

Caracterizarea chimico-tehnologică a unor materiale secundare pulverulente reciclate în siderurgie

CONSTANTIN PREDESCU^{1*}, MIRELA GABRIELA SOHACIU¹, DANA ^aERBAN², MARIA NICOLAE¹

¹ Universitatea Politehnică București, Splaiul Independenței, Nr. 313, 060042, București, România

² Universitatea Catolică din Louvain, 1 Place de l'Université, B-1348, Louvain-la-Neuve, Belgia

Putting in practice the recycling projects of the damaging secondary powder products as dust, scale (mixture of oxides – fabrication defect appearing at rolling) or sand resulted in steel industry effluents removal, needs to be characterized from physical, chemical and technological point of view. This paper aims to realise a new classification of the damaging material and new definitions for their characteristics. The proposed groups are: producing characteristics, impact characteristics, removal characteristics and recycling valorisation characteristics. To underline the technological importance of the used characteristics as work instruments has been programmed experimental researches regarding the diminishing of the recycling of the dust and the sand obtained after the electric arc furnace gas removal and scale from rolling. The characteristics of recycling valorisation have been assessed: chemical composition and Zn assimilation ratio in the steel, the efficiency in liquid steel, the degree of replacing the scrap iron and the recycling chemical composition.

Keywords: dust, sand, damaging material

În activitatea de operaționalizare a conceptului de dezvoltare durabilă o importanță aparte prezintă reciclarea produselor secundare [2-4]. În siderurgie dificultăți serioase sunt înregistrate în cazul valorificării produselor secundare pulverulente (praf, nămol uscat, lunder) [5]. Analiza situației existente în acest domeniu scoate în evidență necesitatea programării de noi cercetări orientate cu precădere spre linte speciale precum:

-o nouă clasificare a caracteristicilor materialelor secundare pulverulente și conceperea de noi definiții a acestora;

-experimentări pentru caracterizarea unor materiale siderurgice secundare cu potențial de reciclare;

-valorificarea în cadrul experimentărilor a rolului pe care îl poate avea cunoașterea caracteristicilor în ameliorarea tehnologiilor de reciclare.

La cele prezentate anterior trebuie adăugat că folosirea unor caracteristici diversificate, clar definite și validate, constituie practic o condiție obligatorie pentru identificarea proceselor și instalațiilor [9, 2]. Ca sarcină managerială importantă, identificarea procesului presupune cunoașterea mărimilor de intrare - ieșire asociate cu caracteristicile menționate și prelucrarea datelor experimentale achiziționate în vederea evaluării și înțelegerea economică a tehnologiei de implementare a procesului.

Aspectele de mai sus se constituie în fapt în obiectivele principale urmărite spre rezolvare de autori lucrării de față.

Propunerea unei clasificări și definiri noi a caracteristicilor poluanților metalurgici

Ținând cont și de unele informații existente deja în literatura de specialitate [6,7], în cele ce urmează se va prezenta o nouă clasificare a caracteristicilor poluanților. S-a ținut cont și de datele existente în lucrarea [1].

Caracteristicile de generare vizează însușirile dobândite în urma proceselor de generare a substanțelor poluante. Avansarea și acceptarea unei astfel de propuneri înseamnă că pentru caracterizarea completă a unui poluant devine necesară cunoașterea termodinamicii, cineticii și

mecanismelor proceselor de generare a poluanților metalurgici.

Caracteristicile de impact reprezintă interacțiunile posibile între poluant și mediu.

Abordarea de pe poziții ingineresti a unui astfel de subiect evidențiază necesitatea diferențierii a două situații:

- caracteristicile de impact asupra mediului extratehnologic se referă la influența poluantului asupra mediului reprezentat de cei trei factori de mediu fundamentali (apă, aer, sol) care „înconjoară” procesul și echipamentul tehnologic.

- caracteristicile de impact asupra proceselor și echipamentelor ridică problema (nestudiată din punct de vedere ecologic până azi) reprezentată de poluarea proceselor tehnologice și implicit, impactul asupra calității proceselor tehnologice și performanțelor echipamentelor tehnologice. Într-o astfel de exprimare se poate spune că este vorba despre caracteristici de impact asupra mediului de lucru sau caracteristici de impact tehnologic.

Astfel, în analiza poluării este necesar să fie luate în considerare și procese de genul:

- generații în spațiul de lucru al agregatului, oxizii SO₂ și SO₃ prin dizolvare în topiturile de oțel, provoacă poluarea acestora cu sulf, cu impactul nedorit cunoscut asupra calității procesului de elaborare [6];

- substanțe precum SO₂ și SO₃ determină coroziunea chimică a traseelor metalice de evacuare a gazelor arse, aspect ce ar trebui tratat ca impact negativ al unor poluanți asupra performanțelor echipamentelor [7];

- rezidualele din fierul vechi trebuie abordate și ca poluanți tehnologici ai acestui material, cu implicații negative asupra proceselor în care fierul vechi este utilizat ca materie primă.

În aceste condiții se apreciază ca necesară introducerea în țințele ecologice a unei noi noțiuni: agent poluant tehnologic, prin care se înțelege agentul generat în timpul procesului tehnologic, care pe durata acestuia, prin interacții de alterare și distrucție poate afecta calitatea produselor ce urmează a fi livrate pieței și durabilitatea componentelor constructive ale echipamentelor.

* Tel.: (+40) 0213169564

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PRAFULUI DE CUPTOR CU ARC ELECTRIC, [%]

Nr. crt.	Element	Praf cu zinc mediu	Nr. crt.	Element	Praf bogat în zinc
1	Zn	18-25	19	Zn	30-35
2	Pb	2-4	20	Pb	5-10
3	Cu	0,2-0,8	21	Cu	0,1-0,4
4	Sn	0,04-0,1	22	Sn	0,06-0,1
5	Cd	0,04-0,06	23	Cd	0,05-0,07
6	S _{tot}	0,6-1,2	24	S _{tot}	0,8-1,4
7	Cl	1-2	25	Cl	1,50-3,0
8	F	0,1-0,3	26	F	0,2-0,5
9	C	0,2-0,6	27	C	0,5-0,8
10	FeO	26-32	28	FeO	20-25
11	MnO	4-5	29	MnO	3-4
12	CaO	5-12	30	CaO	4-5
13	MgO	1,2-4,5	31	MgO	2-3
14	BaO	<0,01	32	BaO	<0,01
15	Al ₂ O ₃	0,4-0,8	33	Al ₂ O ₃	0,2-0,4
16	SiO ₂	1,5-6,0	34	SiO ₂	1-2
17	Na ₂ O	0,5-2,0	35	Na ₂ O	1,5-3,0
18	K ₂ O	0,8-2,5	36	K ₂ O	1,5-2,5

Caracteristicile de epurare sunt utilizate în cazul caracterizării proceselor tehnico-tehnologice de epurare a efluenților industriali.

Caracteristicile de reciclare - valorificare intervin în definirea posibilităților de reciclare - valorificare a materialelor secundare.

Scopul tehnologic al cercetărilor

Materiale folosite

Scopul principal al experimentărilor a constat în utilizarea caracteristicilor la evaluarea proceselor de reciclare a prafului de CAE, nămolului CAE și punderului ca înlocuitori parțiali ai încărcăturii metalice a CAE, care în situația clasică poate fi alcătuită în două variante:

- încărcătură completă din fier vechi;
- încărcătură din fier vechi plus materiale feroase obținute prin prereducere de tip DRI - burete de fier produs prin reducerea directă a minereurilor (direct reduced iron) sau HBI - burete de fier fabricat prin brichetare la cald (hot briquetting iron).

Praful CAE, nămolul CAE și punderul, ca materiale de cercetare, au avut compozițiile chimice și structurile granulometrice prezentate în tabelele 1-4 [2,8].

În unele situații s-a apelat și la conținutul în Fe_{tot} al celor trei pulverulente.

Cercetări pentru caracterizarea unor materiale siderurgice secundare cu potențial de reciclare

Pentru a evalua tehnologiile de reciclare a materialelor secundare pulverulente la elaborarea oțelului în cuptoarele cu arc electric, au fost cercetate anumite caracteristici de reciclare-valorificare ale acestor materiale.

Tabelul 2
STRUCTURA GRANULOMETRICĂ A
PRAFULUI DE CUPTOR CU ARC ELECTRIC

Nr. crt.	μm	%
1	<2	>25
2	<4	> 55
3	< 8	> 75
4	< 16	> 87
5	< 32	> 95
6	< 48	100

Tabelul 3
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A PUNDERULUI

Nr. crt.	Component	[%]
1	Fe _{tot}	74,9
2	CaO	0,21
3	Al ₂ O ₃	0,11
4	SiO ₂	0,29
5	Mn	0,37
6	Ulei	< 0,5

Tabelul 4
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A NĂMOLULUI

Nr. crt.	Component	%
1	Fe _{tot}	66 - 75
2	CaO	0,02 - 1
3	Al ₂ O ₃	0,06
4	SiO ₂	0,14
5	Mn	0,34-0,8
6	Ulei	1-2 (20 pentru laminor)

Menționăm că încărcăturile metalice alcătuite din fier vechi sau fier vechi plus prereduse se consideră încărcături clasice (convenționale), în timp ce încărcăturile având și pulverulente (introduse sub formă de brichete) sunt catalogate ca neconvenționale.

Compoziția chimică predicționată a oțelului elaborat

Pentru cunoașterea compoziției chimice a oțelului elaborat în cazul folosirii în încărcături ca înlocuitor al fierului vechi a pulverulentelor menționate s-a calculat compoziția chimică predicționată a oțelului. În acest scop s-a apelat la cunoștințele de bilanș de materiale și la regulile amestecurilor. S-a reușit astfel să se caracterizeze factorii de influențare a fosforului la topire (figura 1) și a zincului în oțelul elaborat (fig. 2).

Raportul de trecere a fosforului și zincului în oțelul elaborat Această caracteristică (indicator) a fost definită prin relația:

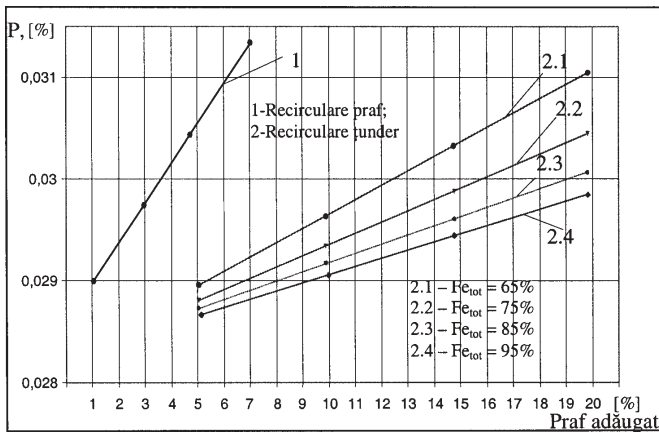


Fig.1 Diagramă pentru precalcularea fosforului în topitură, în funcție de ponderea prafului CAE și a Țunderului în încărcătura cuptorului: 1- praf de CAE; 2 - Țunder

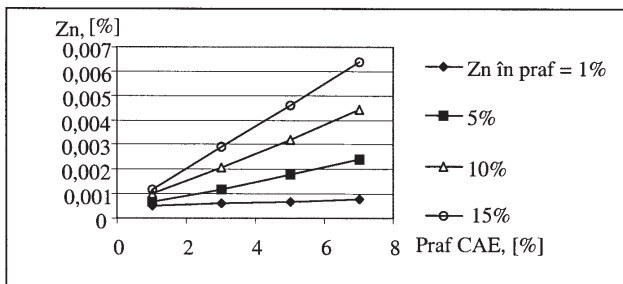


Fig.2 Diagramă pentru precalcularea conținutului de zinc în oțel în funcție de ponderea de praf CAE în încărcătura cuptorului

$$R_{P,Zn} = \frac{\text{Conținutul}[P]; [Zn]_{\text{oțel}}}{\text{Proporția de pulverulente încărcate în cuptor}} \quad (1)$$

Prelucrarea grafică a datelor experimentale privind influența ponderii pulverulentelor încărcate în cuptor asupra gradului de trecere a fosforului și zincului este prezentată în figura 3.

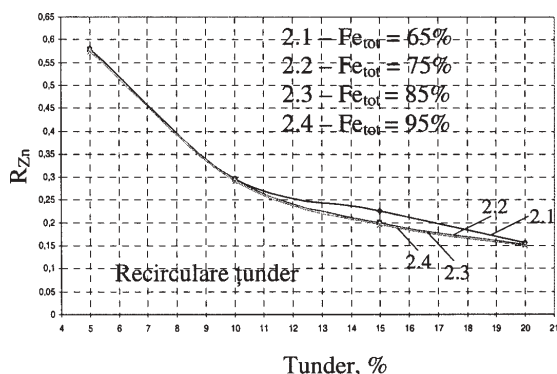
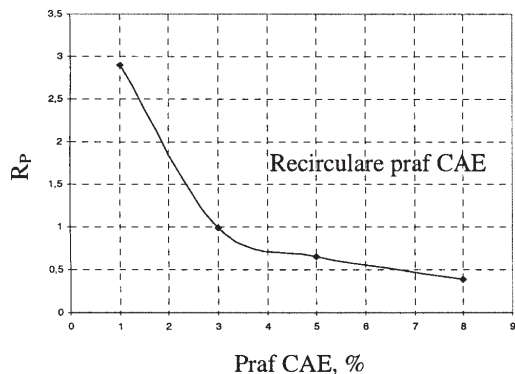


Fig.3 Variația raporturilor de trecere a fosforului din praf și a zincului din Țunder în topitura de oțel

Randamentul în oțel

Datorită conținutului subunitar în fier al pulverulentelor și gradului subunitar de trecere în topitura de oțel, cantitatea de oțel elaborată este mai mică decât cea planificată prin capacitatea nominală a cuptorului. Într-un asemenea cadru se impune necesitatea definirii unei noi caracteristici de reciclare - valorificare, numite în lucrarea de față randamentul în oțel.

Au fost cercetate următoarele aspecte:

-influența proporției de Țunder și a conținutului de Fe_{tot} din acestea asupra cantității de oțel obținute (fig. 4);

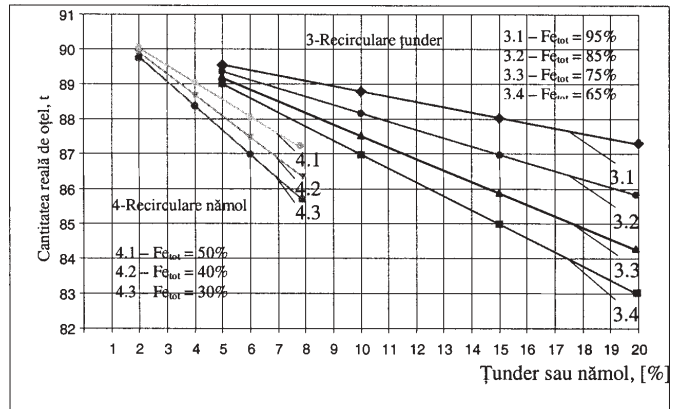


Fig.4 Influența proporției de Țunder și a proporției de nămol din încărcătură asupra cantității de oțel planificate într-un CAE încărcat clasic la circa 90 t

-influența proporției de Țunder și a conținutului de Fe_{tot} al acestora asupra abaterii de la cantitatea de oțel planificată (fig. 5).

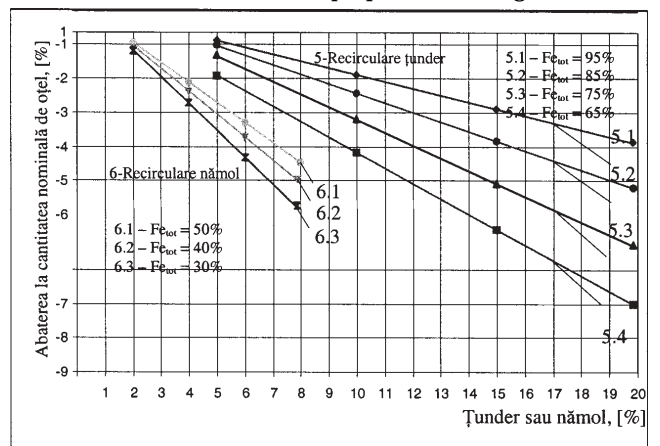


Fig.5 Influența proporției de Țunder și a proporției de nămol din încărcătură asupra abaterii de la cantitatea de oțel planificată

În acest caz randamentul în oțel, η_o , a fost apreciat prin intermediul abaterii a_p de la mărimea încărcăturii clasice:

$$\eta_o = \frac{1}{a_p} = \frac{M_{op}}{M_{o.f.v.}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (2)$$

În relația de mai sus M_{op} este cantitatea de oțel obținută din încărcături neconvenționale, iar $M_{o.f.v.}$ - cantitatea de oțel elaborată din încărcături clasice.

Conform datelor din literatura de specialitate, abaterea nu trebuie să depășească 6% [10].

Gradul de înlocuire a fierului vechi

Pe baza caracteristicilor prezentate mai sus s-a definit gradul de înlocuire a fierului vechi, $I_{p.f.v.}$ cu pulverulente în

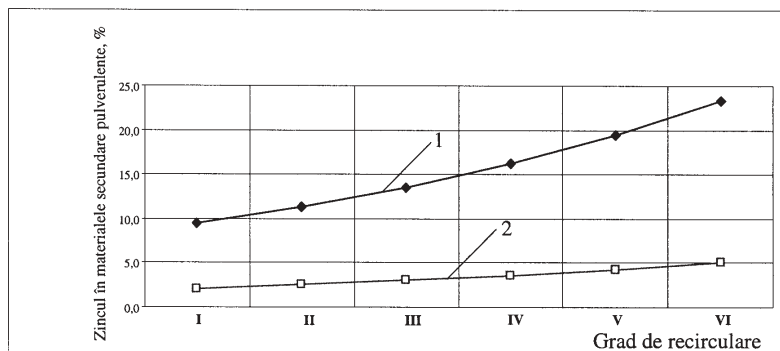


Fig.6 Variația procentului de zinc în brichete în funcție de gradul de reciclare a particulelor CAE (1) și a Țunderului colectat de la laminoare (2)

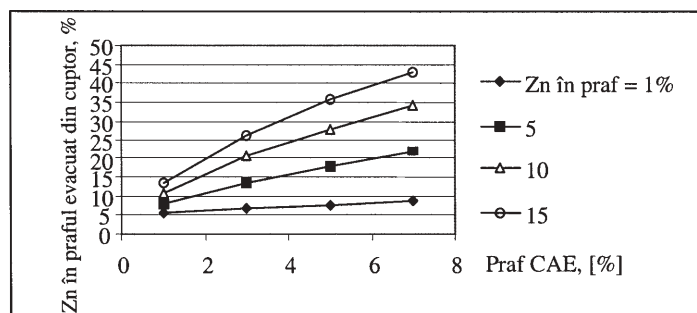


Fig.7 Influența proporției de praf CAE și a conținutului de zinc al acestuia asupra conținutului de zinc din praful evacuat din cuptor

condiții de menținere a eficienței normale. Acest indicator a fost apreciat cu relația:

$$I_{p-f.v.} = Fe_p \cdot \frac{M_p}{M_{o.f.v.}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (3)$$

în care Fe_p este conținutul în fier al pulverulentului, iar M_p - masa pulverulentului.

Restricția de maxim 6% pentru abatere se poate traduce în valori de (3-8)% pentru $\frac{M_p}{M_{o.f.v.}}$. Luând în considerare conținutul de Fe_{tot} în pulverulent de (50-90)%, au rezultat pentru gradul de înlocuire a fierului vechi valorile:

$$I_{p-f.v.} = (0,5 - 0,9)(0,03 - 0,08) = 0,015 - 0,072 \cong (0,02 - 0,07)$$

Compoziția chimică de reciclare

Există posibilitatea industrială ca particulele rezultate în urma epurării aglomerate sau brichetate (de exemplu la cuptorul cu arc electric - CAE) să se reintroducă de mai multe ori în circuitul de fabricație, măsură tehnologică evaluată prin a^oa numitul grad de reciclare (reciclare), care reprezintă în fond numărul de reintroduceri ale particulelor (primare, secundare, terțiere...) în cuptorul metalurgic. O astfel de procedură poate determina acumularea crescândă în particulele poluante a unor elemente rezidual - dăunătoare, care prin trecere parțială în oțelul lichid pot altera calitatea acestuia. Din cauza unor astfel de motive trebuie cunoscută înaintea fiecărei reintroduceri în flux compoziția chimică de reciclare în elementul vizat, în a^oa fel încât proporția lui în particulele reciclate să nu inducă în oțelul fabricat cantitatea dăunătoare din elementul respectiv.

Cercetările experimentale (fig. 6) au pus în evidență o astfel de situație în cazul zincului, element care peste o anumită limită în oțel provoacă alterarea proprietăților acestuia. Se constată un "pericol" mai mare la reciclarea brichetelor fabricate din propriile particule rezultate la epurarea gazului CAE, deoarece procesul de elaborare se face pe bază de fier vechi în care zincul se află în procente însemnate.

În cazul în care după un anumit grad de reciclare rezultă în particule (brichete) un procent limită de zinc, reciclarea se stopează, particulele urmând a fi livrate altor eventuali beneficiari din afara uzinei metalurgice în care se află cuptorul cu arc electric.

Informațiile prelucrate mai sus au fost susținute și de datele prezentate în figura 7.

Concluzii

Procesarea materialelor secundare pulverulente în condițiile cunoașterii caracteristicilor descrise mai sus conduce la o serie de concluzii menționate în cele ce urmează.

Pentru cazul utilizării prafului de CAE prezintă interes următoarele:

- praful de electrofiltru CAE este un subprodus feros, care se poate utiliza în încărcătura cuptorului în proporție de max. 3%, peste această valoare generând depășirea conținutului de 0,030% P în oțel;

- în cazul în care conținutul de Zn al prafului de electrofiltru CAE depășește 10% și este folosit în proporție de peste 3% în încărcătura cuptorului se poate depăși valoarea de 0,0030% Zn în oțel;

- o proporție în încărcătură de peste 3% praf de electrofiltru CAE cu minim 5% Zn poate conduce la un praf nou generat cu un conținut de Zn de peste 15%;

- reprezentările reliefate de diagramele din figurile 6 și 7 demonstrează creșterea conținutului de Zn în praful colectat în cazul recirculării acestuia de mai multe ori. Se constată că la o repartitie egală cu 4, acest conținut poate depăși 35% Zn în praf, adică se obține un material care prin livrare în afara combinatului devine materie primă pentru procesatorii de minereuri (materiale) neferoase;

În situația întrebuirii Țunderului este bine să se ține cont de:

- Țunderul este un subprodus feros, care se poate utiliza în încărcătura cuptorului în proporție de max. 20%, peste această valoare conducând la depășirea conținutului de 0,030% P în oțel, chiar pentru un Țunder foarte bogat în Fe;

- în cazul în care conținutul de Fe_{tot} în μ nder scade sub 65% $^{\circ}$ i este folosit în proporție de peste 15% în încărcătura cuptorului, cantitatea de oțel obținută scade sub 85 t $^{\circ}$ i abaterea față de cantitatea de oțel programată scade sub - 5%;

- proporția de peste 20% μ nder în încărcătură poate asigura o abatere la cantitatea de oțel convenabilă, numai dacă μ nderul are minim 95% Fe_{tot} .

La folosirea nămolului ca recirculat sunt interesante următoarele:

- nămolul este un subprodus feros care se poate utiliza în încărcătura cuptorului în proporție de max. 8%, peste această valoare cantitatea de oțel obținută scade sub 85 t $^{\circ}$ i abaterea față de cantitatea de oțel programată scade sub - 5%;

- proporția de peste 8% nămol în încărcătură poate induce o abatere la cantitatea de oțel acceptabilă numai dacă nămolul are minim 50% Fe_{tot} .

Lucrarea dezvoltă o metodologie de identificare a proceselor $^{\circ}$ i instalațiilor de recirculare a materialelor secundare folosind eficient caracteristicile de reciclare - valorificare ale subproduselor siderurgice pulverulente.

Bibliografie

- 1.PARPALĂ, D., VÎLCIU, I., NICOLAE, M., NICOLAE, A., În proceedings International Conference on materials science and engineering, 22-24 february 2007, Bra^oov, Romania, p.555
- 2.SOHACIU, M. G. , Diversificarea surselor de alimentare cu materiale $^{\circ}$ i energie la elaborarea oțelurilor în agregatele cu arc electric, Teză de doctorat, Universitatea Politehnica Bucure^oti, 2005
- 3.PREDESCU, C., Echipamente $^{\circ}$ i instalații pentru ecologizarea sectoarelor metalurgice, Ed.Bren, Bucure^oti, 1998
- 4.*** Dezvoltare durabilă în siderurgie prin valorificarea materialelor secundare, Ed.Printech, Bucure^oti, 2004, autori: Nicolae, Maria $^{\circ}$ a.
- 5.SOHACIU, M., UPB Sci.Bull., series B", **68**, 2006, nr.2, p.97
- 6.SCHNEIDER, W.,D., Sthal und Eisen, **118**, 1998, nr. 11, p.177
- 7.IBARAKI, T., Revue de Metallurgie, CIT, **99**, 2002, nr.10, p.1225
- 8.NICOLAE, M., Bul.St.-Univ.Pol.Timi^ooara, **65**, 2006, fasc.1, p.193
- 9.BĂLESCU C.F. , Rețele neurale artificiale (RNA) $^{\circ}$ i sisteme de producție flexibile (SPF) aplicate în industria materialelor metalice, Ed.Matrix Rom, Bucure^oti, 2004
- 10.*** Elemente de analiză tehnico-economică a întreprinderilor metalurgice, Ed.Fair Partners, Bucure^oti, 2002, autori: Nicolae, A (coordonator) $^{\circ}$ a.

Intrat în redacție: 17.04.2007