

EKOLOGICZNE ASPEKTY SKŁADOWANIA ODPADÓW HUTNICZYCH ZAWIERAJĄCYCH ŻELAZO

Teresa LIS, Krzysztof NOWACKI, Karolina ŁAKOMY

Streszczenie: W Europie powstaje rocznie około 1 mln ton pyłów stalowniczych. Zgodnie z przyjętą strategią postępowania z odpadami oraz standardami technologicznymi i ekologicznymi określonymi w dokumentach referencyjnych BREF pyły stalownicze powinny być zagospodarowane. Podstawowym zalecanym sposobem zagospodarowania pyłów metalurgicznych jest ich recykling, polegający na ich powtórny przetworzeniu w procesie metalurgicznym. W artykule przedstawiono wyniki badań pyłów pochodzących z odpylania EAF oraz pieców indukcyjnych przy produkcji stali i staliw, ich wpływu na środowisko wodne oraz możliwości ich składowania zgodnie z wymaganiami prawnymi.

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, odpady, pyły stalownicze

1. Wstęp

Hutnictwo żelaza i stali jest największym wytwórcą półproduktów oraz wyrobów gotowych wśród wszystkich branż na świecie. Wynikiem tak ogromnej produkcji jest powstawanie znacznych ilości odpadów produkcyjnych w postaci m.in. żużła wielkopiecowego, stalowniczego konwertorowego i z pieców elektrycznych, gazu wielkopiecowego i konwertorowego, pyłu wielkopiecowego i stalowniczego, pyłu z odpylania hali lejniczych i odlewniczych, zgorzeliny oraz mułków zgorzelinowych [1, 2]. Największą część stanowią żużle, następnie zgorzelina oraz pyły [3]. Odpady hutnicze w UE klasyfikowane są jako odpady termiczne oraz odpady niebezpieczne. Coraz większa ilość tych odpadów jest poddawana odzyskowi, ale część z nich jest składowana.

Utylizacja pyłów powstających przy produkcji stali/staliwa jest jednym z ważniejszych problemów. Pyły z pieców elektrycznych należą do najbardziej uciążliwych produktów procesów metalurgicznych, są materiałem trudnym do składowania i transportu, ponadto stanowią poważny problem ekologiczny [4]. Podstawowym zalecanym sposobem zagospodarowania pyłów metalurgicznych jest ich recykling, polegający na ich powtórny przetworzeniu w procesie metalurgicznym. Pyły z procesów hutniczych nie wszystkie mogą być skierowane do zagospodarowania, ze względu na zawartość szkodliwych pierwiastków lub substancji uniemożliwiających ich zagospodarowanie np. olejów lub emulsji. Te odpady są składowane, a składowiska muszą uwzględniać ewentualne szkodliwe oddziaływanie odpadów na środowisko naturalne.

2. Charakterystyka badanych pyłów z produkcji stali i staliw

Badane pyły są odpadem procesu wytwarzania stali oraz staliw w EAF i piecach indukcyjnych. Ogólne zasady systemu gospodarowania odpadami zostały ujęte w Dyrektywie Rady 75/442/EEC w sprawie odpadów, zmienionej Dyrektywą Rady 91/156/EEC. Określa ona ramy prawne gospodarowania odpadami i nakłada na państwa członkowskie wymóg zapewnienia odzysku lub usuwania odpadów w sposób nie

zagrożający życiu ludzkiemu oraz nie powodujący szkód w środowisku. Osobnymi przepisami ujęte są wymagania dotyczące odpadów niebezpiecznych. Traktuje o tym Dyrektywa Rady 94/31/WC, która określa sposób postępowania z odpadami niebezpiecznymi. Listę tych odpadów, zwaną Wykazem Odpadów Niebezpiecznych zawiera Decyzja Rady 94/904/EEC.

Zgodnie z wymaganiami unijnymi dla EAF zaleca się przede wszystkim proekologiczne działania ograniczające ilość powstających pyłów oraz zapewniające ich odzysk poprzez różne formy recyklingu i wykorzystania.

Pyły będące przedmiotem badań były generowane przy produkcji stali i staliw w EAF i piecach indukcyjnych OTTO Junker. Skład chemiczny pyłów, w tym zawartość metali, zależy od sposobu prowadzenia procesu oraz składu chemicznego stosowanych materiałów wsadowych. I tak np. w stalowniach produkujących stale jakościowe zawartość cynku w pyłach waha się w granicach 3,7 do 15,6%, w stalowniach produkujących stale zwykłej jakości zawartość cynku w pyłach usuwanych z układu mieści się w zakresie 20% do 30%, natomiast w pyłach z pieców indukcyjnych (procesy odzyskowe) zawartość cynku jest minimalna.

Badane pyły stalownicze pochodziły z dwóch elektrostalowni EAF produkującej stal (A1, A2), dwóch elektrostalowni produkujących staliwo (B1, B2) oraz dwóch elektrostalowni wytapiających staliwo w piecach indukcyjnych (C1, C2). Są to ciała stałe, pyliste, o barwie ciemnobrunatnej i małej zawartości wody. Skład chemiczny badanych pyłów przedstawiono w tabl. 1. Zawartość cynku w badanych pyłach EAF przy produkcji stali wynosiła 18,63-24,0 % Zn, przy produkcji staliwa 1,47-3,1% Zn, natomiast w pyłach z pieców indukcyjnych nie zanotowano zawartości cynku. Pyły z produkcji stali w EAF ze względu na zawartość cynku mogą być wykorzystane do odzysku tego metalu w odpowiednich procesach. Jednocześnie pyły te zawierają 41,67-42,77 % Fe; taka zawartość żelaza nadaje pyłom brunatny kolor i taki odpad może być wykorzystany w przemyśle ceramicznym przy produkcji klinkieru. Pyły z pieców indukcyjnych charakteryzują się wysoką zawartością żelaza: 86,0% i 87,77%, co ewidentnie wskazuje, że z pyłów tych powinno być odzyskiwane żelazo – np. poprzez dodatek tych pyłów do materiałów wsadowych do procesu produkcji stali.

3. Badania wymywalności eluatów pyłów hutniczych

Zgodnie z obowiązującymi aktami prawnymi, posiadacz odpadów – także w postaci pyłów - jest zobowiązany, w pierwszej kolejności, do zapobiegania ich powstawaniu, a następnie – przygotowanie do ponownego użycia odpadów, których powstaniu nie udało się zapobiec. Najmniej pożądanym sposobem postępowania z odpadami jest ich unieszkodliwianie na składowiskach.

Na terenie Unii Europejskiej podstawowymi aktami prawnymi, do których muszą się dostosować kraje członkowskie, są dyrektywy. Dyrektywą ustanawiającą kryteria i procedury przyjęcia odpadów na składowiska jest dyrektywa 2003/33/WE [5]. Zgodnie z prawem krajowym, implementującym dyrektywy Unii Europejskiej, odpadami niebezpiecznymi mogą być odpady zawierające m.in. związki wanadu, chromu, niklu, miedzi, cynku, arsenu, cyny, baru, rtęci. Pyły przeznaczone do badań, za wyjątkiem pyłu C1, zawierają co najmniej jeden z wymienionych związków, mogący spowodować, że będą odpadami niebezpiecznymi.

Zgodnie z wytycznymi tych dyrektyw przeprowadzono ocenę parametrów fizykochemicznych badanych odpadów hutniczych. Badane odpady zostały ocenione pod kątem

warunków, jakie muszą spełniać w przypadku generowania przez nie ścieków do wód lub do ziemi oraz zawartości substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego [6]. Badania przeprowadzono w laboratorium posiadającym akredytację Polskiego Centrum Akredytacji w zakresie pobierania oraz wykonywania badań próbek odpadów. Przeprowadzone badania, z wyjątkiem oznaczenia zawartości węgla całkowitego (parametr nieobowiązujący dla odpadu) zostały wykonane metodami referencyjnymi.

Skład chemiczny badanych pyłów podano w tabeli 1. Badaniom poddano wyciągi wodne pyłów odlewniczych pod kątem określenia arsenu, baru, kadmu, chromu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu, antymonu, cynku, miedzi, selenu, bromków, chlorków, fluorków, siarczków. Otrzymane wyniki porównano z najwyższymi dopuszczalnymi wartościami zanieczyszczeń, jakie można wprowadzić do środowiska wodnego (tabl. 2) oraz na jakiego rodzaju składowisku odpady te mogą być składowane (tabl. 3) - a) dla odpadów obojętnych; b) dla odpadów innych niż obojętne i niebezpieczne; c) dla odpadów niebezpiecznych; d) dla stałych niewchodzących w reakcje odpadów niebezpiecznych. Czcionką pogrubioną zaznaczono wskaźniki nie spełniające jednego z kryterium prawnego, natomiast wskaźniki nie spełniające co najmniej dwóch kryteriów zaznaczono szarym polem.

Tab. 1. Skład chemiczny badanych pyłów z elektrycznych pieców łukowych oraz pieców indukcyjnych

Próbka	A 1 (1)	A 2 (2)	B 1 (3)	B 2 (4)	C 1 (5)	C 2 (7)
C_{LECO}	2,42	5,2	0,8	5,36	3,32	4,17
O_{LECO}	17,63	10,83	22,73	23,63	6,39	3,68
Mg	0,8	-	5,97	-	-	0,07
Al	0,5	0,77	0,4	2,7	0,23	1,87
Si	1,5	1-97	2,97	14,7	1,77	3,23
P	0,2	-	0,3	-	-	-
S	1	0,7	0,5	1,27	-	0,07
Cl	1,77	1,57	0,2	0,4	-	-
K	2,4	0,4	1,2	0,93	-	0,1
Ca	5,2	10,07	7,83	1,17	0,1	0,47
Mn	3,37	1,93	23,7	6,9	0,53	1,03
Fe	42,77	41,67	30,93	38,73	87,77	86
Zn	18,63	24	1,47	3,1	-	-
Pb	-	-	0,3	-	-	-
Cr	0,37	0,4	0,53	0,2	-	0,07
Cu	0,3	-	0,2	0,13	-	-
As	0,8	0,47	-	0,3	-	-
H₂O	0,24	0,19	0,44	6,43	0,05	0,07

Tab. 2. Porównanie uzyskanych wartości wskaźników zanieczyszczeń z NDS – wg zał. 4 rozporządzenia Ministra Środowiska

Lp.	Zanieczyszczenie	Wyniki badań [mg/l]						NDS mg/l
		A 1	A 2	B 1	B 2	C 1	C 2	
1	Arsen	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,1
2	Bar	1,10	0,391	0,034	0,090	0,285	0,694	2
3	Kadm	0,0068	0,0054	<0,005	0,141	<0,0005	<0,0005	0,4
4	Chrom całkowity	20,6	0,0539	0,808	0,021	<0,003	<0,003	0,5
5	Miedź	0,056	<0,0040	0,007	0,051	0,0046	0,0069	0,5
6	Rtęć	0,045	0,0040	<0,0005	0,034	0,00055	0,0029	0,06
7	Molibden	6,32	0,385	4,92	0,047	0,0338	0,0377	1
8	Nikiel	<0,004	<0,0040	<0,004	0,033	0,0054	0,0195	0,5
9	Ołów	26,0	8,29	<0,010	0,116	0,0105	<0,010	0,5
10	Antymon	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	<0,050	0,3
11	Selen	<0,001	0,0305	<0,001	<0,001	<0,001	<0,010	1
12	Cynk	4,22	4,6	0,068	10,0	0,069	0,068	2
13	Chlorki	1800	750	160	390	<2	4,1	1000
14	Fluorki	4,3	2,8	22	15	2	43	25
15	Siarczany	1300	350	800	1900	12	1,3	500
16	Rozpuszczony węgiel organiczny/DOC	95,4	6,77	40,1	129	10,3	19,4	30
17	Stale związki rozpuszczone TDS	2595	2838	2082	4372	960	2600	nie zdefiniowano
18	pH	12,6	10,9	10,7	7,4	7,6	7,8	6,5-9,0

Źródło: [7]

Tab. 3. Dopuszczalne graniczne wartości wymywania wg rozporządzenia Ministra Gospodarki

Lp	Zanieczyszczenie	Wyniki badań [mg/kg s.m.]						Dopuszczalne graniczne wartości, mg/kg s.m.			
		A 1	A 2	B 1	B 2	C 1	C 2	a)	b)	c)	d)
1	Arsen	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	0,5	2	25	2
2	Bar	11	3,91	0,34	0,9	2,85	6,94	20	100	300	100
3	Kadm	0,068	0,054	<0,005	1,41	<0,005	<0,005	0,04	1	5	1
4	Chrom całkowity	206	0,539	8,08	0,21	<0,03	<0,03	0,5	10	70	10
5	Miedź	0,58	<0,040	0,07	0,51	0,046	0,069	2	50	100	50
6	Rtęć	0,45	0,04	0,005	0,34	0,006	0,029	0,01	0,2	2	0,2
7	Molibden	63,2	3,58	49,2	0,47	0,338	0,377	0,5	10	30	10
8	Nikiel	<0,040	<0,040	<0,040	0,33	0,054	0,195	0,4	10	40	10
9	Ołów	260	82,9	0,1	1,16	0,105	0,105	0,5	10	50	10
10	Antymon	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	0,06	0,7	5	0,7
11	Selen	<0,010	0,305	<0,010	<0,010	<0,01	<0,01	0,1	0,5	7	0,5
12	Cynk	42,2	44,6	0,68	100	0,69	0,68	4	50	200	50
13	Chlorki	18000	7500	1600	3900	<20	41	800	15000	25000	15000
14	Fluorki	43	28	220	150	87,9	430	10	150	500	150
15	Siarczany	13000	3500	8000	19000	120	130	1000	20000	50000	20000
16	Rozpuszczony węgiel organiczny/DOC	954	67,7	401	1290	103	194	500	800	1000	800
17	Stale związki rozpuszcz.	25950	28380	20820	43720	960	2600	4000	60000	100000	60000
18	pH	12,6	10,9	10,7	7,4	7,6	7,8	Parametr nienormowany			min. 6
19	Straty przy prażeniu suchej masy,%	1,7	1,8	1,1	4,4	2,7	<0,5	nie zdefiniowano		10	nie zdef.
20	Ogólny C organiczny, %	0,66	<3,0	<0,50	2	<3,0	<3,0	nie zdef.		6	5

Źródło: [8]

4. Omówienie wyników badań

Zgodnie z wymaganiami Unii Europejskiej [6] substancje szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, powodujące zanieczyszczenie wód, zostały podzielone na dwie kategorie: substancje, które powinny być eliminowane oraz substancje, które powinny być ograniczane.

Na podstawie uzyskanych wyników wskaźników zanieczyszczeń w wyciągach wodnych badanych pyłów stwierdzono, że (tab. 2):

- wyciągi wodne wszystkich badanych pyłów nie zawierają substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, powodujących zanieczyszczenia wód, które powinny być eliminowane; zawartość rtęci w badanych wyciągach jest poniżej dopuszczalnej wartości, wynoszącej 0,06 mg/l;
- w wyciągach wodnych pyłów z pieców EAF stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych wartości następujących składników zanieczyszczeń szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, które powinny być ograniczane:
 - pyły EAF (A1, B1) mają przekroczoną dopuszczalną wartość chromu całkowitego oraz molibdenu,
 - pyły EAF (A1, A2) mają przekroczoną dopuszczalną wartość ołowiu,
 - pyły EAF (A1, A2, B2) mają przekroczoną dopuszczalną wartość cynku,
 - pył EAF (A1) ma przekroczoną dopuszczalną wartość chlorków.
 - pyły EAF(A1, B1, B2) mają przekroczoną dopuszczalną wartość siarczanów oraz rozpuszczonego węgla organicznego,
 - pyły EAF (A1, A2, B1) mają niższą od wymaganej wartość pH
- w wyciągach wodnych pyłu z pieca indukcyjnego OTTO (C2), stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej wartości wskaźnika dla fluorków, substancji powodujących zanieczyszczenia wód, które powinny być ograniczane;

Zgodnie z wymaganiami UE [5] w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach jednym z kryteriów jest ocena odpadu w odniesieniu do wartości dopuszczalnych. Poddawane ocenie odpady klasyfikowane są jako odpady wytwarzane regularnie w tym samym procesie lub odpady wytwarzane w sposób nieregularny. Przedstawione w niniejszym artykule odpady w postaci pyłów są odpadami wytwarzanymi regularnie, w tym samym procesie. Obiekt oraz proces wytwarzania odpadów są dobrze znane, surowce i sam proces są dobrze określone, a operator obiektu zapewnia wszelkie niezbędne informacje, zwłaszcza o zmianach dotyczących surowców.

Ocenę odpadu wykonano w odniesieniu do wartości dopuszczalnych ustalonych dla krajów członkowskich UE [5] – wartości te dla poszczególnych rodzajów składowisk oraz uzyskane wartości dla badanych odpadów (pyłów) przedstawiono w tabl. 3.:

- w wyciągach wodnych wszystkich badanych odpadów w postaci pyłów (tabl. 3) wartość wskaźnika antymonu przekracza dopuszczalną graniczną wartość wymywania dla odpadów obojętnych;
- dla odpadów w postaci pyłu EAF (A1) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych granicznych wartości wymywania kadmu, cynku, fluorków, siarczanów, stałych związków rozpuszczalnych dla odpadów obojętnych, a ponadto chromu całkowitego, rtęci, molibdenu, ołowiu, chlorków, węgla całkowitego organicznego dla odpadów innych niż obojętne,
- dla odpadów w postaci pyłu EAF (A2) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych granicznych wartości wymywania kadmu, chromu, rtęci, molibdenu, selenu, cynku,

chlorków, fluorków i stałych związków rozpuszczonych dla odpadów obojętnych, a ponadto ołowiu dla odpadów innych niż obojętne,

- dla odpadów w postaci pyłu EAF (B1) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych granicznych wartości wymywania chromu całkowitego, chlorków, siarczanów i stałych związków rozpuszczalnych dla odpadów obojętnych oraz molibdenu i fluorków dla odpadów innych niż obojętne,
- dla odpadów w postaci pyłu EAF (B2) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych granicznych wartości wymywania ołowiu, chlorków, fluorków, siarczanów i stałych związków rozpuszczonych dla odpadów obojętnych, a ponadto kadmu, rtęci, cynku i węgla całkowitego organicznego dla odpadów innych niż obojętne,
- dla odpadów w postaci pyłów z pieców indukcyjnych OTTO (C1, C2) stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych granicznych wartości wymywania fluorków dla odpadów obojętnych.

5. Podsumowanie

Odpady wytwarzane w procesach produkcyjnych, jeśli ich powstaniu nie udało się zapobiec i nie mogą być zagospodarowane – muszą być składowane w sposób bezpieczny dla środowiska naturalnego. W tym celu opracowano specjalną procedurę, mającą ułatwić odpowiednią klasyfikację odpadu [5]. W pierwszej kolejności wymagane jest określenie, czy odpad jest niebezpieczny. Pomocą w podjęciu decyzji jest wykaz odpadów, o których mowa w art. 7 dyrektywy 2008/98/EC [9] – wszystkie odpady oznaczone gwiazdką (*) w wykazie odpadów są uznawane za odpady niebezpieczne.

Na podstawie wyników analizy wyciągów wodnych należy stwierdzić, że żadne z badanych pyłów nie mogą być składowane na składowisku odpadów obojętnych. Biorąc pod uwagę koszty związane ze składowaniem na składowiskach innych niż odpadów obojętnych oraz zalecenia UE o zagospodarowaniu generowanych odpadów należałoby podjąć następujące działania:

- odpady w postaci pyłów z pieców indukcyjnych OTTO Junker powinny być poddawane recyklingowi poprzez ich brykietowanie lub spiekanie – uzyskany produkt powinien być wykorzystany jako materiał wsadowy do pieca EAF lub konwertora BOF,
- odpady w postaci pyłów z pieców EAF przy produkcji stali mogą być – po brykietowaniu lub spiekanu – wykorzystane jako materiał wsadowy do procesu EAF. Wprowadzenie tego odpadu do pieca powinno być poprzedzone kontrolną analizą składu chemicznego, ze szczególnym uwzględnieniem takich pierwiastków jak: kadm, rtęć, molibden, cynk,
- odpady w postaci pyłów z pieców EAF przy produkcji stali nie kwalifikują się jako materiał wsadowy do procesów stalowniczych. Jeśli zawartość Zn w pyłach przekracza 20% - pyły mogą być poddane procesom odzysku cynku. Przy zawartości Zn poniżej 20% oraz zawartości Fe powyżej 40% pyły mogą być wykorzystane przy produkcji klinkieru. Produkcja materiałów ceramicznych nie gwarantuje zagospodarowania pyłów generowanych przy produkcji stali – pozostałe ilości muszą być składowane na specjalnych składowiskach odpadów niebezpiecznych.

Publikacja zawiera wyniki uzyskane podczas realizacji projektu PBS3/B5/0/2015 „Badania i opracowanie proekologicznej technologii otrzymywania żelaza z wykorzystaniem żelazo nośnych materiałów odpadowych i odpadowych tworzyw sztucznych”

Literatura

1. Karwat B.: Recykling odpadów poprodukcyjnych w hucie surowcowej stali, Hutnik-Wiadomości Hutnicze, 2010, nr 10, s. 596-599.
2. Borowski B.: Określenie właściwości fizyko-mechanicznych materiałów drobnopłynnych w celu ich zagospodarowania, Postępy Nauki i Techniki, 2009, nr 3, s. 67-82.
3. Niesler M., Paduch J.: Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Branża Produkcji i Przetwórstwa Żelaza i Stali, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, marzec 2007.
4. Lis T., Nowacki K.: Determination of Physical and Chemical Properties of Electric Arc Furnace Dusts for the Purposes of Their Utilization, Steel Research, 2012, nr 9, s. 842-851
5. Directive 2003/33/EC: Council Decision of 19 December 2002 establishing criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills pursuant to Article 16 of and Annex II to Directive 1999/31/EC
6. Council Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste-water treatment and Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).
7. zał. 4 rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (DzU2014.0.1800)
8. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (DzU2015.0.1277)
9. Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council.

Prof. dr hab. inż. Teresa LIS

Dr hab. inż. Krzysztof NOWACKI, prof. nzw. w Pol. Śl.

Mgr inż. Karolina ŁAKOMY

Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii

Katedra Inżynierii Produkcji

Politechnika Śląska

40-019 Katowice, ul. Krasińskiego 8

e-mail: teresa.lis@polsl.pl

krzysztof.nowacki@polsl.pl

karolina.lakomy@polsl.pl