

Studies on the briquetting process of high-calcium filter sludge mix with limestone

Brykietowanie mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego



DOI: 10.15199/62.2024.10.16

Mixts. of high-calcium filter sludge with a moisture content of 13.37% and limestone with a moisture content of 4.11% were briquetted in a roller press equipped with an asymmetrical layout system. The share of limestone in the mixts. was 10–50% d.m. Drop strength and compressive strength of the briquettes and energy demand were detd.

Keywords: briquetting, high-calcium filter sludge, limestone, roller press

Przeprowadzono badania brykietowania mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych o wilgotności 13,37% i kamienia wapiennego o wilgotności 4,11% w prasie walcowej zasilanej grawitacyjnie, wyposażonej w pierścienie o niesymetrycznym układzie zagęszczania. Oznaczono wytrzymałość na zrzut i ściskanie brykietów oraz jednostkowe zapotrzebowanie na energię.

Słowa kluczowe: brykietowanie, wysokowapniowy szlam pofiltracyjny, kamień wapienny, prasa walcowa

W Katedrze Systemów Wytwarzania AGH od wielu lat prowadzone są badania mające na celu wytwarzanie nawozów sztucznych poprzez proces granulacji ciśnieniowej jednostopniowej lub dwustopniowej w prasach walcowych. W jej wyniku otrzymuje się granule, wypraski lub brykiety. Celem granulacji, będącej jednym z ostatnich etapów wytwarzania nawozów, jest nadanie im korzystnych właściwości użytkowych, ułatwiających transport, przechowywanie i stosowanie, a także nadających tym produktom odpowiednie właściwości agrochemiczne, umożliwiające np. kontrolowanie czasu rozpuszczania nawozu w glebie¹⁾. Scalane materiały pochodziły z procesu odsiarczania spalin metodą mokrą w energetyce konwencjonalnej^{2–4)} lub też stanowiły wieloskładnikowe nawozy mineralne o specjalnie dobranym składzie chemicznym⁵⁾. Równocześnie prowadzone są badania mające na celu zagospodarowanie odpadów wapiennych w przemyśle metalurgicznym^{6, 7)}. Mając na uwadze fakt, że blisko połowa gruntów rolnych w Polsce charakteryzuje się bardzo dużymi potrzebami w zakresie

wapnowania⁸⁾ oraz zobowiązania Unii Europejskiej określone w Porozumieniu Paryskim (Paris Agreement) w zakresie zmniejszenia emisji CO₂ przy produkcji rolniczej, od pewnego czasu w AGH prowadzone są próby scalania szlamów pochodzących z procesu oczyszczania kamienia wapiennego^{9–11)}.

Badania opisane w artykule miały na celu sprawdzenie możliwości brykietowania mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych z kamieniem wapiennym w prasie walcowej zasilanej grawitacyjnie, wyposażonej w pierścienie o niesymetrycznym układzie zagęszczania.

Część doświadczalna

Materiały

Stosowano mieszanki wysokowapniowego szlamu pofiltracyjnego z zakładu Ovetill Investments sp. z o.o. (dawniej Trzuskawica SA), pobieranego bezpośrednio z linii technologicznej, o wilgotności 13,37% i gęstości nasypowej



Dr hab. inż. Bogdan KOSTURKIEWICZ, prof. AGH (ORCID: 0000-0002-4261-7901), w roku 1987 ukończył studia na Wydziale Maszyn Górniczych i Hutniczych AGH w Krakowie. Pracuje na stanowisku profesora uczelni w Katedrze Systemów Wytwarzania na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Robotyki tej samej uczelni. Specjalność – inżynieria mechaniczna.



Mgr inż. Łukasz KOSTURKIEWICZ ukończył studia na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. Jest dyrektorem ds. rozwoju i wsparcia procesów sprzedaży w Ovetill Investments sp. z o.o., przedsiębiorstwa wchodzącego w skład międzynarodowej grupy CRH. Specjalność – inżynieria chemiczna.

* Adres do korespondencji:

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, tel.: (12) 617-24-95, e-mail: kostur@agh.edu.pl

Table 1. Elemental analysis of the high-calcium filter sludge

Tabela 1. Skład chemiczny wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych

Składnik	Zawartość składnika, %
SiO ₂	19,5±0,3
Al ₂ O ₃	5,69±0,15
Fe ₂ O ₃	1,74±0,04
CaO	38,5±0,7
MgO	0,71±0,05
Cr ₂ O ₃	< 0,10
MnO	< 0,10
K ₂ O	0,70±0,07
P ₂ O ₅	< 0,10
SO ₃	< 0,10
Na ₂ O	< 0,10
TiO ₂	0,28±0,03
ZrO ₂	< 0,10

Table 2. Heavy metal content in the high-calcium filter sludge

Tabela 2. Zawartość metali ciężkich w wysokowapniowych szlamach pofiltracyjnych

Arsen, mg/kg	Rtęć, mg/kg	Ołów, mg/kg	Kadm, mg/kg
20,30	0,008	188	1,95

1,240 g/cm³, oraz kamienia wapiennego (rys. 1) o wilgotności 4,11% i gęstości nasypowej 1,215 g/cm³.

Metodyka badań

Analizę granulometryczną kamienia wapiennego przeprowadzono w urządzeniu wibracyjnym zaprojektowanym i wykonanym w Katedrze Systemów Wytwarzania AGH (rys. 2). Średnica ziarna d_{80} kamienia wapiennego wynosiła 2,32 mm. Dyfraktogram rentgenowski wysokowapniowego szlamu pofiltracyjnego przedstawiono na rys. 3, a szczegółowe wyniki analizy chemicznej w tabeli 1.

Dla potrzeb zastosowania w rolnictwie przebadano materiał pod kątem zawartości dioksyn i dioksynopochodnych. Wykazały one zgodność próbki z wymogami rozporządzenia UE^[2] w odniesieniu do maksymalnych poziomów

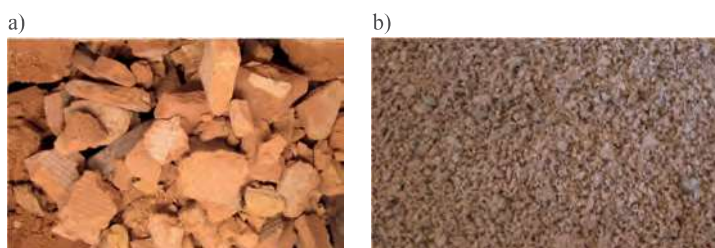


Fig. 1. The materials used in the research: a) the high-calcium filter sludge, b) limestone (Photo: B. Kosturkiewicz)

Rys. 1. Materiały zastosowane w badaniach: a) wysokowapniowy szlam pofiltracyjny, b) kamień wapienny (Foto: B. Kosturkiewicz)

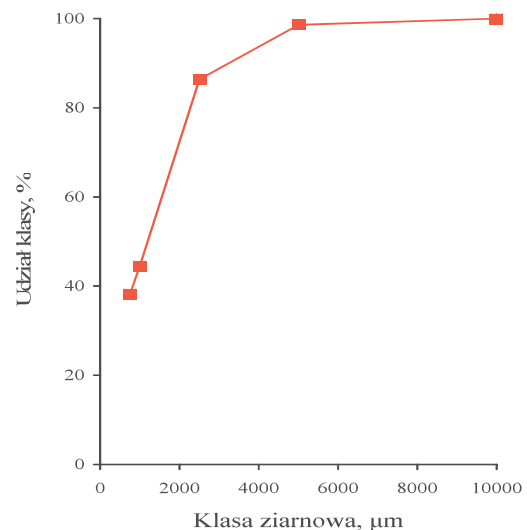


Fig. 2. Results of grain composition analysis of limestone used in the study

Rys. 2. Wyniki analizy składu ziarnowego gruzu kamienia wapiennego zastosowanego w badaniach

tych substancji w paszach (tabela 2). Oznaczenie stężenia polichlorowanych dibenzo-*p*-dioksyn (PCDD), dibenzofuranów (PCDF) i polichlorowanych bifenyli (PCB) wykonano metodą identyfikacji i oznaczania ilościowego HRGC-HRMS w Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowym Instytucie Badawczym w Puławach. Badania zawartości metali ciężkich przeprowadzono w Instytucie Zootechniki Państwowym Instytucie Badawczym Krajowym Laboratorium Pasz w Lublinie. Zawartość arsenu określano metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków (HGAAS), rtęci metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), a ołowiu i kadmu metodą bezpłomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ETAAS). Analiza chemiczna spektralna próbki topionej metodą perły została wykonana w spektrometrze rentgeno-fluorescencyjnym ARL Perform'X wg normy^[13]. Zdjęcia powierzchni brykietów wykonano za pomocą mikroskopu cyfrowego Keyence VHX-7000.

Wysokowapniowy szlam pofiltracyjny (WSP) uśredniano w mieszarce korbowej Wernera przez ok. 5 min, do czasu osiągnięcia wilgotności 13,37% wyznaczonej metodą suszarkowo-wagową wg normy^[14]. Po oznaczeniu gęstości nasypowej wg normy^[15], do przygotowanej porcji szlamu o masie ok. 4 kg dodawano kamień wapienny (KW) w proporcjach 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 i 9:1 s.m. Materiał uśredniano w mieszarce zetowej przez ok. 2 min, po czym scalano w laboratoryjnej prasie walcowej LPW 450 o średnicy walców 450 mm, wyposażonej w niesymetryczny układ zagęszczania oraz zasyp grawitacyjny, przy prędkości obwodowej walców $v_w = 0,1$ m/s, która odpowiadała prędkości obrotowej $n_w = 4,24$ rpm. Schemat instalacji doświadczalnej, model zastosowanych pierścieni formujących oraz opis aparatury pomiarowej przedstawiono w pracach^[16-18]. Początkowa szerokość szczeliny między walcami d_{nom} wynosiła ok. 1,0 mm. Z materiału dostarczonego do prasy walcowej uzyskiwano brykiety w kształcie „siodła” o objętości ok. 6,5 cm³

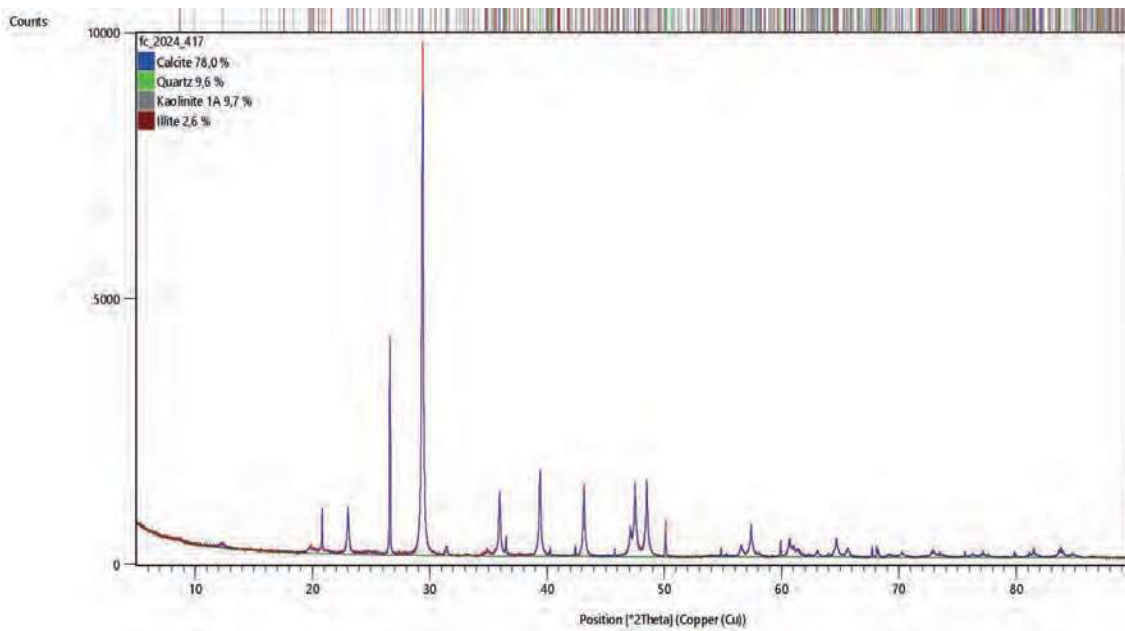


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of high-calcium filter sludge

Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych



Fig. 4. Photos of briquettes obtained from mixtures of high-calcium filter sludge and limestone (Photo: B. Kosturkiewicz)

Rys. 4. Zdjęcia brykietów uzyskanych z mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego (Foto: B. Kosturkiewicz)

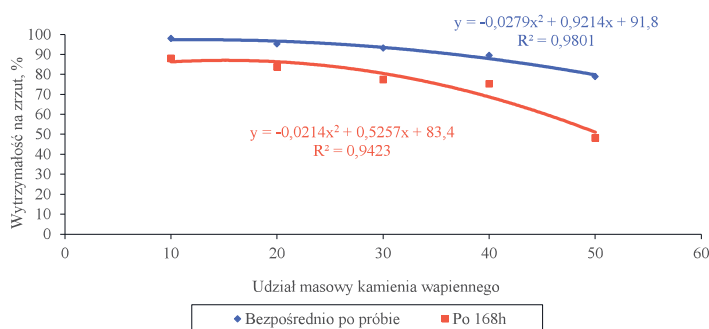


Fig. 5. Drop strength of the high-calcium filter sludge briquettes and limestone mix

Rys. 5. Wyniki badań wytrzymałości na zrzut brykietów z mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego

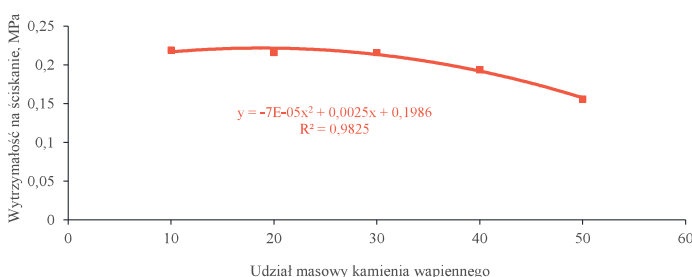


Fig. 6. Compressive strength of the briquettes from high-calcium filter sludge and limestone after 168 h

Rys. 6. Wytrzymałość brykietów na ściskanie z mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego po 168 h

(rys. 4). Z uzyskanej próby losowo wybierano 70 sztuk, z których 40 brykietów poddawano procesowi sezonowania przez 168 h w temperaturze otoczenia wynoszącej ok. 20°C. Bezpośrednio po próbie oraz po zakończeniu procesu sezonowania brykiety rzucono w 3 seriach (po 10 sztuk) z wysokości 2 m na płytę stalową o grubości 60 mm, zgodnie z normą¹⁹⁾, za każdym razem przesiewając pokruszoną masę przez sito o wymiarach oczka 18×18 mm. Rozmiar sita określono jako 2/3 średniej obliczonej z 2 maksymalnych wymiarów brykietu, mierzonych we wzajemnie prostopadłych kierunkach. Dla 10 brykietów po sezonowaniu przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie. Szczegółowy opis procedury przedstawiono w pracy²⁰⁾.

Podczas badań określano także wartość nacisku jednostkowego we wglębieniu formującym, zapotrzebowanie na moc prasy walcowej wg metod opisanych w pracach^{16, 21)} oraz jednostkowe zapotrzebowanie na energię podczas procesu brykietowania^{16, 22)}. Gęstości brykietów ρ_b określano metodą ważenia hydrostatycznego. Wyznaczano również stopień zagęszczenia mieszanek s.

Wyniki badań i ich omówienie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wytrzymałość brykietów na zrzut zmniejszała się wraz ze wzrostem udziału kamienia wapiennego (dla mieszanki o udziale 9:1 wynosiła ona 98,01%, a dla udziału 5:5 była równa 78,95%) (rys. 5). Po sezonowaniu wytrzymałość na zrzut brykietów wykonanych z mieszanki 9:1 spadła do wartości 88,02%, a otrzymanych z mieszanki 5:5 do wartości 48,21% (rys. 5). Największą wytrzymałość mechaniczną na ściskanie po sezonowaniu uzyskano dla brykietów wykonanych z mieszanki 9:1 (0,219 MPa), a najmniejszą dla brykietów wykonanych z mieszanki 5:5 (0,156 MPa) (rys. 6). Na powierzchni



Fig. 7. The surface of briquettes made of high calcium filter sludge mix with limestone (Photo: B. Kosturkiewicz)

Rys. 7. Powierzchnia brykietów z mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego (Foto: B. Kosturkiewicz)

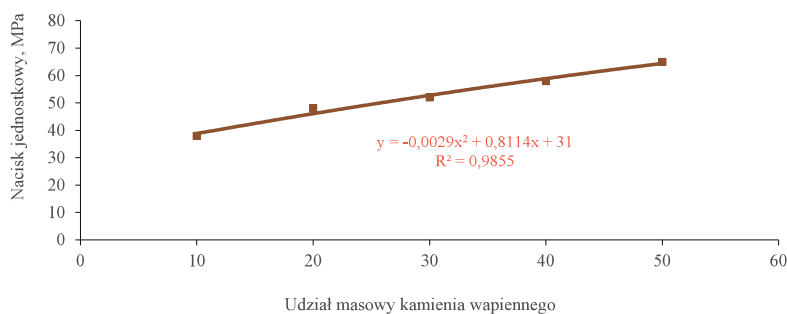


Fig. 8. Unit pressure tests results

Rys. 8. Wyniki badań nacisku jednostkowego

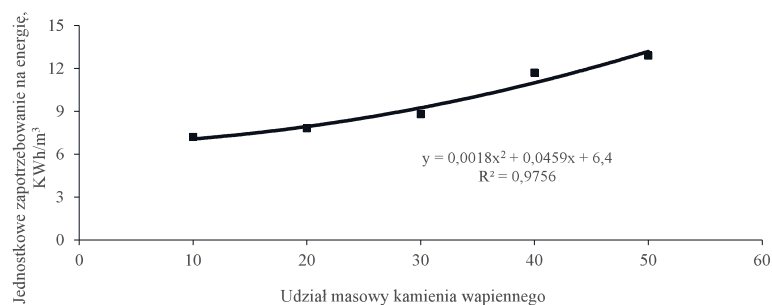


Fig. 9. Energy demand tests results

Rys. 9. Wyniki badań zapotrzebowania na energię

brykietów widoczne były wtrącenia wapienne (rys. 7), które powodowały obniżenie ich wytrzymałości mechanicznej.

Gęstość brykietów wykonanych z mieszanki wysokowapniowego szlamu pofiltracyjnego i kamienia wapiennego wynosiła $\rho_b = 2,143\text{--}2,278 \text{ g/cm}^3$, a stopień zagęszczenia $s = 1,73\text{--}1,84$. Wartość gęstości brykietów i stopień zagęszczenia rosły wraz ze wzrostem udziału kamienia wapiennego w mieszance.

Wartość nacisku jednostkowego we wgłębieniu formującym zarejestrowanego podczas badań zależała od składu mieszanki (rys. 8). Dla mieszanki o najmniejszej zawartości kamienia wapiennego wynosiła 38,1 MPa, a dla udziału 5:5 65,2 MPa. Jednostkowe zapotrzebowanie na energię wynosiło od 7,20 kWh/m³ dla mieszanki 9:1 do 12,9 kWh/m³ dla mieszanki 5:5 (rys. 9).

Podsumowanie

W prasie walcowej zasilanej grawitacyjnie i wyposażonej w niesymetryczny układ zagęszczania można uzyskać brykiety o stosunkowo dobrej wytrzymałości mechanicznej,

które mogą zostać zagospodarowane w rolnictwie jako wapno nawozowe korygujące pH gleby przy wapnowaniu gruntów lekkich i ciężkich²³). Wpływ na ich jakość miał skład mieszanki. W miarę zwiększenia dodatku kamienia wapiennego w mieszance spadała wytrzymałość mechaniczna brykietów i wzrastało jednostkowe zapotrzebowanie na energię. W przypadku udziału w mieszance powyżej 30% dodatku kamienia wapiennego zmniejsza się odporność brykietów na kruszenie podczas transportu. Zauważalne jest również obniżenie wytrzymałości mechanicznej brykietów wszystkich mieszanek po sezonowaniu.

Na podstawie przeprowadzonych badań uzyskano informacje o obciążeniach wałów prasy walcowej występujących podczas brykietowania mieszanek, naciskach jednostkowych występujących we wgłębieniach formujących oraz jednostkowym zapotrzebowaniu na energię. Informacje te mogą być pomocne przy opracowaniu koncepcji linii technologicznej. Zagospodarowanie mieszanek wysokowapniowych szlamów pofiltracyjnych i kamienia wapiennego jako nawozu przyczyni się do zmniejszenia śladu węglowego i będzie sprzyjać tworzeniu gospodarki o obiegu zamkniętym.

Otrzymano: 08-08-2024

Zrecenzowano: 10-09-2024

Zaakceptowano: 14-09-2024

Opublikowano: 21-10-2024

LITERATURA

- [1] C. G. Jange, C. R. Wassgren, R.P. K. Ambrose, *Pow. Techn.* 2023, **420**, 118382.
- [2] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, M. Hryniewicz, P. Gara, M. Bembenek, Ł. Kosturkiewicz, *Przem. Chem.* 2016, **95**, nr 8, 1492.
- [3] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, M. Hryniewicz, Ł. Kosturkiewicz, *E3S Web of Conferences* 2017, **14**, 02031.
- [4] P. Gara, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 9, 1509.
- [5] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, M. Hryniewicz, *Przem. Chem.* 2017, **96**, nr 9, 1873.
- [6] A. Piwowar, *Agric. Res.* 2022, **11**, 3, 477.
- [7] A. Janewicz, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 9, 1420.
- [8] A. Janewicz, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 9, 1424.
- [9] B. Kosturkiewicz, Ł. Kosturkiewicz, *Przem. Chem.* 2021, **100**, nr 9, 813.
- [10] B. Kosturkiewicz, Ł. Kosturkiewicz, *Przem. Chem.* 2022, **101**, nr 11, 1031.
- [11] B. Kosturkiewicz, Ł. Kosturkiewicz, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 10, 1100.
- [12] Rozporządzenie Komisji (UE) NR 277/2012 z dnia 28 marca 2012 r. zmieniające załączniki I i II dyrektywy 2002/32/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w odniesieniu do maksymalnych poziomów i progów podejmowania działań w przypadku dioksyn i polichlorowanych bifenyli, *Dz.Urz. UE* L 91/1.
- [13] PN-EN ISO 12677:2011, *Analiza chemiczna wyrobów ogniotrwałych techniką fluorescencji (XRF). Metoda perły.*
- [14] PN-EN ISO 1927-3:2013-06, *Monolityczne (nieformowane) wyroby ogniotrwałe. Cz. 3. Badania w stanie dostawy.*
- [15] PN-80/C-04532, *Oznaczanie gęstości nasypowej.*
- [16] A. Magdziarz, M. Wilk, B. Kosturkiewicz, *Chem. Proc. Eng.* 2011, **32**, nr 4, 299.
- [17] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, A. Magdziarz, *Polish J. Environ. Stud.* 2014, **23**, nr 4, 1385.
- [18] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, *E3S Web of Conference* 2019, **108**, 02001.
- [19] PN-ISO 616:1999, *Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie wskaźników zrzucania.*
- [20] B. Kosturkiewicz, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 9, 1420.
- [21] B. Kosturkiewicz, A. Janewicz, *Przem. Chem.* 2017, **96**, nr 8, 1691.
- [22] B. Kosturkiewicz, A. Magdziarz, M. Wilk, *Rynek Energii* 2011, **5**, 111.
- [23] *Zgł. pat. pol.* P.444463 (2023).