



Eliminácia zinku procesom chlorácie. II. etapa (Laboratórne experimenty v statickej vrstve)

Apríl 2007

Riešitelia:

1. Ing. Jaroslav LEGEMZA, PhD. Jaroslav.Legemza@tuke.sk +421 55 602 3155
2. prof. Ing. Mária FRÖHLICHOVÁ, CSc. Maria.Frohlichova@tuke.sk +421 55 602 3152
3. doc. Ing. Ladislav FRÖHLICH, CSc. ladislav.frohlich@tuke.sk +421 55 602 2871
4. doc. Ing. Pavol VADÁSZ, CSc. pavol.vadasz@tuke.sk +421 55 602 2806
5. Ing. Ľudovít RABATIN
6. Ing. Róbert FINDORÁK Robert.Findorak@tuke.sk +421 55 602 3155
7. Ing. Martina SAJKOVÁ
8. Ing. Peter DEMETER, PhD. Peter.Demeter@tuke.sk +421 55 602 2755

Cieľ projektu:

Cieľom projektu II. etapy bolo overiť v laboratórnych podmienkach možnosti odseparovania neželezných kovov z konvertorových jemných kalov a prachov cestou pridávania chloračných činidiel $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do zmesi 75% koncentrát Nižná Slaná + 25% konvertorový jemný prach a jemný kal. Tieto laboratórne experimenty sa uskutočnili v statickej vrstve (do teplôt 900°C), pričom sa simulovali podmienky na vypaľovacom rošte LPR v závode na výrobu vysokopečných peliet v Nižnej Slanej.

Realizované úlohy:

1. vplyv druhu chloračného činidla ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na účinnosť odseparovania neželezných kovov,
2. vplyv množstva chloračného činidla ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na účinnosť odseparovania

neželezných kovov a na množstvách vznikajúcich plynných chloridov HCl (g) a $\text{FeCl}_2 \text{(g)}$,

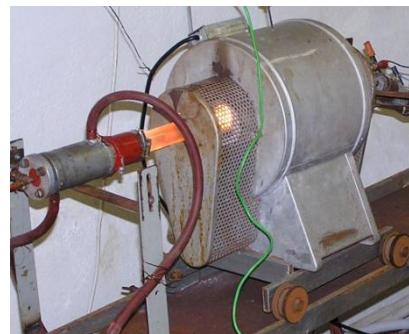
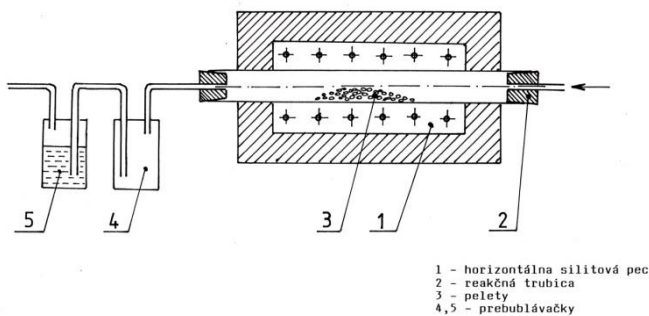
3. vplyv chemických a fyzikálnych vlastností spracovávaného materiálu - pomer koncentrát NS / materiál U. S. STEEL Košice, s.r.o. (konvertorový jemný kal + konvertorový jemný prach), granulometrické zloženie, vlhkosť, pórovitosť alebo priedušnosť vzniknutých zbalkov na účinnosť odseparovania neželezných kovov,
4. vplyv teploty na účinnosť odseparovania neželezných kovov,
5. vplyv reakčného času na účinnosť odseparovania neželezných kovov,
6. vplyv zloženia a rýchlosti prúdenia atmosféry nosného plynu.

Použité metodiky:

1. zbaľovanie jemnozrnných materiálov v peletizačnej mise,
2. stanovenie priedušnosti surových zbalkov,
3. stanovenie mechanickej pevnosti surových zbalkov a vypálených peliet v tlaku,
4. realizácia laboratórných experimentov v Marsovej peci,
5. realizácia laboratórných experimentov v modelovom experimentálnom zariadení,
6. fyzikálno – chemická analýza spracovávaných materiálov,
7. určenie základných podmienok vysokoteplotnej chlorácie,
8. stanovenie chemických, fyzikálnych a mechanických vlastností peliet.

Hlavná metodika:

Realizácia laboratórných experimentov v Marsovej peci

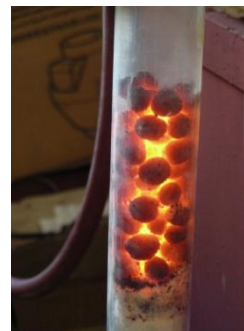


Laboratórne zariadenie pre overenie odstránenia neželezných kovov v statickej vrstve - Marsová pec



Experimentálne zariadenie na vysokoteplotnú chloráciu peliet

- 1 – elektrická odporová pec,
- 2 – kremenná trubica,
- 3, 6 - meranie prietoku vzduchu,
- 4 – odvod plyných produktov chlorácie,
- 5 – meranie teploty vo vrstve peliet,
- 7 – zachytávanie plyných chloridov – prebublávačka 1,
- 8 - zachytávanie plyných chloridov – prebublávačka 2.



Priebeh procesu vysokoteplotnej chlorácie peliet

Výsledky:

Z realizácie laboratórných experimentov vysokoteplotnej chlorácie vyplýva, že spôsob odseparovania neželezných kovov prídavkom chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je reálny. Je možné dosiahnuť za definovaných podmienok vysoké stupne odstránenia Zn (na úrovni cca 85 – 92%) v závislosti od vplyvu jednotlivých faktorov (teplota, reakčný čas, prietok vzduchu, množstvo

chloračného činidla, pomer spracovávaných materiálov, atď.). Napriek pomerne vysokým účinnostiam odseparovania zinku sa zdá byť pre zadefinované prísne podmienky vysokoteplotnej chlorácie na vypaľovacom rošte LPR technickým limitom obsah v peletách pred rotačnou pecou na úrovni cca 0,1% Zn (to platí pre rôzne východiskové obsahy Zn vo vstupných materiáloch). Zníženie tohto obsahu na zbytkovú úroveň stotín percenta (napr. 0,03% Zn) vo výsledných vysokopecných peletách je potrebné v rotačnej peci prakticky overiť, nakoľko sa v rámci tejto technickej pomoci simulovali podmienky len v statickej vrstve v podobe modelovania podmienok vypaľovania peliet na vypaľovacom rošte LPR.

Na základe detailnej analýzy chemického zloženia a fyzikálno – mechanických vlastností vstupných materiálov a produktov vysokoteplotnej chlorácie sa zistilo, že spracovanie zmesi koncentráту NS + materiál (konvertorový jemný kal a jemný prach) s prídavkom chloračného činidla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ umožňuje zníženie obsahu aj ďalších prvkov ako sú Pb, K, Na, Cd, Cu, Hg, As a taktiež je možné už do teplôt 900°C odstrániť aj cca 80% síry. Výsledné fyzikálno - mechanické vlastnosti vyrobených zbalkov a peliet ukazujú, že prídavok chloračného činidla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ zvyšuje ich úžitkovú hodnotu.

V rámci laboratórnych experimentov chlorácie peliet do teplôt 900°C sa zistilo, že zbytkový obsah chlóru v chlôrovaných peletách bol na úrovni desiatín percenta. Vzhľadom na to, že sa jedná len o produkt, ktorý sa bude ďalej oxidačne vypaľovať v rotačnej peci, je predpoklad, že zbytkový obsah chlóru vo výsledných vysokopecných peletách bude na úrovni stotín až tisícín percenta, tak ako to bolo v rámci laboratórnych experimentov zistené pri teplote 1000°C.

Pri laboratórnych experimentoch vysokoteplotnej chlorácie bolo zistené, že nedochádza k výraznému zníženiu výťažnosti Fe a Mn vo výsledných peletách.

Z hľadiska simulovania prísnych technologických podmienok, ktoré sú na vypaľovacom rošte LPR a ktorý je umiestnený pred rotačnou pecou v závode Siderit, s.r.o. Nižná Slaná boli v realizovaných laboratórnych experimentoch dosiahnuté stupne odstránenia Zn na úrovni 80 – 92% pri týchto základných laboratórnych podmienkach:

- zrnitosť vstupných materiálov (koncentrát Nižná Slaná + konvertorový jemný prach a kal) pod 3mm,
- vlhkosť vstupných materiálov (koncentrát Nižná Slaná + konvertorový jemný prach a kal) pod 6%,
- pomer spracovávaných materiálov = 75/25 a 65/35,
- vlhkosť vzniknutých zbalkov = 15,5%,
- množstvo chloračného činidla $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ = 9%,
- priedušnosť vzniknutých zbalkov = 18 – 33 m³/hod.,

-
- priemer zbalkov = 10 – 14mm,
 - výška vrstvy uložených zbalkov v experimentálnom zariadení = 10cm,
 - teplota chlorácie = 900°C,
 - prietok vzduchu = 40 l/hod.,
 - čas chlorácie = 23 – 30 min.

Na základe týchto laboratórnych experimentov, ktoré boli realizované na Hutníckej fakulte TU v Košiciach riešiteľský kolektív navrhuje overiť v prevádzkových podmienkach možnosti odseparovania neželezných kovov z konvertorových jemných kalov a prachov cestou pridávania chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ do zmesi koncentrát Nižná Slaná + konvertorový jemný prach a kal v pomeroch (75/25 a 65/35) za týchto podmienok:

- hraničná hodnota vlhkosti vstupných materiálov (koncentrát Nižná Slaná, konvertorový jemný prach a kal) pred procesom zbaľovania by mala byť pod 10% H_2O ,
- maximálna zrnitosť týchto vstupných materiálov by mala byť pod 3mm - bude nevyhnutné vyriešiť tvorbu samozbalkov (vznikajú prirodzeným spájaním najmenších zrn pod 0,04mm v dôsledku zvýšenej vlhkosti týchto materiálov), preto bude potrebné ich mechanické rozrušenie a následné presitovanie,
- je potrebný dostatočný prebytok chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - minimálne 9% na hmotu zbaľovacej zmesi,
- spôsob pridávania rozpusteného chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vo vlhčiacej vode do zbaľovacej zmesi musí byť vedený tak, aby dochádzalo k homogénnemu nachlórovaniu materiálov - vzhľadom na to, že sa v prevádzkových podmienkach z konvertorových jemných prachov a kalov vyrábajú mikrozbalčky so zrnitosťou pod 2mm, stálo by za úvahu pridávať časť chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ už v etape vzniku týchto mikrozbalkov v spoločnosti, ktorá tieto mikrozbalčky vyrába,
- z hľadiska difúzie vzniknutých plyných chloridov z medzifázového rozhrania cez jednotlivé reakčné vrstvy do prúdu nosného plynu bude potrebné udržiavať čo najhomogénnejšie veľkosti zbalkov v intervale od 10 – 14mm (priemer zbalkov),
- výška vrstvy uložených zbalkov na vypaľovacom rošte LPR, ktorý je umiestnený pred rotačnou pecou v závode Siderit, s.r.o. Nižná Slaná by nemala byť vyššia ako 10cm,
- rýchlosti presávaných spalín na vypaľovacom rošte LPR je potrebné udržiavať tak, aby pri prvom sušiacom pásme boli vyššie ako pri druhom sušiacom pásme a predohrievacom pásme – je to z dôvodu potreby rýchleho odstránenia voľnej a kryštalicky viazanej vody v prvom sušiacom pásme a z dôvodu dôkladnejšieho mechanizmu chlorácie zlúčenín neželezných kovov pomocou HCl (g) v druhom sušiacom pásme a hlavne v predohrievacom pásme (v rámci experimentov boli najvyššie účinnosti odseparovania zinku dosiahnuté pri najnižšom prietoku vzduchu 40 l/hod.),
- je potrebné znížiť priemernú rýchlosť posuvu vypaľovacieho roštu LPR z 1,3m/min. na

minimálne 1,2m/min. z dôvodu zabezpečenia aspoň 23 minút reakčného času chlorácie.

Realizácia technológie vysokoteplotného vypaľovania peliet s prídavkom chloračného činidla $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v závode Siderit, s.r.o. Nižná Slaná je z ekologického aspektu možná iba za predpokladu recirkulácie chloračného činidla. Z hľadiska vstupného množstva chloračného činidla v zbaldoch sa predpokladá, že sa bude využívať hydrát chloridu horečnatého, ktorý vznikne regeneráciou. Je možné plynne chloridy odvádzať k dolomitickému vápnu alebo k magnezitu, kde bude prebiehať reakcia vzniku $\text{MgCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ a tým bude v podstate prebiehať regenerácia chloračných činidiel, čo by v praxi mohlo predstavovať uzavretý cyklus s maloodpadovou technológiou. Likvidácia plyných chloridov ZnCl_2 (g), PbCl_2 (g), atď. je možná mokrou cestou – sprchovaním spalín za vzniku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ktoré sa môžu v prípade vyšších koncentrácií použiť na výrobu Zn a Pb. Železo je možné z chloridov cementáciou a následným filtrovaním znova získať a vrátiť do procesu.

Obrazová príloha:



a)



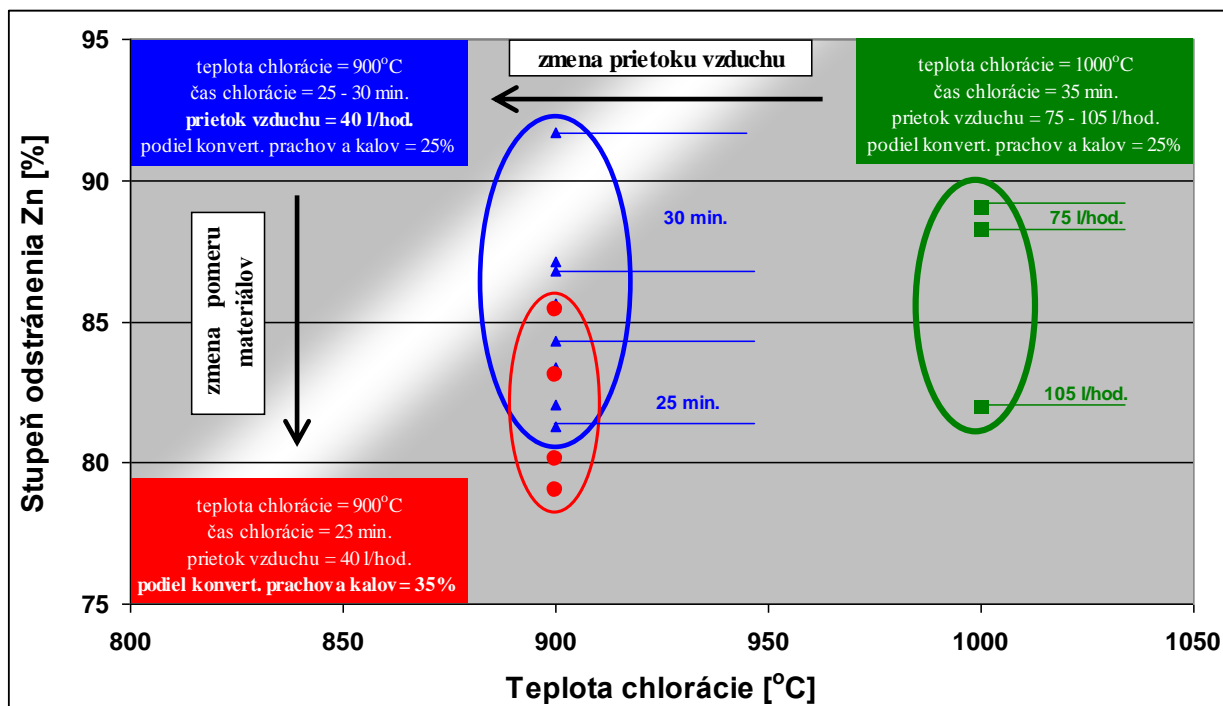
b)

Obr. 1 Vstupné a výstupné materiály chloračného procesu

(a) zbalky pred procesom chlorácie (b) pelety po vysokoteplotnej chlorácii



Obr. 2 Priebeg procesu vysokoteplotnej chlorácie peliet



Obr. 3 Znáznornenie najvyšších účinností odseparovania Zn v závislosti od podmienok laboratórnych experimentov