

„Cercetări privind valorificarea deșeurilor pulverulente și mărunte din industria metalurgică”

Teză de doctorat – Rezumat

pentru obținerea titlului științific de doctor la
Universitatea Politehnica Timișoara
în domeniul de doctorat Ingineria Materialelor
autor ing. **Popescu Darius-Alexandru**

conducător științific Prof.univ.dr.ing. **Prof.dr.ing. HEPUȚ Teodor**

luna 10 anul 2018

Introducere

Studiul posibilităților de valorificare a deșeurilor feroase pulverulente și mărunte cu conținut de fier, zinc, carbon etc., precum și a unor deșeuri bazice pulverulente și mărunte în industria metalurgică implică: valorificarea deșeurilor feroase pulverulente rezultate pe fluxurile siderurgice în diferite faze a proceselor industriale (în majoritatea cazurilor siderurgice), cu o valoare intrinsecă, ce este determinată de conținutul feros (fier legat chimic, uneori metalic) care poate înlocui în mod corespunzător materia primă, respectiv minereul de fier sau fontă, în procesele siderurgice. Aceste deșeuri feroase pulverulente provin în cea mai mare parte din activitatea siderurgică și în general acestea rezultă din diferitele operații de epurare a gazelor evacuate și a apelor reziduale, fie sub formă uscată (din instalațiile de epurare uscată) fie sub formă de praf umed sau nămol din instalațiile de epurare umede. Deșeurile feroase mărunte, provin din procesele siderurgice (țunder și zgură de oțelărie fracția feroasă), și din industria minieră – prepararea minereurilor sideritice (concentrat feros din deșeu sideritic):

În cadrul cercetărilor efectuate în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara s-a experimentat valorificarea deșeurilor pulverulente și mărunte prin peletizare, brichetare și aglomerare, avându-se în vedere atât deșeurile depozitate, cât și cele rezultate frecvent pe fluxurile tehnologice.

Cercetările s-au efectuat pe două direcții, urmărindu-se determinarea posibilităților de:

- reciclare a zincului și fierului în metalurgia neferoasă și siderurgie;
- reciclare a prafului de la cuptoarele cu arc electric în siderurgie;

CAPITOLUL 1

PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR

Deșeurile feroase pulverulente provin în cea mai mare parte din activitatea siderurgică și, în general, acestea rezultă din diferitele operații de epurare a gazelor evacuate și a apelor reziduale, fie sub formă uscată (din instalațiile de epurare uscată), fie sub formă de praf umed sau nămol (din instalațiile de epurare umede). Deșeurile feroase mărunte, provin din procesele siderurgice (țunder și zgură de oțelărie-fracția feroasă), și din industria minieră – prepararea minereurilor sideritice (concentrat feros din deșeu sideritic) [1/1,16/42]:

- deșeurile rezultate în urma diferitelor procese industriale, în special cele rezultate din procesele metalurgice, pot fi prelucrate prin aglomerare, peletizare și brichetare, acest lucru însemnând că pot fi utilizate la elaborarea fontei și oțelului;

- prin prelucrarea acestor deșeuri și transformarea lor sub formă de bucăți, corespunzătoare calitativ pentru a fi folosite ca materii prime sau auxiliare în industria siderurgică, suprafețele pe care acestea le ocupă în prezent pot fi redade cadrului natural, contribuind în acest fel la ecologizarea mediului.

- în procesele industriale, respectiv metalurgice și în mod deosebit siderurgice, pe lângă produsul principal, rezultă unul sau mai multe produse secundare, respectiv deșeuri, care din punct de vedere calitativ pot fi reciclate în siderurgie [2/2, 5/5, 16/42];

- pe plan mondial există mai multe procedee/tehnologii de valorificare a deșeurilor, o parte din acestea fiind analizate în prezenta teză;

- deșeurile feroase mărunte și pulverulente existente în zona industrială Hunedoara, Călan, Reșița și Oțelul Roșu, cele cu caracter bazic, precum și cele cu conținut de carbon, pot fi reintroduse în circuitul economic din siderurgie;

- deșeurile analizate pot fi procesate prin brichetare, aglomerare și peletizare;

- componența rețetelor se va stabili în funcție de disponibilul de deșeuri mărunte și pulverulente și de destinația materialului procesat, oțelării respectiv furnale;

- în condițiile existente datorită desfășurării diverselor procese industriale, consider că este necesar să se intensifice procesul de valorificare a acestor deșeuri, atât datorită faptului că reprezintă o sursă de fier, materie primă deficitară, cât și pe considerente de ordin tehnologic, și, nu în ultimul rând, de ordin ecologic.

Deșeurile feroase pulverulente din punct de vedere al granulației corespund foarte bine procesării prin peletizare, iar cele mărunte și pulverulente procesării prin aglomerare și brichetare [1/1, 6/6, 13/16].

CAPITOLUL 2

CONSIDERAȚII GENERALE PRIVIND DEȘEURILE MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE

Deșeurile reprezintă nu numai o potențială sursă de poluare dar, în același timp, pot constitui și o sursă importantă de materii prime secundare cât și o sursă de energie.

Operațiunile de reciclare vizează două obiective fundamentale:

- a) valorificarea totală sau parțială a deșeurilor prin realizarea unor produse sau materiale care să reintre în circuitul economic, precum și prin obținerea energiei secundare sau a unor combustibili;
- b) neutralizarea deșeurilor sau a părților acestora care nu pot fi valorificate, în vederea reducerii la maximum a posibilităților de poluare a mediului în care acestea pot fi depozitate.

Cele două componente ale reciclării, valorificarea și neutralizarea, sunt strâns legate între ele, practic în marea majoritate a operațiunilor de reciclare fiind necesar a fi abordate împreună, în orice proces de acest gen rezultând reziduuri care trebuie depozitate [11/11].

În condițiile actuale ale dezvoltării economice (industria, transporturile, construcția, agricultura) și a exploziei demografice, a existenței marilor aglomerări urbane, gestionarea corectă a deșeurilor devine o problemă prioritară datorită creșterii impresionante a volumului lor și a imposibilității distrugerii la locul de producere [1/1, 3/3, 16/42].

Reciclarea deșeurilor în epoca modernă nu se poate realiza fără existența unei puternice activități de concepere, cercetare și producere a unor instalații eficiente și performante, capabile să prelucreze un volum cât mai mare de deșeuri, la un preț de cost cât mai mic.

În apele uzate, evacuate de la o serie de instalații de epurare a gazelor și din sectorul laminoare, se găsesc de asemenea cantități importante de deșeuri prăfoase cu conținut de 60-70% Fe, care, raportate la o producția anuală de 1,1 milioane tone de oțel, totalizează o cantitate de peste 20000t/an (actualmente pentru ArcelorMittal Hunedoara cca. 7000t/an, corespunzător producției de cca 350000t/an) [3/3].

În componența gazelor evacuate în atmosferă de secțiunile uzinelor siderurgice, în medie circa 25% este reprezentată de particule mai mult sau mai puțin fine, din care o importantă proporție cu pulbere cu conținut feros. Astfel, la fiecare milion de tone de oțel produs rezultă anual între 25000-35000t de materiale feroase prăfoase (2,5%) cu conținut de fier între 40-60%, care trebuie captate din gazele evacuate în atmosferă [11/11].

După cum se menționa mai sus, s-au efectuat o serie de cercetări care au avut în vedere, în cazul procesării deșeurilor sub formă de brichete, clarificarea următoarelor probleme tehnologice:

- calitatea brichetelor crude funcție de materialele procesate, compoziția chimică și granulația acestora, adaosul de apă și liant;

- calitatea brichetelor durificate funcție de materialele procesate, compoziția chimică și

granulația, adaosul de apă și liant și tehnologia de durificare;

- capacitatea de reducere a brichetelor funcție de materialele procesate, compoziția chimică și granulația, adaosul de apă, liant, tehnologia de durificare;

- rezistența la fisurare a brichetelor funcție de materialele procesate, compoziția chimică și granulația, adaosul de apă și liant, tehnologia de durificare;

- rezistența la strivire a brichetelor funcție de materialele procesate, compoziția chimică și granulația, adaosul de apă și liant, tehnologia de durificare;

CAPITOLUL 3

DEȘEURI MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE CU CONȚINUT DE FIER, ZINC ȘI CARBON. PROVENIENȚĂ ȘI CARACTERISTICI CALITATIVE

În practica producătorilor de oțel, pe plan mondial, deșeurile mărunte și pulverulente cu conținut de carbon, de fier, respectiv de fier și carbon, cunoscute sunt [1/1, 11/11, 17/63]:

- praf de carbon;
- praf și șlam aglomerare;
- praf și șlam furnale;
- praf și șlam de convertizor;
- praf de oțelărie (Siemens Martin, acolo unde mai există depozitat);
- praf de electrofiltru de la oțelăria electrică;
- țunder și șlam de țunder;
- fracția feroasă din zgurile de oțelărie.

Dintre deșeurile feroase mărunte și pulverulente, care se pot folosi în industria siderurgică după o prelucrare prealabilă, obținute în cursul unor procese tehnologice din alte ramuri industriale, putem aminti:

a) nămolurile roșii, cu precauții privind elementele de Zn, Pb, Cu, As în industria aluminiului;

b) cenușile de pirită în industria chimică;

c) concentrat de fier din cenușile de termocentrală în industria energetică;

d) concentrat de fier din deșeu sideritic în industria minieră [1/1];

Cantitățile importante generate, impactul negativ asupra mediului și potențialul economic datorat componentei utile - Fe (dar uneori și alte elemente), au impus găsirea de soluții pentru reciclarea acestora. Caracteristicile fizico-chimice diferite ale acestora determină condiții diferite de procesare care au ca scop:

- reutilizarea fierului conținut;
- neutralizarea deșeurilor generate la o stare compatibilă cu mediul ambiant;
- utilizarea deșeurilor pentru realizarea sau înlocuirea de alte materiale, în special materialele de construcții [1/1, 15/30].

Din totalitatea deșeurilor generate în procesele siderurgice, prezentate în fig.1/3.1, deșeurile pulverulente, potențiale subproduse, au ridicat probleme la valorificare, din cauză pe de o parte a compoziției granulometrice nesatisfăcătoare, și anume fracția fin dispersată fiind în cantitate mare, are influență negativă asupra calității mediului, iar pe de altă parte, din cauza prezenței de metale grele (Zn, Pb, Cu, Cd) în compoziția lor.

Caracteristicile acestor deșeuri:

- analizele chimice realizate prin diferite metode cum ar fi chimia umedă și spectrofotometria cu raze X sau absorbție atomică [2/2];

- granulometria materialelor s-a realizat cu sisteme de sitare Retsch pentru cele cu ponderea granulometrică de 90% peste 20 – 30 μm; pentru materialele mai fine s-a utilizat metoda DSL - difracția luminii la sedimentare în mediu apos, iar o altă parte au fost efectuate cu ajutorul instalației de clasare de tip FRITSCH ANALYSETTE 22;

- determinarea unghiului de taluz natural al deșeurilor feroase a fost realizată prin metoda

măsurării în toba rotativă;

- densitatea în vrac a materialelor s-a realizat conform standardelor curente;
- cinetica de umectare a materialelor s-a determinat cu o aparatură de laborator proprie care permite determinarea cantității totale de apă adsorbită și cinetica acestui proces, în cm^3 sau g apă/sec;
- analiza mineralogică și morfologică s-a realizat la microscopul electronic cu baleiaj HITACHI, model S-2600N, echipat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDX).

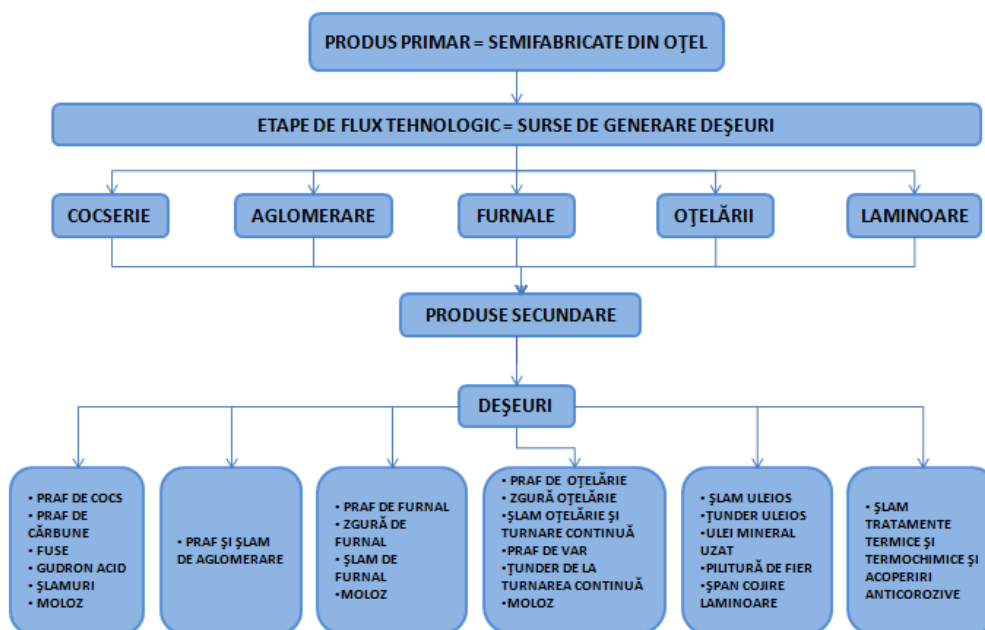


Fig.1 Tipuri de deșeurii și sursele de generare a acestora în cadrul unei societăți siderurgice integrate [1/1, 12/14]

Cunoașterea caracteristicilor deșeurilor cu conținut de Fe, în mod deosebit compoziția chimică (cu scoaterea în evidență a elementelor nocive) și a compoziției granulometrice, permite alegerea variantei tehnologice de reciclare a acestora.

CAPITOLUL 4

PROCEDEE ȘI TEHNOLOGII DE VALORIFICARE A DEȘEURILOR MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE CU CONȚINUT DE FIER, ZINC ȘI CARBON

Peletizarea minereurilor de fier prezintă câteva avantaje esențiale, dintre care se menționează:

- forma rotundă a peletelor cât și uniformitatea lor granulometrică, având ca efect mărirea permeabilității încărcăturii, face posibilă intensificarea regimului de funcționare, printr-o mai bună repartizare a gazelor în furnal și creșterea gradului de reducere indirectă, cu consecințe asupra scăderii consumului specific de coacs;

- conținutul de sulf în pelete mult mai mic decât în aglomerat (0,01% față de 0,10-0,15% S din aglomerat, acesta fiind adus în cea mai mare parte de coacs);

- consumul specific de energie termică pentru producerea peletelor este mai mic cu cca. 50% față de același consum specific necesar pentru obținerea aglomeratului [7/7, 8/8].

- Brichetarea reprezintă procesul de transformare a minereurilor (concentratelor, deșeurilor feroase) fine și mărunte (cu granulație sub 8mm) în bucăți (brichete) de formă determinată (ovală, sferică, cilindrică, paralelipipedică, cubică sau prismă hexagonală) prin presare pe utilaje specializate, urmate de un proces de uscare-prăjire pentru creșterea caracteristicilor mecanice ale acestora [10/10, 11/11].

Brichetele trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- rezistență în condiții variabile (să nu se deterioreze sub influența variației de căldură, frig sau umiditate);

- rezistență la temperaturi înalte (900°C);

- rezistență la apă;
- permeabilitate corespunzătoare la trecerea gazelor;
- rezistență mecanică și rezistență la mărunțire;
- rezistență în atmosferă la vapori încălziți;
- umiditate redusă (maxim 2%);
- greutate volumetrică mare [9/9].

Aglomerarea termică este procedeul cel mai răspândit de transformare în bucăți a concentratelor și minereurilor fine și mărunte, atât pentru siderurgie cât și pentru metalurgia neferoasă. Prin aglomerare se realizează și o concentrare în elemente utile, prin îndepărtarea compușilor sau elementelor volatile (S, CO₂, As) și se obțin produse mai ușor reductibile, datorită porozității lor. Aglomerarea este un proces fizico-chimic, dependent de [11/11, 14/25]:

- granulația materialelor: minereurile mărunte (respectiv deșeurile feroase mărunte) care sunt componentul principal al șarjei crude de aglomerare; din punct de vedere granulometric trebuie să fie în totalitate sub 8mm, chiar sub 6mm pentru minereurile de fier de tip magnetită, iar pentru fondanți și combustibili (cocs metalurgic mărunț) sub 3mm;

- umiditatea materialului variabilă între 5-18% în funcție de granulația, natura și proprietățile superficiale ale materialului;

- conținutul de materiale combustibile, cocs mărunț, praf de cocs, cărbuni, sulf, ce dau căldura pentru aglomerare, în funcție de granulația, umiditatea și natura materialului (în medie 3-10%);

Pentru reciclarea deșeurilor este necesară utilizarea unor instalații/procedee specifice dintre care se amintesc introducerea aglomeratelor în oțel lichid (fig.2/4.13) și cuptorul cu vatră rotativă (Waelz) (fig.3/4.14).

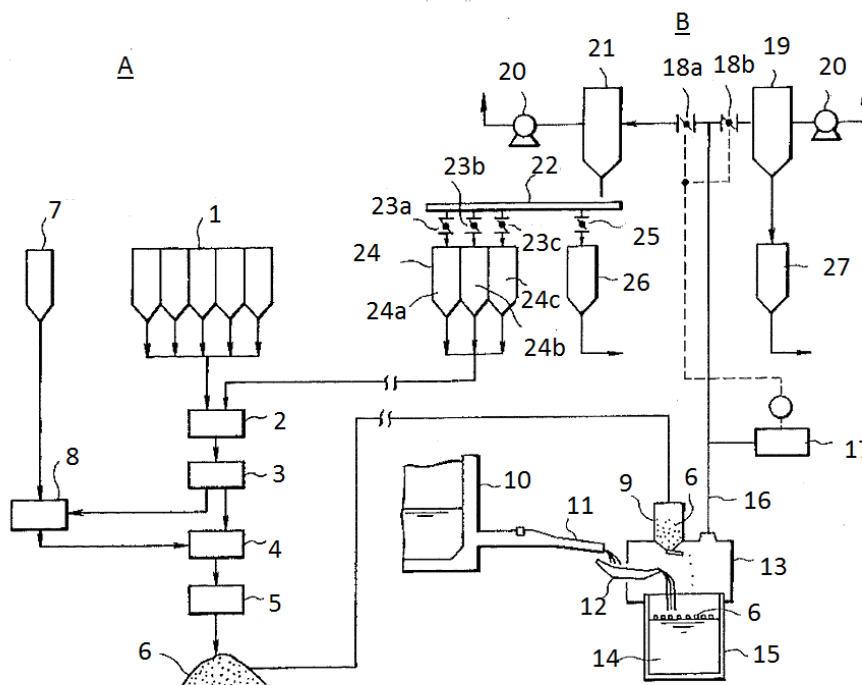


Fig.2 Schema de principiu a instalației de reducere a zincului

1-buncăre ce conțin praf oțelărie și material amestec; 2-malaxor; 3-buncăr colectare material amestecat; 4-uscător; 5-buncăr colectare pelete; 6-pelete; 7-buncăr grafit; 8-peletizor; 9-buncăr alimentare cu pelete; 10-cuptor; 11-pâlnie; 12-cuvă rotativă; 13-hotă colectare praf; 14-oțel lichid; 15-oală colectare oțel lichid; 16-conductă transport praf și gaze arse; 17-analizator praf; 18-clapete închidere conducte; 19-colector general praf; 20-ventilator; 21-colector praf pentru recuperarea zincului; 22-transportor bandă; 23a,23b,23c-clapete pentru descărcarea prafului; 24a,24b,24c-buncăre praf recuperat; 25-clapetă praf recuperat reciclat, 26-buncăr praf recuperat reciclat

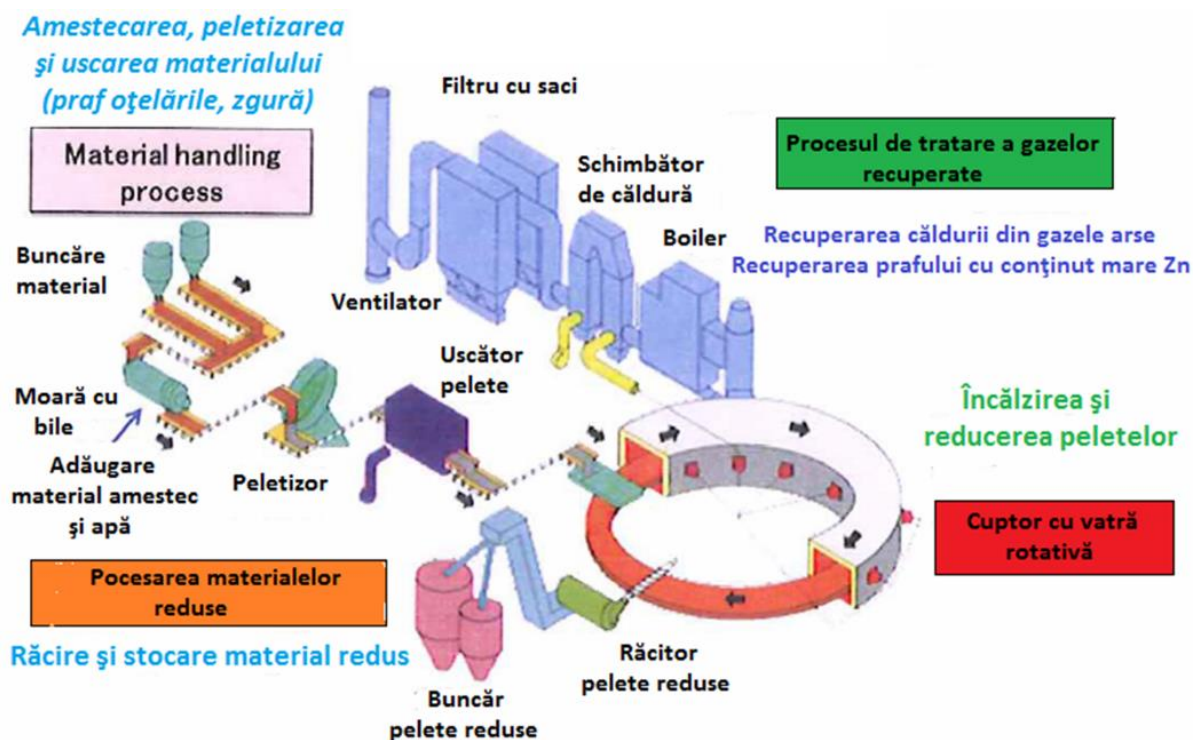


Fig.3 Schema de principiu a unei instalații de recuperare a zincului pe baza unui cuptor cu vatră rotativă

CAPITOLUL 5

EXPERIMENTĂRI ÎN FAZĂ DE LABORATOR PRIVIND VALORIFICAREA DEȘEURILOR MĂRUNTE ȘI PULVERULENTE DIN INDUSTRIA METALURGICĂ

Soluțiile tehnologice experimentale, propuse în cadrul tezei de doctorat, au în vedere valorificarea materialelor secundare constând din deșeuri pulverulente și mărunte (de la S.C. ArcelorMittal Hunedoara S.A. - praf de oțelărie, praf de aglomerare-furnale, praf de var, țunder, zgură de oțelărie fracția magnetică, zgură reducătoare LF, praf de grafit etc. și de la o societate de procesare a minereurilor neferoase complexe (PMNC), zgură I.S.P. și material amestec.

Cercetările s-au axat predominant pe valorificarea deșeurilor cu conținut de zinc și fier, scopul fiind determinarea randamentului de eliminare a zincului din deșeurile cu asemenea elemente procesate prin *peletizare*, *brichetare* și *aglomerare*, primele două procedee fiind cele mai convenabile din punct de vedere tehnico-economic pentru societățile siderurgice puternic restructurate cât și pentru alte societăți care produc cantități relativ mici de deșeuri până la circa 6000 tone pe an.

Pentru producerea peletelor, deșeurile utilizate, precum și rețetele de fabricare sunt prezentate în tabelul 1/5.1. De asemenea se prezintă, în același tabel, proporția de grafit utilizat ca reducător.

Tabelul 1 Componența rețetelor utilizate pentru realizarea peletelor, brichetelor și aglomeratelor, [%]

Nr. Crt.	*)Deșeuri utilizate	Componența rețetelor, [%]									
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10
1.	P.O.	20	24	32	35	38	40	45	50	54	60
2.	I.S.P.	35	24	19	28	31	25	23	25	12	12
3.	M.A.	25	24	25	16	18	19	15	7	18	14
4.	G	13	16	14	13	9	11	8	10	11	10
5.	Zg LF	7	12	10	8	4	5	9	8	5	4
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

*) P.O. – praf oțelărie; I.S.P. – material de la PMNC; M.A. – material amestec; G – grafit; Zg LF – zgura LF

În tabelul 2/5.2 se prezintă compoziția chimică a componentelor folosite la producerea peletelor, brichetelor și aglomeratelor.

Tabelul 2 Compoziția chimică a materialelor ce vor fi folosite pentru producerea peletelor, brichetelor și aglomeratelor, [%]

Nr. rețetă	Compoziția chimică, [%]											
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	CaO	Al ₂ O ₃	PbO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	C	Alți oxizi
P.O.	43,11	7,29	19,67	6,59	1,74	2,66	3,33	3,03	0,307	0,337	3,2	8,736
M.A.	33,97	24,36	11,28	8,53	6,29	5,95	1,16	0,614	0,132	0,0592	0,5	7,1548
ISP	35,62	20,82	12,99	10,87	9,11	2,33	1,53	0,527	0,191	0,0576	0,16	8,936

S-a urmărit reducerea zincului din pelete, în acest scop se prezintă în tabelul 3/5.3 compoziția chimică a peletelor și brichetelor înainte de reducere, în tabelul 4/5.4 compoziția peletelor reduse, respectiv în tabelul 5/5.5 gradul de reducere al zincului.

Tabelul 3 Compoziția chimică a rețetelor pentru pelete și brichete din șarja crudă, [%]

Nr. rețetă	Compoziția chimică a rețetelor, [%]											
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	CaO	Al ₂ O ₃	PbO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	C	Alți oxizi
R1	31,19	16,45	15,66	9,02	3,70	2,44	2,95	2,19	0,252	0,234	8,77	7,144
R2	28,76	11,12	11,42	14,54	6,81	1,94	3,09	1,92	0,739	0,171	13,01	6,48
R3	32,64	12,42	12,83	10,56	5,31	2,14	2,98	1,59	0,214	0,168	12,3	6,848
R4	33,60	9,39	13,19	11,48	4,79	2,08	3,15	1,67	0,193	0,21	13	7,25
R5	36,8	10,84	14,87	10,47	4,5	2,18	2,91	1,78	0,238	0,19	7,25	7,97
R6	35,91	9,08	14,47	10,48	4,02	2,13	3,05	1,88	0,202	0,227	10,6	7,95
R7	32,32	12,22	12,2	10,98	5,45	2,15	2,63	1,3	0,193	0,139	14	6,42
R8	35,49	8,64	15,15	10,11	4,25	1,98	3,08	2,03	0,229	0,221	11,1	7,74
R9	36,68	9,85	15,66	9,02	3,70	2,44	2,95	2,19	0,252	0,234	8,77	8,26
R10	35,3	6,72	17,22	6,72	2,2	2,44	3,04	4,03	0,24	0,297	12	9,79

Tabelul 4 Compoziția chimică a peletelor după eliminarea Zn, [%]

Nr. rețetă	Compoziția chimică a rețetelor, [%]											
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	CaO	Al ₂ O ₃	PbO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	C	Alți oxizi
R1	38,29	23,84	2,16	15,14	8,66	0,211	3,61	1,58	0,295	0,723	0,16	5,33
R2	36,70	22,20	0,986	15,69	9,79	0,0399	3,96	1,75	0,744	1,04	0,79	6,31
R3	40,58	20,30	1,92	13,48	7,46	0,111	3,56	1,86	0,285	3,17	0,31	6,96
R4	36,15	22,15	1,68	16,02	9,64	0,174	4,24	1,91	0,332	0,247	0,01	7,45
R5	44,23	18,07	3,99	10,87	6,12	0,334	2,99	1,82	0,279	3,91	0,11	7,28
R6	36,74	21,47	2,06	14,93	8,85	0,226	4,39	2,16	0,352	0,327	0,35	8,14
R7	43,02	19,6	2,16	11,85	6,3	0,314	3,43	1,9	0,287	2,68	0,28	8,18
R8	48,95	14,81	1,12	9,57	5,58	0,0706	3,10	2,18	0,278	6,78	0,32	7,24
R9	46,94	17,17	1,02	10,45	5,79	0,092	3,71	2,61	0,319	4,67	0,17	7,06
R10	36,42	20,34	1,76	15,44	7,52	0,365	5,06	3,08	0,455	0,545	0,19	8,82

Tabelul 5 Randamentul de eliminare a zincului din pelete, [%]

Nr. rețetă	R1	R2	R3	R4	R5	R5	R7	R8	R9	R10
η_{Zn} , [%]	86,20	91,37	85,04	87,26	85,16	85,76	90,20	90,52	93,49	89,78

$$\eta_{Zn} = (Zn_f / Zn_{total}) * 100 \quad (1/5.1)$$

Datele obținute au fost prelucrate în programele de calcul Matlab în vederea obținerii unor corelații între principala caracteristică urmărită – *gradul de eliminare a zincului* - și *proporția componentelor în rețetă* .

Pentru stabilirea unor ecuații de corelație dublă între componentele cu Fe și Zn (mai precis PO, ISP și MA și gradul de eliminare a zincului), datele au fost prelucrate în programul de calcul Matlab, iar rezultatele sunt prezentate atât sub formă grafică cât și analitică.

În urma prelucrării datelor în programul de calcul Matlab s-a obținut o rețetă care în urma producerii peletelor gradul de reducere al zincului a ajuns la valori cuprinse între 95-97%, ceea ce

este și scopul tezei eliminarea Zn din peletele, brichetele și aglomeratele rezultate, pentru a le putea folosi în încărcătura cuptoarelor electrice, în vederea eliminării deșeurilor.



Fig.4/5.4 Pelete scoase din cuptor

Pentru realizarea brichetelor s-a realizat o serie de matrițe (fig.5/5.39), în urma producerii brichetelor (fig.6/5.40) acestea au fost supuse reducerii, date care s-au comparat cu peletele și aglomeratele.



Fig.5 Matrițe utilizate pentru realizarea brichetelor



Fig.6 Brichete rezultate

Pentru recuperarea metalelor neferoase s-a proiectat o hotă deasupra cuptorului de captare a gazelor (fig.7/5.95) și o instalație de umectare a gazelor, astfel conținutul acestora (Zn, Pb, Cd) devenind solid (fig.8/5.98). Gazele sunt aduse către instalație cu ajutorul unui ventilator montat, înainte de aceasta. Principiul de funcționare al instalației presupune "spălarea" gazelor, aceasta fiind posibilă prin camera superioară ce este plină cu apă de la instalația laboratorului, placă care are la bază o tablă găurită pentru a realiza stropirea în camera în care gazele sunt captate (fig.9/5.99). Nămolul obținut a fost apoi analizat chimic.



Fig.7 Hotă nouă preluare gaze



Fig.8 Instalație pentru epurarea gazelor

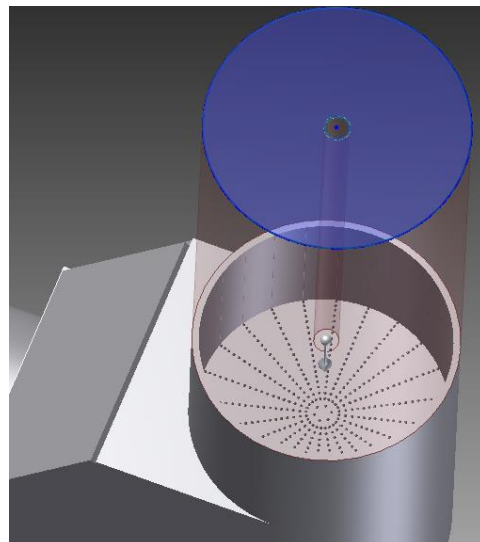


Fig.9 Partea superioară a instalației

CAPITOLUL 6

PROCESAREA PELETELOR CU CONȚINUT DE FIER ȘI ZINC PRIN PROCESAREA ÎN CUPTORUL ELECTRIC CU INDUCȚIE

S-au efectuat experimentări în fază de laborator, privind îndepărtarea zincului din pelete produse din praf de oțelărie cu conținut ridicat de zinc, prin încărcarea acestora în topitura (baia de oțel) unui cuptor cu inducție de capacitate 10kg. Pentru formarea băii metalice s-au utilizat probe prelevate din baia metalică pentru determinarea compoziției chimice de la șarja de oțel marca S 235 (deci de compoziție chimică cunoscută).

Pentru obținerea peletelor experimentale s-a avut în vedere producerea a trei sortimente de pelete din prafuri de oțelărie electrică, după aceeași rețetă, dar pentru concentrații diferite de oxid de zinc în praf (calitatea: C1, C2 și C3). Ca liant s-a utilizat bentonita și zgura reducătoare L.F.

Pentru toate cele trei calități de praf de oțelărie electrică s-a utilizat aceeași rețetă și s-au produs 2 șarje de pelete pentru fiecare rețetă, 2kg/șarjă (capacitatea peletizorului), deci 4kg pentru fiecare calitate.

Pentru producerea peletelor, materialele utilizate au fost dozate, conform rețetei stabilite, avându-se în vedere obținerea amestecului în cantitate de 4kg pentru fiecare șarjă. În continuare materialul a fost omogenizat în instalația de omogenizare, după care în cantitate de 2,0kg a fost introdus în peletizor pentru obținerea peletelor. Pe durata formării peletelor șarja a fost în permanență umectată pentru a se asigura aderența particulelor de praf, liant și reducător. Peletizarea a fost corespunzătoare având în vedere adaosul de reducător. După cum s-a precizat anterior, după încheierea procesului de peletizare peletele au fost uscate în aer liber și sortate granulometric.

După terminarea peletizării, peletele crude au fost lăsate pentru eliminarea umidității timp de 24 de ore, după care uscate în etuvă la 120°C timp de 36-48 ore și s-a determinat compoziția chimică a acestora. Sortarea granulometrică s-a efectuat după uscarea peletelor.

În urma formării băii de oțel lichid s-au adăugat peletele (fig.10/6.5) și se observă gazele evacuate ce conțin zinc în urma reacției cu oțelul lichid (fig.11/6.6).



Fig.10 Adăugarea peletelor pe baia de oțel lichid



Fig.11 Gazele evacuate în urma reacției de reducere a zincului

Pe parcursul experimentării s-au prelevat probe după un timp ales și s-au analizat chimic probele prelevate în vederea urmăririi gradului de reducere a Zn. După finalizarea procesului de reducere s-a constatat ca reducerea s-a făcut într-un procent cu valori cuprinse între 98-99,9%.

Comparând evoluția cantității de zinc eliminată în cazul peletelor cu granulația 2-5mm cu cea pentru clasa 10-15mm se deduce că eliminarea zincului, dezincarea, este mai intensă în cazul peletelor mari. Pe cale de consecință pentru cele cu granulația intermediară 5-10mm, evoluția reducerii în timp se situează între celelate două extreme. În cazul agitării băii de oțel lichid degajarea prafului de zinc (dezincare) este de 14-15min., deci cu 50% mai mică comparativ cu adaosul pe baia metalică fără agitare.

Procesarea peletelor prin adaos pe baia metalică de oțel din cuptorul cu inducție, permite trecerea zincului prin vaporizare și reoxidare în gaze și recuperarea lui prin operațiile de epurare a gazelor, urmată de prelucrarea în continuare prin tehnologii specifice metalurgiei zincului.

Pentru această variantă tehnologică de recuperare a zincului prin adaosul de pelete pe baia de oțel din cuptorul cu inducție se recomandă pelete cu granulație 2-15mm (compoziție

granulometrică; 2-5-mm, 20%; 5-10mm, 50% și 10-15mm, 30%);

Un rol foarte important în utilizarea acestei metode este agitărea băii metalice (astfel timpul de reducere este cu 50% mai mic), alegerea peletelor cu granulația având valori cuprinse între 10-15mm.

De asemenea montarea unei instalații de captare și epurare a gazelor la cuptoarele care ar procesa asemenea pelete, asigură captarea zincului din praf și procesarea acestuia în continuare prin tehnologii specifice metalurgiei zincului;

CAPITOLUL 7

CERCETĂRI PRIVIND VALORIFICAREA PRAFURILOR REZULTATE DIN PROCESELE SIDERURGICE

Având în vedere faptul că brichetele destinate procesării în furnal suportă operații de manipulare multiple, în numeroase cazuri fiind transportate la distanțe mari (sute de kilometri) și luând în considerare datele din literatura de specialitate [1/1, 4/4, 8/8], se consideră că în condițiile în care brichetele obținute vor fi utilizate în cadrul unei societăți de profil siderurgic acestea trebuie să aibă anumite valori în cazul rezistențelor (rezistența la fisurare, rezistența la fisurare, respectiv intervalul de sfărâmare).

În cazul brichetării s-au aplicat două variante tehnologice, la ambele ca deșeuri feroase au fost praful de aglomerare-furnale, praful de oțelărie electrică și țundărul și în plus la varianta B zgura de oțelărie fracția feroasă (magnetică); referitor la var ca liant și grafit ca reducător aceștia au fost utilizați la ambele variante, iar la varianta A s-a mai utilizat ca liant bentonita, aceasta fiind substituită la varianta B cu zgură de oțelărie L.F..

Caracteristicile calitative referitoare la rezistența și compoziția chimică a brichetelor obținute (după ambele variante) sunt corespunzătoare utilizării acestora ca sortiment metalic în încărcătura cuptoarelor cu arc electric în proporție de 5-7% (pot fi echivalente cu scoarțele feroase);

În cazul procesării deșeurilor prin peletizare au fost experimentate trei variante tehnologice A, B și C, în cadrul fiecărei variante (A și B cu durificare prin ardere și C la rece) fiind supuse experimentelor pelete produse după trei rețete.

La toate cele trei variante s-a experimentat (în mod voit) un singur deșeu feros pulverulent și anume praful de oțelărie (de foarte bună calitate având în vedere conținutul de Fe și Zn), urmărind determinarea posibilităților de procesare a acestuia pe fluxul de desprăfuire a gazelor;

La variantele A și B ca lianți s-a utilizat bentonita, varul și zgura LF, iar la varianta C ciment și zgură LF; după varianta A au fost produse pelete autoreducătoare și ca urmare a fost necesară introducerea reducătorului în componența peletelor, mai precis praful de grafit (agent reducător C);

În cazul peletelor autoreducătoare (varianta A) s-a obținut pentru fier un grad de metalizare de 92-94%, iar pentru zinc un randament de eliminare de 94-96%, care din punct de vedere al compoziției granulometrice și rezistenței la compresiune indiferent de varianta de procesare, peletele sunt corespunzătoare utilizării ca sortiment în încărcătura cuptoarelor cu arc electric;

În cazul procesării deșeurilor prin aglomerare procesarea acestora s-a făcut după trei variante tehnologice A, B, și C, după 2 rețete în cadrul fiecărei variante, la toate rețetele fiind făcut un adaos de cocs mărunț (o parte ca reducător) și zgură LF (o mai bună micropelletizare a prafurilor);

Din punct de vedere a deșeurilor feroase variantele A și B conțin aceleași deșeuri ca cele de la brichetare, iar varianta C numai praf de oțelărie și țunder, pentru a obține rezultate referitoare la două categorii de deșeuri rezultate frecvent pe fluxul oțelărie electrică-turnare continuă-laminoare.

Gradul de metalizare pentru fier a variat în limitele 68-74% (varianta A 69,57-72,06%; varianta B 68,96-73,71% și la varianta C 71,26-73,71%), deci se poate considera că procesul de aglomerare reducătoare a decurs foarte bine, din acest punct de vedere aglomeratul este de calitate bună; iar din punct de vedere a rezistenței, compoziției chimice și conținutului de elemente dăunătoare aglomeratul este de calitate.

CAPITOLUL 8

CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Dintre concluziile finale evidențiate în teza de doctorat, sunt prezentate în continuare cele mai semnificative:

- în unitățile siderurgice care lucrează pe flux integrat (cocserie/ aglomerare/ furnale/ oțelării/ laminoare) rezultă următoarele deșeuri *pulverulente*: praf și șlam de la cocserie, praf și șlam de la aglomerare, furnale, praf și șlam de la oțelării, șlam de țunder de la laminare, pilitură de la polizarea laminatelor, etc.; *mărunte*: zgură, țunder de la turnarea continuă și laminoare, șpan de la decojirea laminatelor; *deșeuri de dimensiuni mari* (de regulă peste 10 mm): stropi, scoarțe, șutaje, produse rebutate etc.;
- unele deșeuri conțin și elemente dăunătoare calității produselor obținute prin reciclarea deșeurilor (As-nămolul roșu, Zn, Cu, Pb-cenușile piritice);
- deșeurile au conținut de fier diferit de la cca. 30% (concentrat sideritic, deșeuri cu conținut de fier și zinc) până la peste 60% (țunderul, praful de oțelărie);
- varietatea deșeurilor feroase existente în zonele Hunedoara, Călan, Oțelu Roșu și Reșița, atât din punct de vedere a compoziției granulometrice, cât și compoziției chimice, a condus la ideea de valorificare a acestora prin peletizare, brichetare și aglomerare, în vederea recuperării avansate a fierului și în anumite condiții a zincului;
- rezultatele experimentărilor efectuate și a căror rezultate sunt prezentate în capitolul 5, au avut în vedere procesarea prin peletizare, brichetare și aglomerare, a unor deșeuri pulverulente și mărunte, bogate în zinc (praf de oțelărie electrică Zn~20%, zgura ISP (Imperial Smelting Proces) Zn~11% și material amestec Zn~13%) cu scopul recuperării zincului;
- procesarea prin peletizare, cu producerea de pelete autoreducătoare după un număr de 10 rețete a condus la obținerea unui randament de eliminare a zincului (de dezincare) de 85-94%;
- stabilirea unor relații de corelație între randamentul de eliminare a zincului și participațiile componentelor în rețete prin prelucrarea datelor în programul de calcul MATLAB, corelații prezentate analitic și grafic au permis stabilirea rețetei optime de peletizare pentru care randamentul de eliminare a zincului a fost cuprins în limitele 95-98%;
- analiza SEM și EDX efectuată pentru pelete crude și durificate la cald (autoreducătoare) confirmă reducerea zincului și fierului din pelete;
- prin procesarea deșeurilor sub formă de brichete (autoreducătoare), utilizând aceleași deșeuri ca în cazul peletizării, au fost obținute pentru randamentul de eliminare a zincului valori apropiate;
- în cazul aglomeratelor produse după trei rețete s-a obținut ca urmare a adaosului de cocs în proporție de 20% în șarja de aglomerare, un randament de eliminare pentru zinc de 97-99%, un grad de metalizare pentru fier de 59-62%, un conținut de Fe_{total} de 32-34% din care 19-21% Fe_{met};
- experimentările efectuate privind procesarea prafurilor de oțelărie cu conținut ridicat de zinc (capitolul 6) pe fluxul peletizare- adaos pe baie metalică (cuptor cu inducție), au avut în vedere în primul rând recuperarea zincului și în al doilea rând a fierului;
- au fost produse pelete în trei variante (cu adaos de grafit ca reducător), aceste diferind în funcție de calitatea prafului apreciată prin conținutul de fier și zinc;
- randamentul de eliminare a zincului (98-99,99%) este influențat de granulația peletelor și de gradul de agitare a băii metalice;
- prin cercetarile efectuate și a căror rezultate sunt prezentate în capitolul 7, s-a avut în vedere stabilirea tehnologiilor de reciclare a deșeurilor feroase mărunte și pulverulente (praf de aglomerare-furnale, praf de oțelărie, țunder și zgură de oțelărie-fracția feroasă) existente în zonele tradițional siderurgice Hunedoara, Călan, Oțelu Roșu și Reșița, unde sunt rezerve

mari de asemenea deșeuri (experimentările au fost efectuate cu deșeuri din zona Hunedoara);

Cele mai semnificative contribuții originale sunt următoarele:

1/2. Stabilirea sortimentelor de deșeuri pentru experimentări, determinarea compoziției chimice și granulometrice a acestora, a conținutului de componente nocive, precum și a tehnologiilor adecvate de procesare și în funcție de acestea stabilirea rețetelor utilizate;

2/4. Stabilirea rețetelor de procesare prin peletizare, brichetare și aglomerare, procesarea deșeurilor și determinarea pentru fiecare tehnologie și rețetă a caracteristicilor calitative;

3/5. Prelucrarea datelor în programul de calcul Matlab cu scopul de a determina corelația dintre randamentul de eliminare a zincului (dezincare) și proporția componentelor șarjei de peletizare;

4/6. Stabilirea rețetei optime de peletizare care asigură un randament de dezincare de 95-98%;

5/7. Analiza structurii SEM și analiza compoziției chimice a peletelor crude și respectiv arse, analiza și compararea rezultatelor;

6/8. Proiectarea matrițelor pentru obținerea brichetelor de formă cilindrică, de diferite diametre și forme ale secțiunii transversale (pline, tubulare, multicave);

7/9. Producerea brichetelor după aceleași rețete ca în cazul peletizării, determinarea randamentului de eliminare a zincului și compararea rezultatelor obținute la peletizare;

8/10. Aglomerarea deșeurilor după un număr de trei rețete (participații diferite pentru P.O., I.S.P. și M.A.) și determinarea randamentului de eliminare a zincului, gradul de reducere a fierului și de metalizare a acestuia;

9/16. Stabilirea rețetelor de brichetare, producerea brichetelor, determinarea caracteristicilor calitative de rezistență;

10/17. Prelucrarea datelor în programele de calcul EXCEL și MATLAB în vederea obținerii unor corelații simple și multiple între caracteristicile calitative și participațiile componentelor din rețete;

11/18. Analiza tehnologică a rezultatelor obținute și stabilirea rețetelor optime;

12/20. Determinarea rezistenței la compresiune în funcție de diametru, prelucrarea datelor în programul Excel, stabilirea corelației între acești parametri, prezentarea rezultatelor sub formă grafică și analitică și analiza tehnologică a rezultatelor;

13/21. Determinarea rezistenței la compresiune a peletelor durificate la rece în funcție de diametru și timpul de durificare, prelucrarea datelor în programul EXCEL, stabilirea corelației între acești parametri, prezentarea rezultatelor sub formă grafică, analitică și analiza tehnologică a rezultatelor și stabilirea rețetelor optime;

14/22. Stabilirea rețetelor de aglomerare (pentru aceleași sortimente feroase ca în cazul brichetării), aglomerarea propriu-zisă, determinarea caracteristicilor calitative (compoziție chimică, rezistență, grad de metalizare) și alegerea rețetelor optime.

Bibliografie

[1/1] T. Hepuț, A. Socalici, E. Ardelean, M. Ardelean, N. Constantin, R. Buzduga- „Valorificarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente”, Editura Politehnica Timișoara, 2011;

[2/2] S. Șerban - Teză de doctorat: „ Cercetări privind valorificarea deșeurilor cu conținut de fier și elemente pentru alierea oțelului”, Hunedoara, 2015;

[3/3] T. Hepuț, A. Socalici, E. Ardelean – „Cercetări privind protecția mediului în industria siderurgică”, Analele Facultății de Inginerie Hunedoara, Tom II, Fascicola 1, 2000,84;

[4/4] V. Șerban, A. Nicolae, - „Bilanț de materiale – instrument de analiză a eficienței valorificării materialelor secundare”, Metalurgia nr.1, 2004, 130;

[5/5] A. Nicolae, ș.a., „Dezvoltarea durabilă în siderurgie prin valorificarea materialelor secundare”, Editura Printech, București,2004;

[6/6] L. Strungariu – Teză de doctorat: „Cercetări privind valorificarea subproduselor rezultate de la epurarea apelor industriale” , Hunedoara, 2013;

- [7/7] D. Dobrovici, O. Hătărăscu, I. Șoit-Vizante, A. Alexandrescu, – „Intensificarea proceselor din furnal”, Editura Tehnică, București, 1983;
- [8/8] O. Buzea, – „Îndrumător furnale” , Partea I, Materii prime;
- [9/9] M. Guran, I. Tripșa – „Noutăți în pregătirea minereurilor de fier pentru furnal”, Editura Tehnică, București, 1964;
- [10/10] N. Constantin – „Procedee neconvenționale de obținere a materialelor feroase”, Editura Printech 2002;
- [11/11] E. Popa, T. Hepuț, M. Ardelean – „Procese industriale”, Editura Politehnica Timișoara, 2012;
- [12/14] Al. Rău, I. Tripșa- „Metalurgia oțelului”, Editura Didactică și Pedagogică, București 1985;
- [13/16] I. Dragomir – „Teoria proceselor siderurgice”, Editura Didactică și Pedagogică București, 1985;
- [14/25] N. Constantin – „Determinarea caracteristicilor metalurgice ale materialelor din amestecul de aglomerare utilizat la U.A.F.-SIDEX Galați” contract nr. 9/1996 beneficiar I.C.E.M. - S.A. București;
- [15/30] O. Buzea – „Guide for blast furnaces”, Technical Publishing ,1994;
- [16/42] E. Crișan - Teză de doctorat: „Cercetări privind valorificarea în siderurgie a deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier și carbon”, Facultatea de Inginerie Hunedoara 2013;
- [17/63] D.A. Popescu, „*Study on the quality of industrial waste deposited in ponds*”, Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara - International Journal of Engineering, Tome XII 2014-Fascicule 4, pp 315-321 ISSN: 1584-2673, indexat Google Scholar, EBSCO