obr. 7). V souladu s Boudouardovou reakcí koncentrace CO₂ v odpadním plynu s rostoucí teplotou klesala. Ke zvýšení koncentrace CO a naopak snížení koncentrace CH₄ (obr. 8) přispěly také endotermické chemické reakce:



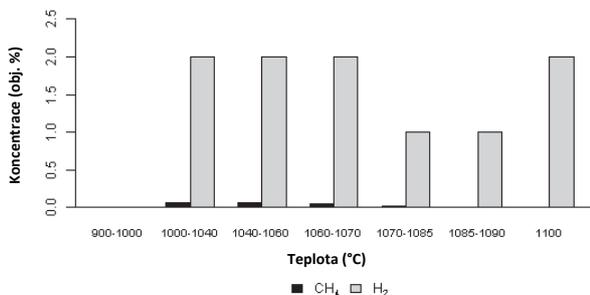


Koncentrace dalších sledovaných uhlovodíků (obr. 9) narůstá v intervalu 900 °C až 1 060 °C a poté pozvolna klesá. Největší množství vyšších uhlovodíků vzniká v rozmezí teplot 1 044 – 1 060 °C. Při maximální sledované teplotě (1 100 °C) již nevznikají.



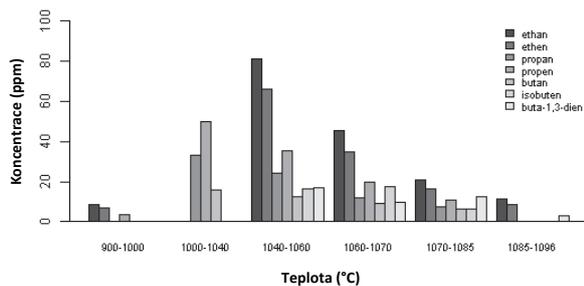
Obr. 7 Koncentrace CO a CO₂ v odpadním plynu vznikajícím během teplotní úpravy VP v závislosti na teplotě

Fig. 7 CO and CO₂ concentration in the waste gas resulting from the thermal treatment of the blast furnace sludge in dependence on the temperature



Obr. 8 Koncentrace CH₄ a H₂ v odpadním plynu vznikajícím během teplotní úpravy VP v závislosti na teplotě

Fig. 8 CH₄ and H₂ concentration in the waste gas resulting from the thermal treatment of the blast furnace sludge in dependence on the temperature



Obr. 9 Koncentrace vyšších uhlovodíků v odpadním plynu vznikajícím během teplotní úpravy VP v závislosti na teplotě

Fig. 9 Hydrocarbon concentration in the waste gas resulting from the thermal treatment of the blast furnace sludge in dependence on the temperature

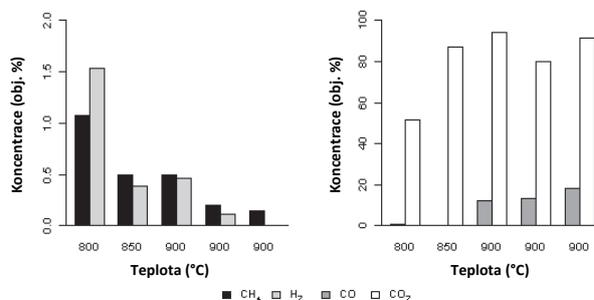
Přítomnost 30 hm. % škrobu Unipret v připravené briketě z VP zvýšilo množství vznikajícího odpadního plynu (vznikalo průměrně 20 dm³/100 g brikety). Odpadní plyn v průběhu ohřevu a 40 minutové výdržky na požadované teplotě obsahoval především CO, CO₂, CH₄ a H₂. Koncentrace CO₂, CH₄ a H₂ a uhlovodíků přitom s rostoucí teplotou klesala, zatímco koncentrace CO naopak rostla. Největší množství metanu a vodíku

vznikalo při 800 °C (při termické úpravě brikety s konečnou teplotou 900 a 1 000 °C) v souladu s exotermickými reakcemi:



Odpadní plyn obsahoval všechny stanovované vyšší uhlovodíky pouze v koncentracích na úrovni mg·dm⁻³ [18].

Přítomnost portlandského cementu (10 hm. %) ve směsi s VP rovněž zvýšila množství vzniklého odpadního plynu (průměrně 17 dm³/100 g brikety) již při 20 minutové výdržky na teplotě 900 °C. Koncentrace CO, CO₂, CH₄ a H₂ se s rostoucí teplotou mění stejně jako u předcházejících vzorků (obr. 10). Největší množství CH₄ a H₂ opět vznikalo při nejnižší sledované teplotě, 800 °C. Koncentrace zbývajících sledovaných uhlovodíků se pohybovala pouze v jednotkách mg·dm⁻³.



Obr. 10 Koncentrace CH₄, H₂, CO a CO₂ v odpadním plynu během teplotního zpracování brikety VP s obsahem 10 hm. % portlandského cementu v závislosti na teplotě – doba výdržky 20 min při teplotě 900 °C

Fig. 10 CH₄, H₂, CO and CO₂ concentration in the waste gas during the thermal treatment of the quettes consisting of blast furnace sludge with 10 wt. % of portland cement in dependence on the temperature – retention time 20 min at 900 °C

Závěr

Z jemnozrnných odpadních materiálů (vysokopecní kal a konvertorový kal) byly připraveny brikety s různým obsahem pojiv (škrob Unipret, škrob pro přípravu mastných jídel NATURA, kukuřičný škrob jemný NATURA, portlandský cement, bentonit a slévárenská struska). Po jejich utužení byly určeny jejich mechanické vlastnosti (pádová zkouška, pevnost v tlaku). Původní odpadní materiály a vybrané brikety byly podrobeny termické úpravě, během které bylo sledováno množství i složení vznikajícího odpadního plynu. V pevném zbytku byly stanoveny formy železa.

Na základě mechanických vlastností směsných briket bylo zjištěno, že pro použití v provozních podmínkách vyhovují pouze brikety připravené z VP kalu s obsahem 30 hm. % škrobu Unipret a z VP kalu s obsahem 10 hm. % portlandského cementu. Z provedených experimentů termické úpravy původních vzorků a briket

vyhovujících provozním podmínkám vyplývá, že přítomnost pojiva ovlivňuje množství vznikajícího odpadního plynu. V souladu s reakcemi mezi přítomnou vlhkostí a uhlíkem byla nejvyšší koncentrace CH_4 v plynu při nejnižší teplotě ($800\text{ }^\circ\text{C}$) a naopak nejvyšší koncentrace CO při nejvyšší teplotě úpravy ($1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$). Koncentrace vyšších uhlovodíků (methan, ethan, ethen, ethyn, propan, propen, butan, buten, isobutan, isobuten, buta-1,3-dien) nepřesáhla $100\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Zároveň s rostoucí teplotou procesu jejich koncentrace klesala. Zvolená pojiva neovlivnila množství vznikajících vyšších uhlovodíků. Přítomnost pojiva u VP (30 hm. % škrobu Unipret) ovlivnila podíl Fe v kovové formě ve srovnání s jeho podílem po termické úpravě původního vzorku jen u nejnižší teploty výdrže, tj. $900\text{ }^\circ\text{C}$. Přítomnost 10 hm. % portlandského cementu v briкетě připravené z VP ovlivnila podíl kovového železa nevýrazně ve srovnání s briкетou s obsahem 30 hm. % škrobu Unipret.

Poděkování

*Tento příspěvek je vypracován za podpory MŠMT
(SP2016/57)*

Literatura

- [1] Vyhlaška č. 381/2001 Sb. Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů).
- [2] VALLS, S., VÁZQUEZ, E. Stabilisation and solidification of sewage sludges with Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 10, 1671–1678.
- [3] GILLIAM, T. M., WILES, C. C. Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes. *ASTM International* 1992. ISBN 0 8031 1443-5.
- [4] CHEN, Q. Y., TYRER, M., HILLS, C. D., YANG, X. M., CAREY, P. Immobilization of heavy metal in cement-based solidification/stabilization: A review. *Waste Management*, 29 (2009) 1, 390–403.
- [5] KURAŠ, M. Pojiva pro solidifikaci odpadů. *Odpadové fórum*, 1 (2012), 22–23. [in czech]
- [6] KAFKA, Z., VOŠICKÝ, J. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*, 92 (1998), 789–793. [in czech]
- [7] BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26 (2006) 7, 689–698.
- [8] DERIE, R. A new way to stabilize fly ash from municipal incineration. *Waste Management*, 16 (1996) 8, 711–716.
- [9] KAFKA, Z. *Základy ochrany životního prostředí – část odpady*. Studijní materiály Vysoká škola chemicko-techno-logická v Praze [online][cit.8.3.2016]. Dostupný na WWW: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/ZOZP/skriptaZOP.doc>
- [10] MANEESH, S. Doctoral Thesis, *Study on the Cement-Bonded Briquettes of Iron and Steel Plant By-products as Burden Material for Blast Furnaces*. Lulea Univeristy of Technology, Sweden (2003).
- [11] EL-HUSSINY, N. A., SHALABI, M. E. H. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting proces. *Powder Technology*. 2011, 205, p. 217–223.
- [12] SINGH, V., TATHAVADKER, V. Development of Agglomeration Process to Utilize the Ferromanganese Fines in Steel Making Process. *ISIJ International*. (2011) 51, 59–62.
- [13] HONZA, O., KRET, J. *Výroba aglomerátu s vysokým obsahem železa*. Ostrava: VŠB-TUO, 2007, 70 s., ISBN 978-80-248-1281-6.
- [14] ČSN 72 2041-10: Chemický rozbor ocelářské strusky - Část 10: Stanovení celkového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.
- [15] ČSN 72 2041-9: Chemický rozbor ocelářské strusky-Část 9: Stanovení kovového železa. Praha: Český normalizační institut, 1992.
- [16] ČSN ISO 616: Koks- Stanovení indexů pádové zkoušky. Praha: český normalizační institut, 2001.
- [17] ČSN ISO 4700 (441570) Železnorudné pelety. Stanovení pevnosti v tlaku. Praha: Český normalizační institut, 1993.
- [18] DROBÍKOVÁ, K., GABOR, R. Recycling the waste materials from steel plants using a briquetting process. *Result and Solutions of young R & S for Innovations and Progress*. 12-13th September, 2013, Horní Lomná, s. 21–25.
- [19] DROBÍKOVÁ, K., PLACHÁ, D., MOTYKA, O., GABOR, R., MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., VALLOVÁ, S., SEIDLEROVÁ, J. Recycling of blast furnace sludge by briquetting with starch binder: waste gas from thermal treatment utilizable as a fuel, *Waste management*, 48 (2016), 471–477.

Průmysl – Britové v čínské ocelové bouři

DiePresse.com

22.02.2016

Po hornících jde nyní o krk také britskému ocelářskému průmyslu. Z původních zhruba 350 000 pracovních míst v ocelářství jich nyní zbylo 35 000. Toto kdysi tak pyšné odvětví je dnes ve Velké Británii v akutním nebezpečí. Poté, co loni bylo z 30 000 pracovních míst škrtnuto 6 000, pokračují Jobovy zprávy bez přerušení dál. Nejprve ohlásil ztrátu 1 050 pracovních míst Tata Steel, největší výrobce oceli v zemi, a pak následoval poslední nezávislý výrobce oceli v britských rukou, Sheffield Forgemaster, který zruší 100 pracovních míst. Otázka dnes již nestojí tak, co může být z ocelářského průmyslu v Británii zachráněno, ale zda se ještě jako takový vůbec udrží. Není to první ocelářská krize, ale mohla by být poslední. Ještě v roce 1967 zaměstnával ocelářský průmysl v Británii 350 000 lidí, z toho asi 200 000 u státního podniku British Steel. Ten se zřítíl při prvním ropném šoku v roce 1973. Dnes ničí oceláře silná libra, dvojnásobné ceny energie než ve Francii a v Německu, pěti- až sedminásobné daňové zatížení, především ale konkurence z Číny. Uzavírání velkých oceláren vede k pustnutí celých regionů, například okolí Port Talbot ve Walesu, kde Tata Steel škrtná 950 pracovních míst. Bez ocelárny se staneme „městem duchů“ říkají tamní obyvatelé.