

Barbara MILL

Stanisław WOLFF

Institut Metali Nieżelaznych  
Politechniki Śląskiej w Gliwicach

BADANIA LABORATORYJNE UPRAZDATNIANIA SZLAMÓW SZYBOWYCH DO PRZEROBU  
METALURGICZNEGO

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych przygotowania szlamów szybowych z hutnictwa miedzi /zanieczyszczonych smolistymi substancjami organicznymi/, do procesu wytopu ołowiu przez prażenie ich w piecu obrotowym o współprądowym ruchu wadru i gazów. Określono temperaturę prażenia zapewniającą usunięcia ze wadru substancji smolistych i wilgoci przy zachowaniu w prażonce możliwie największej ilości siarki. Sporządzono bilans substancji smolistych C, Sog i metali w subatratach i produktach procesu prażenia.

WSTĘP

W przemyśle metali nieżelaznych powstają metalonośne surowca odpadowe w postaci szlamów i pyłów, zawierające w swoim składzie substancje organiczne.

Pirometalurgiczny przerób tych surowców, w stosowanych w hutnictwie agregatach, wywołuje trudności, szczególnie w procesie suchego odpylenia gazów piecowych unoszących pary związków organicznych. Ponadto pary związków organicznych, przedostając się w trakcie procesów hutniczych w pewnej części do atmosfery, stwarzają poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego i warunków bhp.

Jednym z odpadów zanieczyszczonych substancjami organicznymi są szlamy ołowionośne pochodzące z mokrego odpylenia gazów z pieców szybowych do wytopu kamienia miedziowego w hutach miedzi.

Szlamy ta już od wielu lat stanowią przedmiot prac badawczych z uwagi na cenne metale w nich zawarte, takie jak: ołów, cynk, ran, miedź, srebr, ro, a także ze względu na ochronę środowiska. Poza wymienionymi metalami, występującymi głównie w postaci siarczków, odpady te zawierają ok. 35 % wilgoci i ok. 10 % substancji smolistych.

Jako cel badań nad przygotowaniem szlamów do procesu metalurgicznego prowadzonych w IMN Pol. Śl. przyjęto unieszkodliwienie obecnych w szlamie węglowodorów, przy zachowaniu w prażonce możliwie największej ilości siarki.

## 2. BADANIA WSTĘPNE - TERMOGRAWIMETRYCZNE

W pierwszym etapie badań laboratoryjnych przeprowadzono badania termograwimetryczne, których celem było:

- określenie wpływu temperatury prażenia szlamów na ubytek ich masy,
- określenie zakresu temperatur, w których następuje usunięcie ze szlamu substancji smolistych,
- określenie wpływu czasu prażenia izotermicznego szlamów na zmianę ich masy, a tym samym na procesy usuwania substancji smolistych.

Badania prowadzono w zakresie temperatur 473 - 1273 K.

Analiza termograwimetryczna zmian masy próbki ze wzrostem temperatury wykazała, że w całym badanym zakresie temperatur następuje ubytek masy wadru, jest on jednak nierównomierny. Można wyróżnić dwa zakresy temperatur, w których następuje stosunkowo gwałtowny ubytek masy: od 403 - 673 K oraz w zakresie 973 - 1173 K. Biorąc pod uwagę właściwości substancji smolistych /węglowodorów/, można przypuszczać, że ubytki w zakresie temperatur 403 - 673 K wynikają głównie z oddestylowania substancji smolistych z próbki szlamu. Potwierdzeniem powyższej interpretacji jest efekt egzotermiczny w tym zakresie temperatur, świadczący o spalaniu się węglowodorów. W temperaturze 973 - 1173 K przypuszczalnie gwałtownie zachodzą procesy utleniania siarki zawartej w próbce do  $SO_2$ , a także procesy ulatniania się związków metali.

Izotermiczne prażenia szlamów w kolejnych badanych temperaturach wykazało, że wydłużenia czasu prażenia nie powoduje dalszego ubytku masy próbki.

Dla potwierdzenia prawidłowości interpretacji badań termogravimetrycznych wyznaczono wartość ciepła spalania szlamu surowego oraz szlamu pozbawionego substancji smolistych w wyniku ich ekstrakcji benzenem. Ciepło spalania badanej próbki szlamu surowego wynosiło 8082 J/g, natomiast szlamu pozbawionego substancji smolistych - 4169 J/g. Tak więc wartości ciepła spalania szlamów, w ok. 50 - 60 %, decyduje obecność substancji smolistych, które stanowiły tylko 9,65 % masy szlamu. Ponadto przeprowadzono badania zmian kaloryczności pozostałości po prażeniu szlamu w kolejnych temperaturach, które wykazały, że do temp. 673 K kaloryczność próbki maleje o ok. 80 %, co wskazuje na usunięcie z niej podstawowej masy substancji smolistych oraz utlenione części siarki i węgla.

### 3. BADANIA LABORATORYJNE PRAŻENIA SZLAMÓW W PIECU OBROTOWYM

Wyniki badań termogravimetrycznych informują jedynie o charakterze zmian zachodzących w próbce wraz ze zmianą temperatury prażenia.

Kolejny więc etap badań obejmował próby prażenia szlamów w laboratoryjnym piecu obrotowym o współprądowym ruchu wadłu i gazów.

Celem tych badań było:

- określenie wpływu temperatury prażenia szlamów na ubytek ich masy i ilość powstających pyłów,
- określenie zakresu temperatur, w których następuje usunięcie ze szlamu substancji smolistych,
- określenie stopnia wypalenia siarki w zależności od temperatury
- bilans podstawowych metali w substratach i produktach procesu prażenia szlamów.

### 3.1. Metodyka badań

Badania przeprowadzono w laboratoryjnym piecu obrotowym o długości - 1250 mm i średnicy wewnętrznej - 55 mm.

Parametry procesu prażenia były następujące:

- współprądowy ruch wsadu i gazów,
- temperatura prażenia: 473, 523, 573, 673, 873, 973, 1073 K,
- atmosfera pieca - utleniająca,
- nadawa szlamów - 500 g szlamu mokrego,
- ogrzewanie pieca - przeponowe, elektryczne.

Próbkę dozowano do pieca równomiernie w czasie 7200 sek. Gazy i pyły odciągano pompą, poprzez układ płuczek z wodą i roztworem 5 % NaOH. Po wykonaniu próby ważono prażonkę oraz osuszony szlam z obu płuczek. Analizowano zawartość Pb, Zn, Cu, Sb, Sn, Sog, Cog i substancji emolientych w substratach i produktach procesu prażenia.

Analizy wykonano metodami klasycznymi oraz przy użyciu spektrofotometru absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer typ 603.

Roztwory w płuczkach analizowano metodą wagową na zawartość siarki.

### 3.2. Wyniki badań i ich analiza

Wykonano serię prób prażenia szlamów stosując następujące temperatury: 473, 523, 573, 673, 873, 973, 1073 K.

Analiza zmian masy próbki szlamów ze wzrostem temperatury prażenia wskazała, że w całym badanym zakresie temperatur następuje ubytek masy wsadu. W zakresie temperatur 973 - 1073 K ubytek ten jest bardziej gwałtowny niż w innych przedziałach temperaturowych.

Ubytkowi masy wsadu w tym przedziale temperatur towarzyszy wzrost ilości powstających pyłów /z ok. 2 % do 5 % w stosunku do masy wsadu/.

W temperaturze 1073 K prażony materiał wykazywał tendencje do klejenia się, co wskazuje, że w tej temperaturze istnieje niebezpieczeństwo powstawania narostów na wymurówce pieca.

Dla określenia stopnia usunięcia substancji smolistych ze wsadu w wyniku prażenia go w różnych temperaturach oznaczono ciepło spalania otrzymanych spieków i zawartość w nich substancji smolistych. Wyniki zawiera tablica 1.

Tablica 1

Ciepło spalania szlamu surowego, prażonek i pyłów uzyskanych w temp. 473 - 1073 K i zawartość w nich substancji smolistych

Temperatura prażenia K	Ciepło spalania J/g		Zawartość substancji smolistych %		
	Szlam	Prażonka	Pył	Szlam	Prażonka
473	8082	4697	13098	9,65	2,15
523	8082	3474	12746	9,65	0,62
573	8082	2548	11644	9,65	0,50
673	8082	1190	10148	9,65	0,49
873	8082	545	6972	9,65	0,12
973	8082	356	6855	9,65	0,02
1073	8082	176	6557	9,65	0,01

Przedstawione wyniki wskazują, że zasadnicza część substancji smolistych usuwana jest ze wsadu w temperaturze 523 - 573 K. Węglowodory ta częściowo osadzają się na powierzchni unoszonych z pieca pyłów, o czym świadczy znacznie wyższe, w porównaniu ze szlamem, ciepło spalania pyłów.

Obliczony stopień usunięcia substancji smolistych ze wsadu wyniósł w temperaturze 523 K - 94,45 %, a w temperaturze 573 K - 94,88 %.

Równie ważnym, jak unieszkodliwienie substancji smolistych, problemem przygotowania szlamów do przerobu metalurgicznego jest stworzenie

warunków zapobiegających, w maksymalnym stopniu, przechodzeniu siarki do fazy gazowej. Sporządzono więc bilans siarki w substancjach i produktach procesu prażenia szlamów w różnych temperaturach.

Na podstawie bilansu Sog stwierdzono spadek zawartości siarki w prażonce wraz ze wzrostem temperatury prażenia. Równocześnie ilość siarki przechodzącej do pyłów i gazów rosła. Duży wzrost ubytku Sog ze wsadu zaobserwowano przy wzroście temperatury prażenia z 523 K do 673 K /wzrost ubytku siarki o ok. 16 %/. Z tego powodu, biorąc równocześnie pod uwagę fakt usuwania ok. 95 % substancji smolistych w temp. 523 K, tę temperaturę prażenia uznano za optymalną.

Celem kolejnych badań było sporządzenie bilansu obecnych w szlamie metali oraz C, Sog i substancji smolistych, Próba bilansowa prażenia szlamów przeprowadzona została w temp. 523 - 573 K, przy nadawie szlamów /w przeliczeniu na masę suchą/ - 4455 g.

Wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Z obliczeń zmian masy szlamu na skutek prażenia go w temperaturze 523 - 573 K wynika:

- udział masy prażonki w stosunku do wsadu - 85,1 %,
- udział masy pyłów w stosunku do wsadu - 0,91 %.

Próba bilansowa potwierdziła uzyskane wcześniej wyniki dotyczące usuwania substancji smolistych ze wsadu. Drogą prażenia szlamów w temperaturze 523 - 573 K ok. 96 % substancji smolistych przeszło do fazy gazowej, gdzie w warunkach, w jakich prowadzono badania /9 %  $O_2$  w gazach odlotowych z pieca, współprądowy ruch wsadu i gazów, przeponowe ogrzewanie pieca/, nastąpiło niemal całkowite ich spalanie /ok. 94 % substancji smolistych obecnych w szlamie/. Część niespalonych substancji smolistych /ok. 2 % obecnych w szlamie/ została zaadsorbowana na powierzchni unoszonych z pieca pyłów. Węglowodory te przypuszczalnie uległyby spalaniu przy wprowadzeniu bezpośredniego opalania pieca paliwem ciekłym lub gazowym, albo też dopalenia gazów piewowych, czego urządzenie będące

Tablica 2

Bilans pierwiastków w substratach i produktach procesu prażenia szlamów w temp. 523 - 573 K w laboratoryjnym piecu obrotowym

Ozna- czenie	Szlam				Prażonka				Pył			Gazy zaab- sorbowane w płucz- kach masa pierw.	Rozkład pierwiastków między produkty procesu prażenia					
	masa sucha g	zaw. % pierw.	masa g pierw.	zaw. % pierw.	masa g pierw.	zaw. % pierw.	masa g pierw.	zaw. % pierw.	masa g pierw.	zaw. % pierw.	pył %		zab- sorb. w płucz- kach %	nie bila- nuje się %	prażon- ka %	pył %	zab- sorb. w płucz- kach %	nie bila- nuje się %
Pb	4455	35,90	1599,3	3790	39,00	1478,1	40,32	33,20	13,4	-	-	92,42	0,84	-	6,74			
Zn	4455	6,75	300,7	3790	7,80	295,6	40,32	5,10	2,1	-	-	98,30	0,70	-	1,00			
Cu	4455	2,45	109,1	3790	2,86	108,4	40,32	2,00	0,8	-	-	99,36	0,73	-	+0,09			
Sb	4455	0,04	1,78	3790	0,05	1,89	40,32	0,04	0,02	-	-	106,18	1,12	-	+7,30			
Sn	4455	0,17	7,57	3790	0,18	6,82	40,32	0,15	0,06	-	-	90,09	0,79	-	9,12			
C	4455	18,15	808,6	3790	8,50	322,2	40,32	24,83	10,0	-	-	39,8	1,2	-	59			
Sog	4455	11,34	505,2	3790	12,45	471,9	40,32	8,76	3,5	12,7	-	93,4	0,7	2,5	3,4			
substan- cje amo- niate	4455	9,67	430,8	3790	0,43	16,3	40,32	20,47	8,3	-	-	3,8	1,9	-	94,3			

w naszej dyspozycji nie zapewniło. Prowadzenie dopalania gazów piecowych umożliwia małą ilość pyłów powstających w procesie prażenia /poniżej 1 %/.

Analiza bilansu C<sub>og</sub> i porównania go z bilansem substancji smolistych pozwala stwierdzić, że w wyniku prażenia szlamów zostają usunięte ze wsadu substancje smoliste, natomiast otrzymana prażonka zawiera ok. 8,5 % węgla. Stwierdzenie to ma znaczenie dla drugiego etapu technologii przerobu szlamów, którym jest redukcyjny przetop prażonki. Obecność w prażonce węgla może ograniczyć, lub nawet wyeliminować konieczność dodawania reduktora do procesu wytopu ołowiu surowego.

Z analizy bilansu S<sub>og</sub> wynika, że po procesie prażenia ponad 93 % S<sub>og</sub> pozostaje w prażonce. Można przypuszczać, że ograniczenie ilości tlenu w gazach piecowych stworzy warunki dla pozostawienia w prażonce jeszcze większej ilości S<sub>og</sub> obecnej w szlamie.

Bilans metali wskazuje, że w wyniku procesu prażenia w prażonce koncentruje się prawie cała ilość analizowanych metali. Pyły zawierają głównie związki ołowiu, cynku i miedzi, jednak bardzo mała ich ilość /ok. 1 % w stosunku do masy wsadu/ powoduje, że bilansowy udział wymienionych metali w pyłach jest niższy niż 1 %.

#### 4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW I WNIOSKI

Reasumując wyniki badań laboratoryjnych można stwierdzić, że w warunkach, jakie stwarzało urządzenie laboratoryjne, w trakcie prażenia szlamów zachodzą następujące procesy:

1. Do temperatury 523 - 573 K następuje prawie całkowite usunięcie substancji smolistych ze wsadu, przy równoczesnym pozostaniu w prażonce węgla, stanowiącego ok. 8,5 % masy prażonki.

. Wydzielające się ze wsadu substancje smoliste, częściowo osadzają się na powstających w czasie prażenia pyłach, duża część substancji smolistych - ok. 94 % ulega spaleniowi w utleniającej atmosferze pieca dzięki warunkom, jakie stwarza współprądowy ruch wsadu i gazów.



3. Proces prażenia szlamów w temperaturze 523 - 573 K charakteryzuje bardzo mała ilość powstających pyłów - poniżej 1 % w stosunku do masy wsadu, co stwarza możliwość ewentualnego dopalania substancji smolistych w gazach wylotowych.

Wyniki badań wskazują, że proponowany sposób przygotowania szlamów do procesu metalurgicznego powinien zapewnić bezpieczny dla środowiska naturalnego ich przerób.

Wpłynęło do Redakcji: grudzień 1986 r.

Recenzent

Doc.dr hab.inż. Leon Troniewski

#### LABORATORY STUDIES ON SHAFT FURNACE SLUDGE USABILITY TO METALLURGICAL PROCESSING

#### S u m m a r y

The paper presents the results of laboratory studies on technology of preparation to metallurgical processing of shaft furnace sludge rich of lead, and contaminated with organic matter.

The proposed technology provides the sludge roasting in a rotary kiln of a conflow movement of charge and gases in oxidizing atmosphere.

Such preparation method is aimed on the sludge drying and the organic matter removal and combustion.

The laboratory studies results in the roasting temperature estimation, which warrants the hydrocarbons and humidity removal from the charge, by simultaneous retaining of the nearly entire amount of sulphur in the roasted charge.

A mass ballance of organic matter, carbon, sulphur and metals in the substrates and products of roasting has been carried out.

The investigation results indicate that the proposed technology of sludge preparation should provide its metallurgical processing as harmless for the natural environment.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОДГОТОВЛЕНИЯ ШЛАМОВ ИЗ ШАХТНОЙ ПЕЧИ К ПЛАВИЛЬНОМУ ПРОЦЕССУ

### Резюме

В статье представлены результаты лабораторных исследований технологии приготовления к плавильному процессу свинцовых шламов из шахтной печи медной промышленности, содержащих органические вещества.

Предложенная технология предусматривает обжиг шламов во вращающейся печи, при сопряженном движении материала и газов, в окисленной атмосфере.

Целью такого способа приготовления является осушка шламов, удаление и обжиг органических веществ.

В результате лабораторных исследований определено температуру обжига, обеспечивающую удаление со шламов органических веществ и влаги, при сохранении в продукте обжига возможно большего количества серы.

Составлен баланс органических веществ, угля, серы и металлов в субстратах и продуктах процесса обжига.

Полученные результаты исследований показали, что предложенная технология приготовления шламов к плавильному процессу, должна обеспечить их переработку способом безопасным для окружающей среды.