

Adam GOŁEK

Adam BARGLIK

Górniczno-Hutniczy Kombinat

Metali Nieżelaznych, Katowice

## ZAGOSPODAROWANIE FRAKCJI TLENKOWO-SOLNEJ

### Z PRZEROBU ZGARÓW ALUMINIOWYCH

**Streszczenie.** Przedstawiono sposoby zagospodarowania zgarów z topienia i rafinacji aluminium, zalegających od dłuższego czasu na składowiskach zakładów, a zawierających użyteczne składniki, przede wszystkim tlenek glinu oraz sole.

Scharakteryzowano dwa procesy: pierwszy polega na zastosowaniu odpadów metalurgicznych jako składnika wsadu do produkcji  $\text{Al}(\text{OH})_3$  i cementu portlandzkiego metodą spiekowo-rozpadową; drugi, znany za granicą pod symbolem UCL i tam stosowany do utylizacji zgarów z procesu przetopu i rafinacji złomów Al w piecach obrotowych pod warstwą soli, polega głównie na wielostopniowym ich żugowaniu dla odzysku soli rafinacyjno-pokryciowych NaCl i KCl oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jako nierozpuszczalnego osadu. Obie metody utylizacyjne charakteryzują się tym, że w zależności od potrzeb i możliwości mogą być całkowicie bezodpadowe.

#### 1. Wstęp

Występujący niedobór aluminium jako metalu pierwotnego wymusza wprowadzenie w przetwórstwie coraz większych ilości metalu wtórnego. To z kolei wpływa na zwiększenie masy popiołów i zgarów powstających w czasie przetopu metalu i jego rafinacji. Odpady te najczęściej składowane są na wolnym powietrzu, podlegając jego ujemnym wpływom oraz oddziałując niekorzystnie na środowisko naturalne poprzez wtórne pylenie, wydzielanie gazów i zanieczyszczenie wód gruntowych.

W ten sposób w każdej odlewni powstają tysiące ton zgarów, gromadzonych na terenie zakładu przetwórczego czy też huty aluminium, którymi wytwórca jest tylko częściowo zainteresowany. Dąży on przede wszystkim do odzyskania możliwie dużych i czystych skrzepów metalu, ewentualnie też drobniejszych frakcji, w przypadku jeżeli dysponuje na miejscu niezbędnymi urządzeniami do mielenia i rozdziału na sitach. Natomiast do rozwiązania pozostaje mu najczęściej problem racjonalnej utylizacji frakcji niemetalicznej deponowanej bezużytecznie na składowiskach i obciążającej dodatkowo koszty przedsiębiorstwa.

## 2. Surowce wyjściowe

Zgary i popioły pochodzące z procesu topienia aluminium pierwotnego bądź też z przetopu złomów i odpadów w piecach wannowych, gazowych lub indukcyjnych kanałowych i bezkanałowych zawierają, obok tlenku glinu i tlenków składników stopowych, również domieszki występujące w solach rafinacyjnych lub modyfikatorach. Procentowa zawartość składników kształtuje się następująco:

- $\text{Al}_2\text{O}_3$	69,9 - 73,8
- $\text{SiO}_2$	10,2 - 13,5
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,1 - 5,6
- $\text{MgO}$	0,8 - 5,4
- $\text{CaO}$	2,8 - 5,5
- $\text{Na}_2\text{O}$	0,6 - 1,2
- $\text{K}_2\text{O}$	0,8 - 1,6
- $\text{H}_2\text{O}$	16,2 - 23,5 (wilgotność)

O charakterze odpadów i ich wartości decyduje główny składnik, jakim jest  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Należy tutaj również wspomnieć o tym, że zgary tzw. "świeże", czyli pochodzące bezpośrednio z produkcji, zawierają również w niewielkich ilościach rozpuszczalne jony  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ . W długotrwałym składowaniu częściowo ulatniają się do atmosfery, a w wyniku opadów deszczowych przenikają w bardzo dużym rozcieńczeniu do wód gruntowych, w związku z czym po dłuższym okresie czasu występują one w zgarach jedynie śladowo.

W procesach przetopu wtórnego aluminium poza wcześniej wymienionymi piecami typu stacjonarnego stosowane są również często, szczególnie ostatnio, pieca obrotowe. Zarówno złom, jak i otoczkę przetapia się pod pokryciem soli, stanowiących mieszaninę chlorków sodu i potasu oraz fluorku wapnia. Mieszanina ta, stosowana w ilościach 250 - 400 kg/jedną tonę ciekłego metalu, spełnia w obracającym się piecu rolę warstwy rafinującej, niezależnie od faktu ograniczenia strat topnienia poprzez odizolowanie metalu od tlenu z atmosfery. Raz na 8 godzin opróżnia się piece z zużytej soli i wywozi ją na składowisko. W zgarach pochodzących z tego procesu po wyprowadzeniu części metalicznej (ok. 5%) w układach mieląco-separujących zawartość składników kształtuje się następująco:

- $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{CaF}_2$	- 55-60%
- $\text{Al}_2\text{O}_3$	- 35-40%
- $\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO}$	- do 5,0%

Podstawowym warunkiem rozdzielenia soli rafinacyjnych od pozostałości tlenkowych jest wykorzystywanie właściwości rozpuszczalności NaCl i KCl w wodzie, a nierozpuszczalności pozostałych tlenków i fluorków. Na tej stosunkowo prostej zasadzie opierają się procesy utylizacyjne w Europie Zachodniej, gdzie też podaż wtórnych soli rafinacyjnych jest bardzo wysoka. Metoda odzysku głównie NaCl i KCl (stosunek ilościowy 70 : 30) nazywana jest w skrócie procesem UCL.

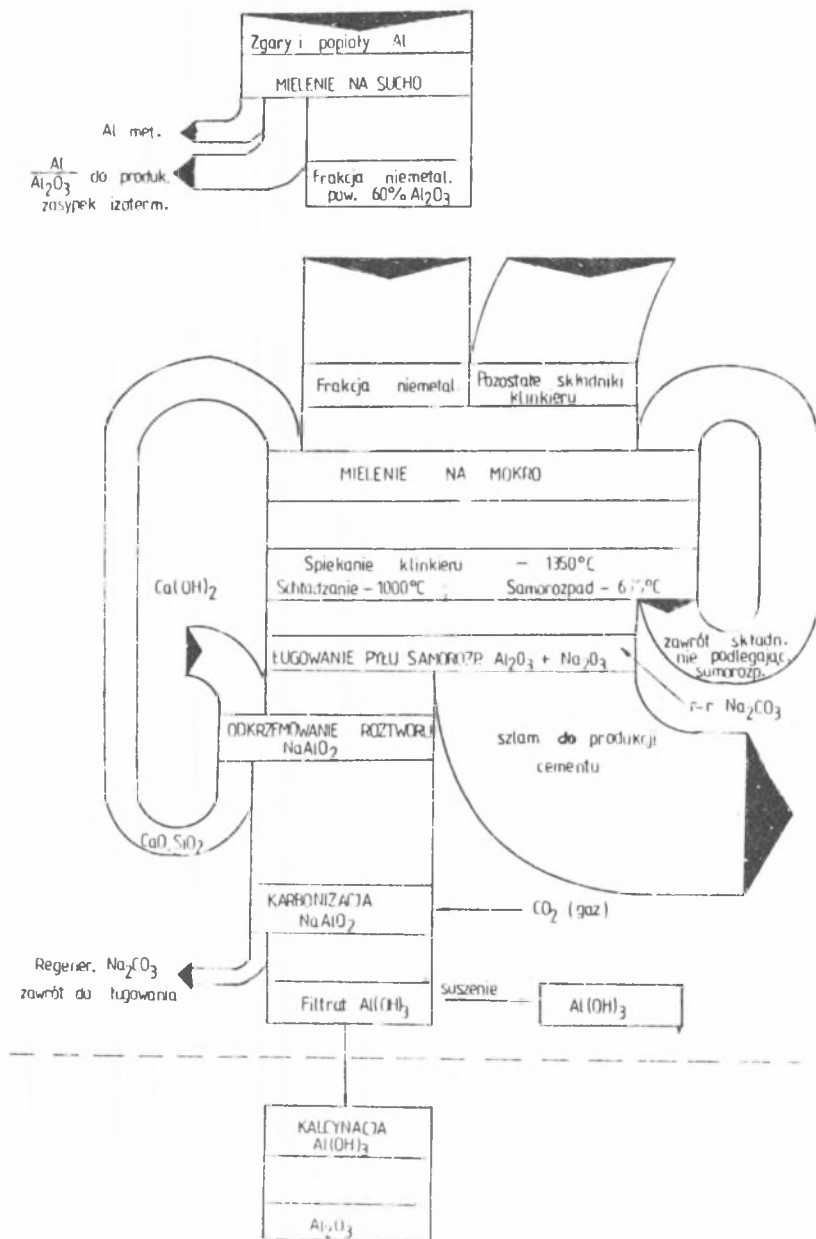
### 3. Procesy utylizacyjne

Technologom - praktykom utylizacyjny proces przerobu zgarów i popiołów jawi się jako bezodpadowy. Próbę takiego przeprowadzono w PRL z pozytywnym rezultatem. Mianowicie, w produkcji wodorotlenku glinu w miejsce dotychczas stosowanych surowców w postaci łupka przywęglowego, iłu spągowego czy też popiołów lotnych węgla brunatnego z elektrowni o średniej zawartości  $Al_2O_3$  nieco powyżej 30% zastosowano surowiec znacznie bogatszy, tj. podziarno niemetaliczne z przesiewania zgarów na linii typu Aerofall o zawartości  $Al_2O_3$  dochodzącej do ok. 70%. Wprawdzie odpady te spełniają ogólne kryteria jakościowe surowców glinonosiących, tym niemniej zostały poddane badaniom na zawartość tzw. stabilizatorów rozpadu, tj. związków zawierających jony sodu, potasu, fosforu, arsenu, wanadu, chromu i bromu. Jony te wpływają na zakłócenie procesu samorozpadu spieku pod wpływem chłodzenia, tj. przemianę polimorficzną  $\beta \rightarrow \gamma$   $2 CaO \cdot SiO_2$ , której produktem jest pył zawierający głównie  $\gamma$   $2CaO \cdot SiO_2$  i łatwo łągujące się gliniany wapnia  $12 CaO \cdot 7 Al_2O_3$  i  $CaO \cdot Al_2O_3$ .

Technologia przerobu zgarów wg tej metody jest następująca (rys. 1). Zgary wraz z kamieniem wapiennym i pozostałymi komponentami klinkieru spiekane są do kompleksowych związków, tj. krzemianów i glinianów wapnia, po czym spiek schładza się do ok.  $1000^\circ C$ , w której następuje jego samorozpad. Z kolei spiek samorozpadowy w postaci pyłu poddaje się łągowaniu wodnym roztworem sody ( $Na_2CO_3$ ), a części nierozpuszczalne po odkrzemowaniu roztworu mlekiem wapiennym ( $Ca(OH)_2$ ) wyprowadza się jako zawrotny materiał bogaty w  $CaO$  i  $SiO_2$  do produkcji cementu.

Aluminium jako glinian sodu ( $Na_2AlO_3$ ) w roztworze poddaje się karbonizacji przez przedmuchiwanie gazowym  $CO_2$ . W wyniku tego następuje regeneracja sody zawracanej do procesu łągowania oraz wytrącenie wodorotlenku glinu  $Al(OH)_3$ . W ten sposób przerabiane zgary i popioły dają trzy zasadnicze produkty:

- a) aluminium metaliczne - różnej granulacji, stanowiące wsad zwrotny do produkcji stopów odlewniczych,
- b) bogate w metal podziarno będące mieszaniną tlenków i soli używane do produkcji zasypek egzotermicznych w odlewnictwie,



Rys. 1. Schemat bezodpadowego procesu utylizacji zgarów i popiołów Al metodą spiekowo-rozpadową

Fig. 1. Diagram of no-discards sinter-disintegration utilization process of Al melting losses and dusts

- c) cement portlandzki jako produkt zawierający nierozpuszczalne składniki pyłu z procesu samorozpadu glinianów i krzemianu wapnia,
- d) wodorotlenek glinu -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  - pożądany produkt, deficytowy w PRL, o jakości kwalifikującej się do najbardziej odpowiedzialnych wyrobów. Wodorotlenek ten po kalcynacji może być również przeznaczony na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dla ceramiki i do produkcji filtrów porowatych. Może mieć także zastosowanie w metalurgii.

W ramach pracy [1] w celu dokonania pełnej oceny jakości odpadów hutniczych z punktu widzenia przydatności do produkcji  $\text{Al}(\text{OH})_3$  wykonano:

- analizę chemiczną i granulometryczną,
- badania rentgenowskie i derywatograficzne dla określenia składu fazowego.

Wyniki analiz potwierdziły:

- wysoką zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dochodzącą do 60-74%,
- wysoką zawartość alkaliów, dochodzącą do ok. 4%, w odpadach długotrwałe składowanych oraz do ok. 7% w pochodzących z bieżącej produkcji (tzw. świeżych),
- wahania zawartości składników wskazujące na niejednorodności materiału, co jak w każdym procesie spiekania i ługowania stwarza określone problemy.

Szczególnie wpływ alkaliów na przebieg procesu spiekania i samorozpadu spieków wymagał sprawdzenia w czasie prób laboratoryjnych oraz przemysłowych. Próby prowadzono na partii wsadu, w której 20-30% dotychczasowego składnika zastąpiono frakcją niemetaliczną zgarów Al. Skład chemiczny użytej frakcji określa tabela nr 1. Mieszaninę łupku i odpadu mielono w młynie kulowym z dodatkiem wody, po czym uzyskany szlam kierowano do zbiornika, uzupełniając go szlamek z kamienia wapiennego.

Charakterystykę tej mieszaniny pokazano w tabeli 2. Z kolei po wypaleniu szlamu w piecu i schłodzeniu spieku, uzyskano drogą samorozpadu pył o parametrach, które przedstawiono w tabeli 3.

Przeprowadzone próby i uzyskane w nich wyniki w pełni potwierdziły przydatność odpadów z przerobu zgarów do procesu produkcji piasku samorozpadowego. Zaproponowany proces utylizacyjny został sprawdzony w warunkach procesu pilotowego i z pozytywnym skutkiem ekonomicznym wdrożony do praktyki. Aktualnie tą drogą utylizuje się ok. 3000 t/r zgarów i popiołów.

W odróżnieniu od wyżej omówionego, proces UCL przewidziany jest przede wszystkim do przerobu soli rafinacyjnych z pieców obrotowych. Zawierają one głównie  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  oraz ok. 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i ok. 5% Al. W regenerowanym odpadzie chlorki stanowią ok. 55-60% masy. Podstawą procesu jest rozdzielenie drogą przesiania części metalicznej (nadziarno) od soli i tlenków (podziarno), po uprzednim rozdrobnieniu odpadu w młynach udarowych i zgniataczach walcowych. Odzyskany metal zagospodarowuje się poprzez przetop i korektę składu do normowanego wieloskładnikowego stopu odlewni-

Tabela 1

## Skład chemiczny frakcji użytej do badań

Wyszczególnienie	Składniki odpadu hutniczego, %								Straty prażenia %
	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	$Na_2O$	$K_2O$	
Próbka I:									
Stan suchy	56,8	8,5	2,6	4,6	4,5	0,5	0,5	0,8	16,2
Stan wyprażony	69,9	10,2	3,1	5,5	5,4	0,6	0,6	0,9	
Próbka II:									
Stan suchy	56,4	10,3	4,3	2,1	0,6	0,3	0,9	1,1	23,5
Stan wyprażony	73,8	13,5	5,6	2,8	0,8	0,4	1,2	1,6	

Tabela 2

## Charakterystyka mieszaniny szlamów mielonych w młynie kulowym

Wyszczególnienie	Nr zbiornika		
	X	VII	IX
Zawartość H <sub>2</sub> O, %	37,6	35,2	37,6
Cechy fizyczne:			
płynność, cm	9,8	8,8	8,7
ciężar 1 dcm <sup>3</sup> , g	1,610	1,640	1,550
Pozostałość na sitach:			
0,2 mm	6,7	7,7	7,9
0,08 mm	22,5	23,2	22,2
Skrócona analiza:			
zawartość CaO, %	35,2	36,2	36,2
Straty prażenia, %	39,2	38,4	39,6
zawartość CaO w klinkierze, %	58,0	58,8	59,9
Podstawowe składniki, %			
SiO <sub>3</sub>	19,7	19,0	19,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	1,7	1,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,8	18,1	16,2
CaO	59,9	59,5	59,9
Współczynnik wysycenia, k	2,34	2,30	2,40
Ilość szlamu, m <sup>3</sup>	360	381	395

czego. Z kolei sole i tlenki podlegają procesowi chemicznemu w drodze wielostopniowego ługowania wspólnie z pyłami z filtrów oraz rozdrabnianiu mechanicznemu w hermetycznych reaktorach w wodzie w podwyższonej temperaturze.

Powyższa operacja zapewnia wstępny rozdział części nierozpuszczalnych do nasyconego roztworu. W dalszej kolejności natomiast:

- roztwór soli po zagęszczeniu i odfiltrowaniu poddawany jest krystalizacji uwodnionych kryształów NaCl + KCl,
- osad zawierający nierozpuszczalny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przekazuje się do dalszej utylizacji w cementowniach lub kieruje się na składowiska, np. razem ze szlamem czerwonym w Zakładach Tlenku Glinu. Z uwagi na wykazywanie niewielkich cech wiążących tego odpadu, znane są przypadki stosowania go w budownictwie.

Tabela 3

## Charakterystyka pyłu po wypaleniu szlamu i schłodzeniu spieku

Zawartość składników, %	SiO <sub>2</sub>	21 - 26
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2 - 2,6
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4 - 18,0
	CaO	55,5 - 56,1
	MgC	1 - 1,7
	SO <sub>3</sub>	0,3
	K <sub>2</sub> O	0,3 - 0,5
	Na <sub>2</sub> O	0,3
Współczynnik wysycenia, k		1,36 - 1,57
Ługowalność, %		71 - 90
Skład granulometryczny, %	powyżej	
	150 μm	1,1 - 2,1
	150-88	1,9 - 2,3
	80-60	3,9 - 4,0
	60-50	0,5 - 1,4
	50-40	1,5 - 3,6
	40-30	6,8 - 15,3
	30-20	13,2 - 21,4
	20-10	31,7 - 36,5
	10- 5	12,5 - 17,0
	poniżej 5 μm	8,8 - 14,5

Podczas ługowania istotny jest problem neutralizacji wydzielających się gazów, gdyż poza tym, że są toksyczne, tworzą również mieszaninę wybuchową. Gazy te poddaje się czterokrotnemu rozcieńczeniu oraz absorpcji w trzech filtrach: alkalicznym, kwaśnym i na węglu aktywnym. Tak więc stosowany proces UCL zapewnia kilka produktów utylizacji i jest również całkowicie bezodpadowym.

#### 4. Podsumowanie

Przytoczone w niniejszym referacie dwa procesy utylizacyjne przerobu zgarów i popiołów powstających w trakcie przetopu pierwotnego i wtórnego aluminium są stosowane w zależności od rodzaju używanych soli rafinacyj-



no-pokryciowych, jak też typu pieców topielnych. I tak proces utylizacji zgarów tlenkowych okazał się przydatny w warunkach PRL. Przy przerobieniu ok. 6000 ton zgarów pozbawionych wstępnie frakcji metalicznej otrzymano ok. 1000 ton  $Al(OH)_3$  oraz 3000 ton cementu portlandzkiego o łącznej wartości 73 mln. zł. Zredukowano również do minimum koszty deponowania odpadów i odeszkodowań z tytułu zanieczyszczenia wód gruntowych i atmosfery. Z kolei proces UCL jest przydatny wyłącznie do utylizacji zgarów pochodzących z procesów przetopu złomów Al pod warstwą soli w piecach obrotowych. W tym procesie najistotniejszy jest problem powiązania go z odbiorem produktów niemetalicznych dla celowych zastosowań w chemii, budownictwie bądź też w metalurgii jako wtórne sole rafinacyjne.

#### LITERATURA

- [1] Weryński B., Lewandowski-Kanas A., Goźek A., Groszek Z. i inni: Podwyższenie koncentracji  $Al_2O_3$  w spieku przez zastosowanie wysoko-glinowego odpadu przemysłowego. Praca badawcza IPWMB, Opole 1984.

Recenzent: Doc. dr inż. Jerzy Szymański

Wpłynęło do Redakcji 30.03.1988 r.

#### УТИЛИЗАЦИЯ ОКИСЛО СОЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ПОЛУЧАЕМОЙ ИЗ ПЕРЕРАБОТАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ УГАРОВ

#### Резюме

В статье представлены методы утилизации угаров из плавки и рафинирования алюминия, долгое время залегающих на заводских отвалах и содержащих полезные компоненты прежде всего глинозём и соли.

Дана характеристика двух процессов: первого, заключающегося в применении металлургических отходов как в качестве шихтового компонента для производства  $Al(OH)_3$  и портландского цемента агломератно-распадным методом; второго, известного за рубежом под кодовым названием "УЦД" и применяемого там для утилизации угаров из процесса пережарки и рафинирования дома Al во вращающейся печи под сольным слоем, и заключающегося главным образом в постепенном выщелачивании с целью ракуперовки рафинированно-покровных солей  $NaCl$  и  $KCl$ , а также  $Al_2O_3$  как нерастворимого отложения. Оба метода утилизации характеризуются тем, что в зависимости от нужд и возможностей, могут быть полностью безотходными.

UTILIZATION OF SALT AND OXIDE FRACTION  
FROM ALUMINIUM MELTING LOSS RECOVERY

S u m m a r y

Some methods of utilization of the aluminium melting and refining losses, deposited for a long time on plant stockyards have been presented. They contain useful components, mainly aluminium oxide and salts.

Two processes have been characterized: the first one consists in using metallurgical waste material as charge components for the production of Al-hydroxide and Portland cement in a sinter-disintegration process; the second one, known abroad under NCL symbol and used there for the utilization of Al melting and refining losses in rotary furnaces under salt layer, consists mainly in multi-step leaching for refining and covering NaCl and KCl and  $Al_2O_3$  as insoluble deposit. Both the utilization methods are characterized by that they fully process the secondary material leaving no discards depending on the needs and possibilities.