



Politechnika
Śląska

ROZPRAWA DOKTORSKA

Badania możliwości wykorzystania biomasy jako reduktora w procesach redukcji
materiałów tlenkowych metali nieżelaznych

mgr inż. Łukasz Myćka

PROMOTOR

Prof. dr hab. inż. Jerzy Łabaj

KATEDRA INŻYNIERII PRODUKCJI

Wydział Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu

OPIEKUN POMOCNICZY ZE STRONY PRZEDSIĘBIORSTWA

dr inż. Piotr Madej

Gliwice 2026

Składam serdeczne podziękowania **Promotorowi, Panu prof. dr. hab. inż. Jerzemu Łabajowi**, za podjęcie się trudu kierowania niniejszą pracą, nieocenione wsparcie merytoryczne oraz okazaną życzliwość, która była dla mnie oparciem na każdym etapie realizowanych badań.

Wyrazy wdzięczności kieruję do **Opiekuna pomocniczego ze strony przedsiębiorstwa, Pana dr. inż. Piotra Madeja**, za merytoryczne wsparcie w realizacji badań oraz wszystkie cenne wskazówki, które znacząco wpłynęły na ostateczny kształt tej rozprawy.

Dziękuję Panom **prof. dr. hab. inż. Leszkowi Blasze** oraz **dr. inż. Piotrowi Palimqce** za zawsze trafne uwagi, bezinteresowną pomoc oraz stałe zainteresowanie moimi postępami w pracy.

Słowa podziękowania kieruję do **Dyrekcji Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytutu Metali Nieżelaznych** oraz mojego bezpośredniego przełożonego, **mgr. inż. Grzegorza Krawca**, za przychyłność wobec moich planów rozwojowych i umożliwienie realizacji niniejszej pracy. Dziękuję również całej **załodze Centrum Hutnictwa** – koleżankom i kolegom inżynierom oraz technikom – za zaangażowanie, techniczne wsparcie i pomoc przy realizacji tego, jak i wielu innych moich przedsięwzięć.

Podziękowania składam również wszystkim pracownikom **Wydziału Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacja Przemysłu Politechniki Śląskiej** – w szczególności **Pani dr. inż. Monice Żelichowskiej** oraz **Panu dr. inż. Tomaszowi Matule** – za stworzenie przyjaznej atmosfery oraz okazaną pomoc organizacyjną i merytoryczną.

Pragnę także podziękować za możliwość odbycia stażu zagranicznego, który był dla mnie wyjątkową okazją do poszerzenia wiedzy i zdobycia cennego doświadczenia w międzynarodowym środowisku naukowym. Szczególne wyrazy wdzięczności kieruję do opiekuna stażu, **Pana dr. hab. inż. Roberta Findoraka**, za profesjonalizm, życzliwość oraz nieocenione wsparcie merytoryczne na każdym etapie mojego pobytu.

Najgłębsze podziękowania dedykuję mojej **Żonie Joannie** – za Twoje wsparcie, nieustanną motywację i anielską cierpliwość, bez których ten proces byłby niemożliwy do przejścia. Mojemu **synowi Antoniemu** dziękuję za każdą chwilę wytchnienia i dawkę radości, którą potrafi dostarczyć tylko beztroskie dziecko.

Dziękuję moim **Rodzicom** za trud i poświęcenie włożone w moje wychowanie i wykształcenie. To dzięki Wam jestem w tym miejscu. Moim **Braciom** dziękuję za każde dobre słowo i stałą gotowość do pomocy, a **Teściom** za wsparcie i motywowanie mnie do dalszej pracy.

Dziękuję również moim **Dziadkom** za wasze zainteresowanie i troskę, a w szczególności wspominam śp. **Adama i Lesława**, których żywego zainteresowania najbardziej mi brakuje.

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy doktorskiej były badania nad wykorzystaniem materiałów biomasowych jako alternatywnego reduktora w procesach pirometalurgicznego przerobu tlenkowych materiałów metalonośnych. Głównym celem pracy było określenie możliwości zastosowania biomasy do redukcji tlenków metali, co wpisuje się w aktualne trendy dekarbonizacji przemysłu ciężkiego oraz Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Cel użytkowy pracy skupiał się na wyznaczeniu optymalnych parametrów procesowych w skali laboratoryjnej, które stanowiły podstawę do przeprowadzenia badań w skali pilotowej, umożliwiając tym samym przyszłe skalowanie technologii do warunków przemysłowych.

W części literaturowej dokonano analizy wybranych właściwości fizykochemicznych tlenkowych materiałów metalonośnych na przykładzie żużli metalurgicznych, stanowiących najważniejszą grupę tego typu surowców pod względem wolumenu. Przedstawiono również podstawy termodynamiczne redukcji zawartych w nich tlenków metali. Równolegle przeprowadzono studia nad biomasą, obejmujące mechanizm jej powstawania klasyfikację oraz wybrane właściwości fizykochemiczne. Omówiono także potencjał rynkowy tego surowca w skali krajowej, europejskiej i globalnej. Przeprowadzono również analizę termodynamiczną możliwości zastosowania biomasy jako reduktora tlenków metali zawartych w żużlach.

Część badawczą pracy podzielono na dwa Etapy: Etap I – zadania o charakterze naukowym oraz Etap II – zadania o charakterze wdrożeniowym. W Etapie I wytypowane zostały materiały do badań w postaci tlenkowego materiału metalonośnego oraz biomasy. Jako tlenkowy materiał metalonośny do badań wybrany został żużel metalurgiczny pochodzący z hutnictwa miedzi zawierający w sobie znaczne ilości Cu i Pb. Jako potencjalne alternatywne reduktory wstępnie wytypowano dwanaście rodzajów biomasy, których wybór oparto na danych literaturowych ich dostępności czy też dotychczasowych wynikach badań nad ich wykorzystywaniem w procesach redukcji. Następnie wyznaczano parametry technologiczne żużla, takie jak skład chemiczny, temperaturę topnienia oraz lepkość. Stanowiły one podstawę do wyznaczenia temperatur przetopów w badaniach redukcji. Określony zostały również skład oraz właściwości fizykochemiczne wybranych materiałów biomasowych w postaci ciepła spalania oraz reaktywności. Kolejno w oparciu o wstępne badania redukcji żużla wyłoniono jeden docelowy materiał biomasowy – makuch rzepakowy, który wykorzystano w laboratoryjnych badaniach redukcji. Badania te przeprowadzono w zakresie temperatur 1300 – 1450°C i przy

dotatku bioreduktora 2 – 20% mas. względem masy żużla. Czas procesu był stały i wyniósł dla każdego eksperymentu 2 godz. W celach referencyjnych przeprowadzono również redukcję żużla z wykorzystaniem tradycyjnego reduktora w postaci koksu. Jako główny wskaźnik determinujący pozytywną ocenę poszczególnych eksperymentów przyjęto zawartość Cu i Pb w żużlu poredukcyjnym $\leq 1\%$ mas. dla każdego z tych pierwiastków. Akceptowalne wyniki uzyskano w temperaturze 1400°C przy dodatkach reduktora $\geq 15\%$ mas. oraz w 1450°C dla dodatków $\geq 12\%$.

W Etapie II na podstawie badań laboratoryjnych wytypowano optymalne parametry przetopów redukcyjnych w skali pilotowej: dodatek reduktora 12% mas. względem masy żużla oraz temperatura 1450°C . Ze względu na wysoką reaktywność biomasy opracowano specjalny sposób jej wprowadzenia do procesu, przygotowano wsad w postaci brykietów zawierających żużel, biomasę oraz dodatki spajające. Pilotowe badania redukcji w demonstracyjnym piecu łukowo oporowym zrealizowano w trzech wariantach. W pierwszym wariantcie reduktorem była wyłącznie biomasa, w drugim biomasa i koks natomiast w trzecim sam koks. Żużel poredukcyjny otrzymany w wyniku pierwszego przetopu nie spełniał założonych oczekiwań ze względu na zbyt wysoką zawartość Cu. Jednakże w drugiej próbie żużel poredukcyjny cechował się już znacznie lepszymi parametrami: zawartość Cu wyniosła 1%, a Pb 0,5%. Bardzo zbliżone wyniki uzyskano w wariantcie referencyjnym co potwierdza wysoką efektywność bioreduktora w postaci makuchu rzepakowego.

Abstract

The subject of this dissertation was the study of utilizing biomass materials as an alternative reducing agent in pyrometallurgical processes for the processing of oxide-bearing metal materials. The primary objective of the work was to determine the feasibility of using biomass for the reduction of metal oxides, aligning with current trends in heavy industry decarbonization and the Circular Economy. The utilitarian goal focused on determining optimal process parameters at a laboratory scale, which served as the basis for pilot-scale research, thereby enabling the future scaling of the technology to industrial conditions.

In the literature review section, an analysis of selected physicochemical properties of oxide-bearing metal materials was conducted, using metallurgical slags—the most significant group of such raw materials by volume—as an example. The thermodynamic principles of the reduction of metal oxides contained within them were also presented. Concurrently, studies on biomass were performed, covering its formation mechanism, classification, and selected physicochemical properties. The market potential of this raw material was discussed on a national, European, and global scale. Furthermore, a thermodynamic analysis of the possibility of using biomass as a reducer for metal oxides in slags was carried out.

The research part of the work was divided into two stages: Stage I – scientific tasks, and Stage II – implementation-oriented tasks. In Stage I, materials for testing were selected in the form of an oxide-bearing metal material and biomass. Copper metallurgical slag containing significant amounts of Cu and Pb was chosen as the oxide-bearing material. Twelve types of biomass were initially pre-selected as potential alternative reducers, based on literature data, availability, and previous research results regarding their use in reduction processes. Subsequently, the technological parameters of the slag, such as chemical composition, melting point, and viscosity, were determined. These formed the basis for establishing the smelting temperatures in the reduction tests. The composition and physicochemical properties of the selected biomass materials, specifically their calorific value and reactivity, were also determined. Following preliminary slag reduction tests, one target biomass material was selected—rapeseed cake—which was then used in laboratory reduction studies.

These tests were conducted in a temperature range of 1300–1450°C with the addition of the bioreducer at 2–20 wt.% relative to the slag mass. The process time was constant at 2 hours

for each experiment. For reference purposes, slag reduction was also performed using a traditional reducer in the form of coke. The main indicator for a positive evaluation of individual experiments was a post-reduction slag content of Cu and Pb ≤ 1 wt.% for each element. Acceptable results were obtained at 1400°C with reducer additions ≥ 15 wt.%, and at 1450°C for additions ≥ 12 wt.%.

In Stage II, based on the laboratory tests, optimal parameters for pilot-scale reduction smelting were selected: a reducer addition of 12 wt.% relative to the slag mass and a temperature of 1450°C. Due to the high reactivity of biomass, a special method for its introduction into the process was developed; the charge was prepared in the form of briquettes containing slag, biomass, and binding agents. Pilot reduction tests in a demonstration submerged arc furnace (SAF) were carried out in three variants. In the first variant, the reducer was exclusively biomass; in the second, a mixture of biomass and coke; and in the third, coke alone. The post-reduction slag obtained from the first smelting did not meet expectations due to excessive Cu content. However, in the second trial, the post-reduction slag exhibited significantly better parameters: the Cu content was 1%, and Pb was 0.5%. Very similar results were achieved in the reference variant, confirming the high efficiency of rapeseed cake as a bio-reducer.

Spis treści

Wstęp.....	9
1. Tlenkowe surowce wtórne metali	11
1.1 Charakterystyka żużli metalurgicznych.....	12
1.2 Właściwości fizykochemiczne żużli metalurgicznych	12
2. Termodynamiczne podstawy procesu redukcji tlenków metali	15
2.1 Redukcja tlenków metali z wykorzystaniem węgla	18
2.2 Redukcja metalotermiczna	21
2.3 Redukcja z wykorzystaniem wodoru	21
3. Proces redukcji żużla zawieszinowego w piecu elektrycznym	23
4. Charakterystyka biomasy jako surowca odnawialnego.....	26
4.1 Powstawanie i klasyfikacja biomasy	27
4.2 Podstawowe właściwości fizykochemiczne biomasy	28
4.3 Zasoby i potencjał biomasy jako surowca w ujęciu krajowym, europejskim i globalnym.....	31
5. Analiza termodynamiczna redukcji tlenkowych materiałów metalonośnych z wykorzystaniem biomasy	35
6. Teza Pracy	40
7. Cel pracy	40
8. Plan badań.....	41
9. Materiały do badań	44
9.1 Tlenkowy materiał metalonośny	44
9.2 Materiały biomasowe.....	44
10. Metodyka badawcza i aparatura - Etap I.....	49
10.1 Badania właściwości fizykochemiczne tlenkowego materiału metalonośnego	49
10.1.1 Pomiary temperatury topnienia żużla	49
10.1.2 Pomiary lepkości żużla.....	50
10.2 Badania właściwości fizykochemicznych biomasy i koksu.....	52
10.2.1 Pomiary ciepła spalania materiałów biomasowych i koksu	52
10.2.2 Pomiary reaktywności materiałów biomasowych i koksu.....	55
10.3 Laboratoryjne badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu.....	58
10.4 Metodyka badawcza i aparatura - Etap II	63
10.4.1 Opracowanie wsadu do badań pilotowych	63

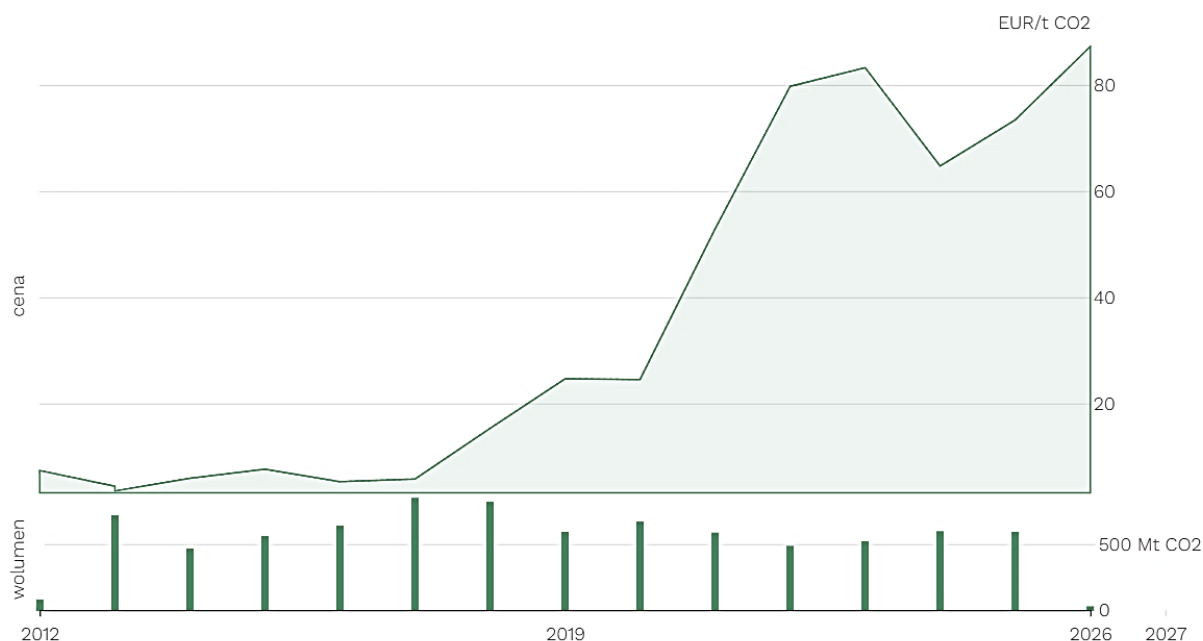
10.4.2	Pilotowe badania redukcji żużla za pośrednictwem biomasy Etap II	67
11.	Wyniki badań – Etap I	70
11.1	Wyniki badań właściwości fizykochemicznych żużla	70
11.1.1	Temperatura topnienia żużla	70
11.1.2	Lepkość żużla	72
11.2	Wyniki badań właściwości fizykochemicznych biomasy.....	73
11.2.1	Ciepło spalania materiałów biomasowych i koksu	73
11.2.2	Reaktywność materiałów biomasowych	74
11.3	Wyniki badań laboratoryjnych redukcji żużla za pośrednictwem biomasy i koksu..	82
11.3.1	Wstępne przetopy redukcyjne – wytypowanie materiału biomasowego do właściwych serii badań redukcji żużla	82
11.3.2	Wyniki badań laboratoryjnych redukcji żużla - Serie IB - VIR	83
12.	Wyniki Badań – Etap II	99
12.1	Wyniki opracowania wsadu do badań pilotowych	99
12.2	Wyniki pilotowych badań redukcji żużla za pośrednictwem biomasy i koksu	100
13.	Omówienie wyników badań – Etap I	103
13.1	Właściwości fizykochemiczne żużla.....	103
13.2	Właściwości fizykochemicznych biomasy i koksu	104
13.3	Laboratoryjne badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu – Etap I	108
14.	Omówienie wyników badań – Etap II	120
14.1	Pilotowe badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu Etap II	120
15.	Dyskusja wyników badań	126
16.	Wnioski	132
16.1	Skład oraz właściwości fizykochemiczne biomasy i koksu.....	132
16.2	Badania laboratoryjne redukcji żużla - Etap I	133
16.3	Badania pilotowe redukcji żużla - Etap II.....	134
	Bibliografia	135
	Spis ilustracji.....	144
	Spis tabel	147

Wstęp

Jednym z kilku opracowanych i wykorzystywanych w ostatnich latach na dużą skalę surowców jest biomasa, będąca materiałem pochodzenia organicznego, który ulega biodegradacji. Materiał ten, to między innymi różnego rodzaju frakcje odpadów rolniczych, leśnych oraz przemysłowych (przemysł drzewny, spożywczy) [1].

Biomasę w skali przemysłowej wytwarza się np. z odpadów obróbki drewna, części prosa, konopi, kukurydzy, trzciny cukrowej, rzepaku, słonecznika oraz wielu innych gatunków roślin. Obecnie wykorzystuje się ją głównie do produkcji energii elektrycznej oraz ciepłej. Atrakcyjność aplikacyjną biomasy stanowi fakt, że zawarty w niej węgiel pierwiastkowy pochodzi w pełni z atmosfery. W wyniku wykorzystania biomasy np. spalania, węgiel zostaje z niej uwolniony do atmosfery i kolejno wchłonięty przez nowe uprawy w procesie fotosyntezy. W związku z powyższym, wykorzystując biomasę, bilans CO₂ w atmosferze nie ulega zmianie, co sprawia, że jest ona postrzegana jako neutralne źródło emisji CO₂, a bardzo szybka zdolność odnawiania plasuje ją w kategorii surowców odnawialnych [1–3].

Przemysł hutniczy w procesach produkcji metali z rud czy też surowców wtórnych w procesach pirometalurgicznych stosuje materiały o właściwościach redukcyjnych. Najbardziej rozpowszechnionym reduktorem stosowanym w metalurgii jest węgiel, który do warunków przemysłowych stosowany jest w postaci koksu, czyli produktu suchej destylacji węgla kamiennego. W związku z sukcesywnie zmniejszającymi się zasobami paliw kopalnych, z których wytwarzany jest między innymi koks, rosnącymi od lat opłatami za emisję CO₂ (ETS) (Rys. 1) oraz koniecznością realizacji postanowień Europejskiego Zielonego Ładu zakładającego osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2030 roku, branża hutnicza w UE stoi przed koniecznością transformacji technologicznej, a poszukiwania alternatywnych do koksu reduktorów jest ważnym z jej elementów. Jednym z możliwych technologicznych rozwiązań na powyższe wyzwania może być aplikacja w przemyśle metalurgicznym odnawialnego i neutralnego w kontekście emisji CO₂ reduktora w postaci biomasy [4–6].



Rys. 1. Ceny opłat ETS na przestrzeni lat 2012-2026 [7]

Technologie redukcji tlenków metali oparte na alternatywnych reduktorach w tym na biomase, mogą w znaczącym stopniu wpłynąć na zmniejszenie się emisji CO₂ do atmosfery oraz ograniczyć zużycie paliw kopalnych. Wprowadzenie do obiegu polskich oraz europejskich hut biomasy przyczyniłoby się do zmniejszenia kosztów ponoszonych z tytułu opłat za ETS oraz osiągnięcie neutralności klimatycznej zgodnej z wymaganiami „Europejskiego Zielonego Ładu”. Wykorzystanie biomasy wpisuje się również w aktywnie promowaną przez Unię Europejską koncepcję gospodarczą określaną jako Gospodarka o Obiegu Zamkniętym, której głównym celem jest wydłużenie cyklu życia surowców oraz zagospodarowanie strumieni odpadów (w tym przypadku pochodzących z rolnictwa czy też przemysłu drzewnego) poprzez ich ponowne wykorzystanie w obiegu gospodarczym [8–10].

1. Tlenkowe surowce wtórne metali

We wszystkich pirometalurgicznych technologiach otrzymywania metali z surowców pierwotnych i wtórnych powstaje szereg tlenkowych materiałów metalonośnych. Należą do nich [11–13]:

- Pyły - zawierają głównie tlenki metali w postaci bardzo drobnych luźnych cząstek. W dużej mierze ich przetwarzanie opiera się na zawrocie do procesu, w którym powstały, jako jeden z elementów wsadu.
- Zgary - powstają podczas procesów topienia i odlewania metali i stopów. Oprócz fazy tlenkowej zawierają w sobie znaczne ilości fazy metalicznej. Przerób tego typu odpadów jest wieloetapowy, opiera się kolejno na rozdrabnianiu, przesiewaniu (celem oddzielenia frakcji metalicznej) i topieniu z odpowiednio dobranymi topnikami.
- Żużle metalurgiczne - powstają podczas pirometalurgicznych procesów topienia rud i koncentratów czy też podczas konwertorowania. Zawierają głównie tlenki metali oraz niemetalu. Jeżeli zawartość metali jest odpowiednio wysoka to uzasadnione ekonomicznie jest ich przetwarzanie, które opiera się na topieniu redukcyjnym z wykorzystaniem koksu, gazu ziemnego czy też wodoru. W pozostałych przypadkach żużle najczęściej stanowią dodatki technologiczne między innymi w produkcji cementu lub drogownictwie.

Z punktu widzenia przedłożonej dysertacji najistotniejszym tlenkowym materiałem metalonośnym są żużle metalurgiczne. Wynika to z faktu, że spośród pozostałych wtórnych surowców tlenkowych żużle przetwarzane są na drodze wysokotemperaturowych procesów redukcyjnych. Dodatkowo również pod względem ilościowym stanowią one największą grupę tego typu materiałów [14].

1.1 Charakterystyka żużli metalurgicznych

Żużle metalurgiczne powstają w wielu różnych procesach wysokotemperaturowych, zarówno w technologiach produkcji żelaza i stali jak i metali nieżelaznych. Ich pochodzenie determinuje zawartość poszczególnych tlenków metali. Żużle z procesów stalowniczych w stosunku do tych pochodzących z metalurgii metali nieżelaznych zawierają często większe ilości Al oraz Mg natomiast zazwyczaj nie zawierają takich metali jak Cu oraz Pb czy też Zn [15–18].

W poprzednich dekadach żużle metalurgiczne często nie były zagospodarowywane, składowano je na hałdach, które stanowiły obciążenie dla środowiska. Potencjalne zagrożenia związane z żużłami obejmują [19]:

- migrację metali ciężkich w procesie eluacji - w zależności od składu, niektóre żużle mogą zawierać metale ciężkie, które w wyniku wietrzenia i działania wód opadowych mogą przedostawać się do gleby i wód gruntowych,
- alkalizację lub zakwaszenie środowiska - żużle mogą powodować wzrost pH lub spadek pH środowiska szczególnie w przypadku kontaktu z wodą.

Obecnie w myśl Gospodarki Obiegu Zamkniętego kładzie się duży nacisk na zrównoważone zagospodarowanie żużli opierające się na [19]:

- opracowywaniu procesów przetwarzania pozwalających na efektywniejszy odzysk cennych składników lub neutralizację szkodliwych substancji,
- poszukiwaniu nowych zastosowań jako kruszyw czy też dodatków technologicznych w różnych gałęziach przemysłu,
- bezpiecznym składowaniu neutralnym dla środowiska, w przypadkach żużli których przerób nie jest możliwy lub też jest nieuzasadniony ekonomicznie.

1.2 Właściwości fizykochemiczne żużli metalurgicznych

Żużle metalurgiczne powstają w wyniku reakcji topników (np. SiO_2 , CaO , Na_2CO_3) ze składnikami obecnymi w koncentratkach metali oraz z popiołami powstającymi po zużyciu reduktorów (najczęściej koksu). Żużle mogą znacząco różnić się ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Z punktu ich punktu widzenia jednym z najistotniejszych parametrów jest lepkość. Parametr ten wraz ze swoim wzrostem wpływa negatywnie na

koagulację i sedymentację fazy metalicznej w żużlu, a ponieważ jest ściśle zależny od temperatury to stanowi jeden z czynników determinujących jej wartość w danym procesie pirometalurgicznym. Typowe żużle charakteryzują się lepkością od 50 mPa*s do 10^4 mPa*s w stanie ciekłym, znacząco przewyższającą lepkość np. ciekłej miedzi (3 mPa*s) czy też kamienia miedziowego (5 mPa*s). Pod względem składu chemicznego żużle stanowią złożony i skomplikowany układ tlenków, są też cieczami jonowymi. Zgodnie praktyką metalurgiczną dzielone są na kwaśne, zasadowe oraz neutralne. Odczyn żużla zależy od stosunku zawartości krzemionki oraz innych tlenków o właściwościach kwaśnych jak np. P_2O_5 czy też B_2O_3 do zawartości zasadowych tlenków metali takich jak Fe^{2+} , Ca^{2+} czy też np. Mg^{2+} . Jednym ze wskaźników określających odczyn żużla jest tzw. stosunek zasadowości określany zależnością (1) [20].

$$B = \frac{N_{MeO}^{-3} * N_{(Al_2O_3 + P_2O_5)}}{2 * N_{SiO_2}} \quad (1)$$

gdzie:

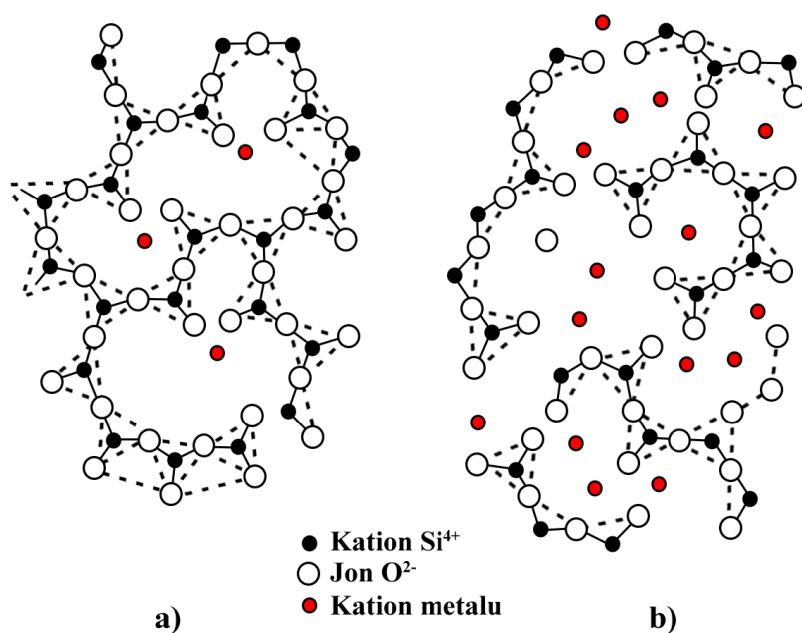
B – stosunek zasadowości,

N – liczba moli tlenków metalu MeO , mol

Przyjmuje się, że jeśli dla danego żużla spełniony jest warunek $B > 1$ to uznaje się go za zasadowy, jeżeli z kolei $B < 1$, żużel jest kwaśny. Odczyn żużla stanowi ważną właściwość chemiczną ponieważ determinuje wybór odpowiedniego wyłożenia ogniotrwałego reaktora, w którym powstaje bądź jest przetwarzany [20].

Bazowym składnikiem żużli jest krzemionka. W stanie stałym komórka elementarna tego tlenku zbudowana jest z jednego atomu Si oraz czterech atomów O, które również są ze sobą połączone. W efekcie powstaje struktura składająca się z wielu połączonych ze sobą komórek elementarnych krzemionki. Takie łańcuchy krzemianowe są bardzo duże. Pozostałe składniki żużla, a w szczególności tlenki metali powodują modyfikację takiej struktury polegającą na rozrywaniu wiązań i tym samym zmniejszaniu się wielkości cząstek tworzących ciecz. Strukturę żużli przed i po modyfikacji przedstawiono schematycznie na Rys. 2. Omawiany proces modyfikacji struktury żużla w znaczącym stopniu wpływa na jego właściwości fizykochemiczne,

w szczególności na jego lepkość. Przyjmuje się, że im większa jest ilość tlenków metali w żużlu tym niższa jest jego lepkość [20].

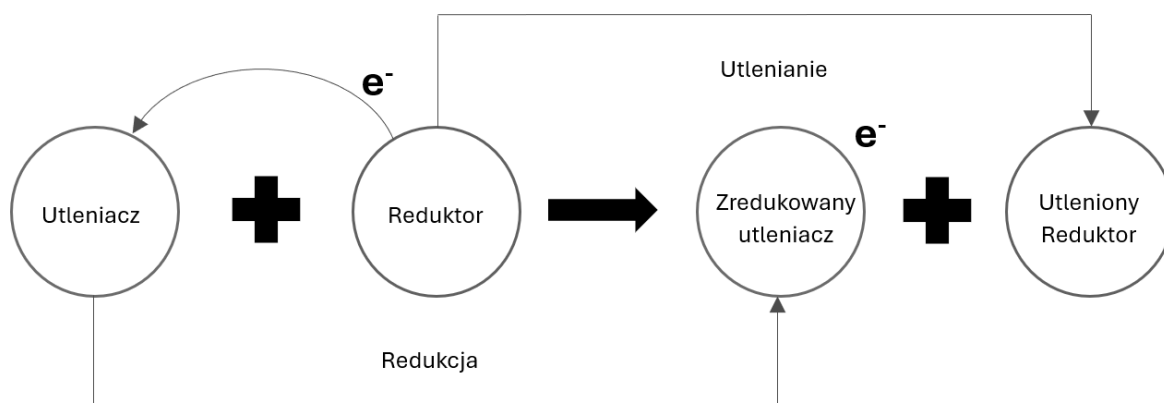


Rys. 2. Schemat struktury żużli a) bez uwzględnienia procesu modyfikacji; b) z uwzględnieniem modyfikacji kationami metali [21]

Żużle w stosunku do ciekłych stopów czy też kamienia cechują się niższą gęstością. W konsekwencji stanowią wierzchnią część całej kąpieli znajdującej się w danym agregacie topielnym. Tym samym pełnią z jednej strony rolę izolacji cieplnej kąpieli metalicznej a z drugiej zapobiegają np. procesowi utleniania tej kąpieli [20].

2. Termodynamiczne podstawy procesu redukcji tlenków metali

Redukcja stanowi proces chemiczny, podczas którego atom bądź też grupa atomów przechodzi z wyższego stopnia utlenienia na niższy (oddaje elektrony). Jednocześnie wraz z redukcją zawsze musi następować utlenianie, czyli proces analogiczny względem redukcji (atomy bądź ich grupy przechodzą z niższego stopnia utlenienia na wyższy czyli przyjmuje elektron). Całościowo takie reakcje chemiczne określa się mianem reakcji redoks. Schematycznie reakcja redoks przedstawiona została na Rys. 3 [22].



Rys. 3. Schemat reakcji redoks (utlenianie i redukcja)

W procesach pirometalurgicznych na drodze redukcji najczęściej otrzymuje się metale, z ich tlenków zawartych w surowcach metalonośnych w tym żuźlach. Obecnie najczęściej rolę reduktora w procesach hutniczych pełni węgiel, którego nośnikiem jest zazwyczaj koks hutniczy. Pewną rolę w niektórych procesach odgrywa również redukcja metalotermiczna (np. aluminotermiczne i silikotermiczne otrzymywanie magnezu). Coraz częściej podejmowany jest temat możliwości wykorzystania w procesach metalurgicznych innych reduktorów, głównie wodoru. Istotną rolę w poszukiwaniu alternatywnych reduktorów do zastosowań w metalurgii mogą również odegrać inne materiały będące nośnikami węgla np. tworzywa sztuczne czy też biomasa [20,23,24].

Redukcja tlenków metali zależy w dużej mierze od ich właściwości fizykochemicznych. Kolejność ich redukcji uzależniona jest od Entalpii Swobodnej Gibbsa (ΔG°) tworzenia tlenków metali. ΔG° stanowi fundamentalny potencjał termodynamiczny określający spontaniczność danej reakcji chemicznej w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Jeżeli ΔG° przyjmuje wartości $= 0$ wówczas układ pozostaje w stanie równowagi. Gdy ΔG° przyjmuje wartości dodatnie ($\Delta G^\circ > 0$) wówczas reakcja nie jest spontaniczna i nie będzie zachodzić w kierunku powstawania produktów, a w kierunku przeciwnym, jeżeli z kolei ΔG° przyjmuje wartości ujemne ($\Delta G^\circ < 0$) jest spontaniczna i zachodzić będzie w kierunku powstawania produktów [23,24]. Entalpię swobodną Gibbsa (ΔG°) oblicza się ze wzoru [25]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

gdzie:

ΔG – Entalpia Swobodna Gibbsa, *KJ*

ΔH – Standardowa Entalpia Tworzenia, *kJ/mol*

T – Temperatura, *K*

ΔS – Entropia, *kJ/mol * K*

Dla przykładu rozważyć można reakcję (3) zachodzącą w temperaturze 1200 K:



w której Standardowa Entalpia reakcji (3) oraz Entropia wynoszą odpowiednio [26]:

$$\Delta H = 370 \text{ kJ/mol}$$

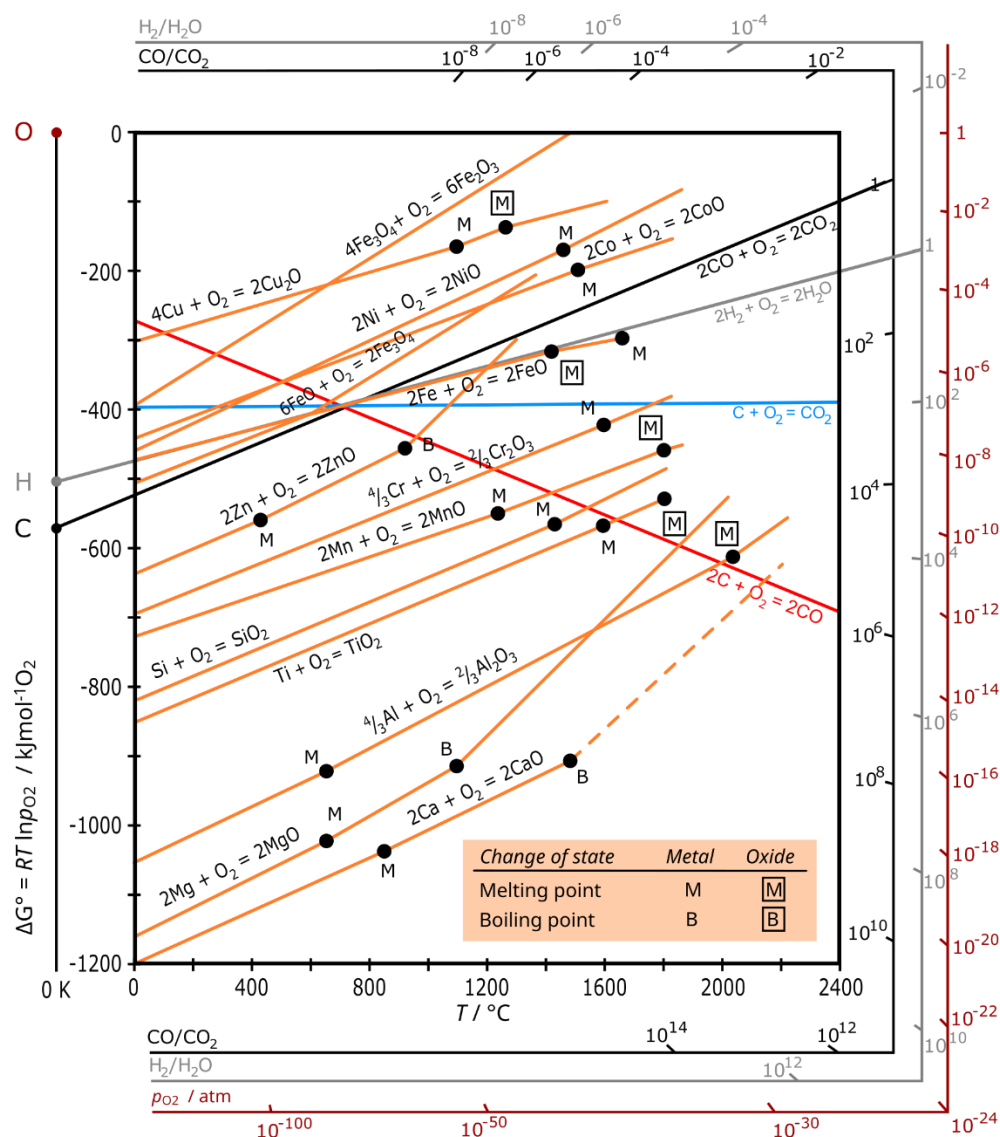
$$\Delta S = 0,31 \text{ kJ/mol} * K$$

W związku z czym zgodnie z równaniem (2) można obliczyć wartość Entalpii Swobodnej Gibbsa:

$$\Delta G = 370 \text{ kJ/mol} - (1200 \text{ K} * 0,31 \text{ kJ/mol} * K) = - 2 \text{ kJ}$$

W przedłożonych warunkach ΔG przyjmuje wartość < 0 w związku z czym reakcja redukcji ZnO za pomocą C jest termodynamicznie możliwa i zachodzić będzie spontanicznie czyli równowaga tej reakcji przesunięta jest ku produktom (Zn i CO).

Informację o Entalpii Swobodnej Gibbsa (ΔG°) tworzenia tlenków metali znaleźć można w diagramie Elinghama-Richardsona zamieszczonym na Rys. 4.



Rys. 4. Diagram Elinghama-Richardsona – zależność zmiany Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji tworzenia tlenków od temperatury [27]

Powyższe zależności są jednak właściwe dla roztworów idealnych. Żuźle metalurgiczne stanowią z kolei roztwory rzeczywiste. Kolejność redukcji tlenków metali w takich roztworach nie jest determinowana jedynie przez wartość ΔG° , ale również przez aktywność (a_i) poszczególnych tlenków w żuźlach. Aktywność (a_i) jest miarą efektywnego stężenia i odnosi się do potencjału chemicznego danej substancji w roztworze rzeczywistym względem roztworu idealnego. Można ją wyrazić za pomocą wzoru [25]:

$$a_i = \gamma_i * x_i \quad (4)$$

gdzie:

a_i – aktywność składnika i

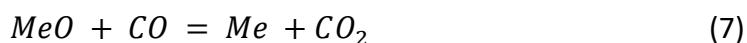
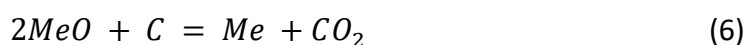
γ_i – współczynnik aktywności składnika i

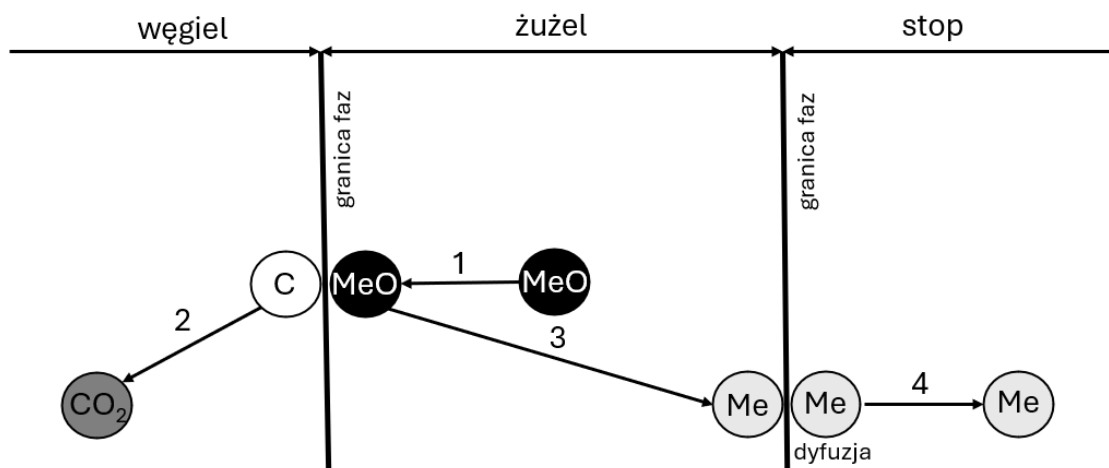
x_i – ułamek molowy składnika i

Szczególnie istotnym w powyższym równaniu jest współczynnik aktywności (γ_i), który informuje w jakim stopniu zachowanie danej substancji chemicznej odbiega od stanu idealnego. Przyjęto, że dla roztworów idealnych γ_i przyjmuje wartość = 1, czyli aktywność równa jest stężeniu (ułamkowi molowemu). Współczynnik aktywności danego tlenku w żuźlu zależy od wielu czynników, w szczególności takich jak skład chemiczny czy też odczyn żuźla. Określenie współczynników aktywności γ_i danych substancji w żużlach jest bardzo trudnym zadaniem. Podejmował się go między innymi Krupkowski opracowując modele empiryczno-termodynamiczne umożliwiające określenie γ_i dla złożonych wieloskładnikowych roztworów jakimi są żużle [28].

2.1 Redukcja tlenków metali z wykorzystaniem węgla

Redukcja tlenków metali typu MeO za pomocą węgla przebiegać może na dwa sposoby. Pierwszy z nich to redukcja bezpośrednia przebiegająca zgodnie z reakcjami (5) i (6). Drugi sposób stanowi redukcja pośrednia (7) [20,23–25].

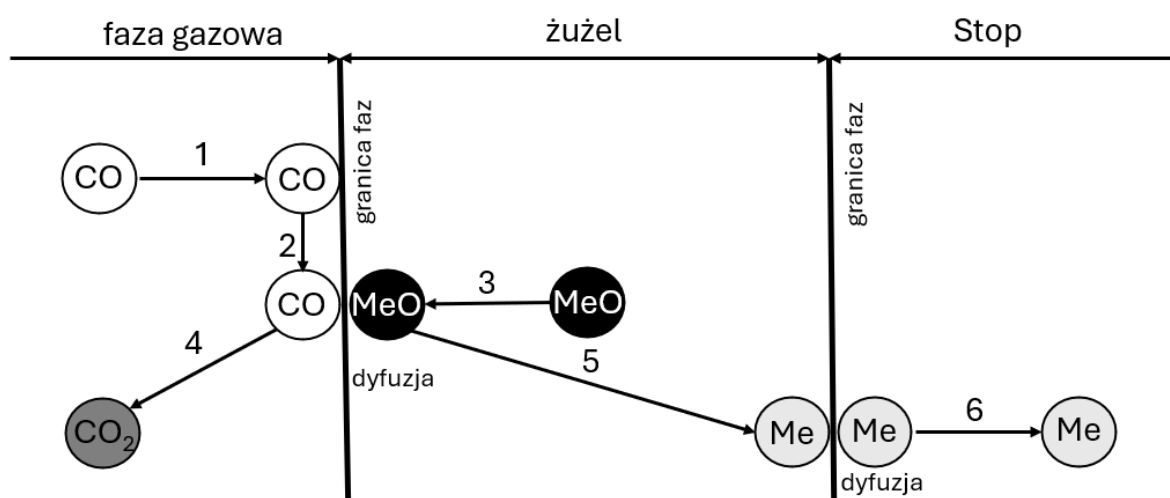




Rys. 5. Schemat redukcji bezpośredniej tlenku metalu [29]

Podczas redukcji bezpośredniej (Rys. 5) otrzymywany jest metal oraz gazowy CO lub CO_2 . Reakcje te mogą zachodzić z udziałem zarówno stałego jak i ciekłego tlenku metalu. Uzależnione jest to od temperatury redukcji danego tlenku. W pierwszym przypadku reakcja jest znacznie ograniczona, ponieważ zachodzić może wyłącznie na granicy dwóch faz stałych, tlenek metalu – reduktor. W przypadku drugim redukcja jest efektywniejsza gdyż przebiega na granicach fazy ciekłej tlenku metalu i stałego reduktora [20,23–25].

Najbardziej efektywny i jednocześnie dominujący sposób redukcji to redukcja pośrednia przebiegająca z udziałem gazowego reduktora w postaci CO (Rys. 6) [20,23,24].

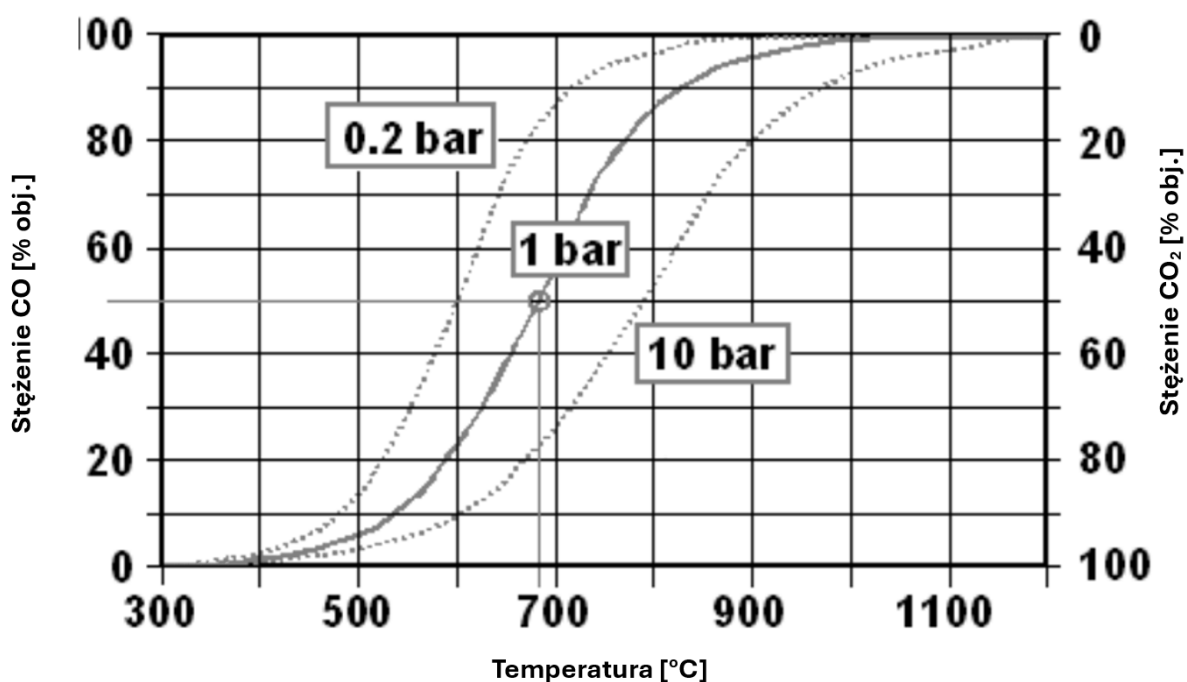


Rys. 6. Schemat redukcji pośredniej tlenku metalu [29]

Tlenek węgla II (CO) niezbędny do przebiegu redukcji pośredniej powstaje w wyniku reakcji Boudouarda (7):



Reakcja Boudouarda w temperaturze około 700°C osiąga przy ciśnieniu standardowym 10^{-5} Pa, stan równowagi. W temperaturze $< 700^\circ\text{C}$ biegnie w kierunku tworzenia C i CO_2 , z kolei $> 700^\circ\text{C}$ w kierunku tworzenia CO. W przypadku innych ciśnień równowaga zostaje przesunięta w kierunku wyższej temperatury ($> 10^{-5}$ Pa) lub też niższej ($< 10^{-5}$ Pa). Na Rys. 7 przedstawiono graficznie równowagowy skład fazy gazowej dla reakcji Boudouarda zachodzącej pod ciśnieniem równym 1, 0,2 oraz 10 bar [30,31].

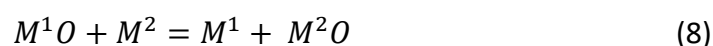


Rys. 7. Wykres zależności stężeń CO i CO_2 dla reakcji Boudouarda w zależności od temperatury [30].

2.2 Redukcja metalotermiczna

Metalotermia stanowi proces metalurgiczny, w którym tlenek lub też inny związek chemiczny metalu redukowany jest za pośrednictwem innych metali. Głównym warunkiem przebiegu takiej reakcji jest dobór odpowiedniego metalu – reduktora. Musi cechować się on niższą wartością ΔG° tworzenia tlenków aniżeli metal redukowany. Najczęściej takimi reduktorami są Al (aluminotermia), Si (silikotermia), Ca (kalcjotermia) niekiedy również Fe w postaci wiórów. Cała reakcja przebiega według schematu (8) [32,33].

Ogólnie w tym przypadku redukcję można opisać reakcją [32,33]:



gdzie:

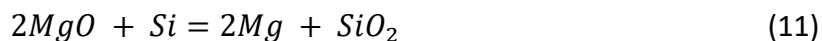
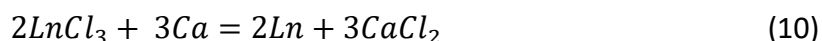
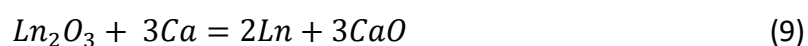
M^1O – tlenek metalu poddawany redukcji

M^2 – metal – reduktor

M^1 – wyredukowany metal

M^2O – tlenek metalu będącego reduktorem

Metodę metalotermiczną stosuje się głównie w procesach metalurgii proszków oraz do produkcji niektórych metali ziem rzadkich (np. lantanu) z ich tlenków czy też chlorków. Metoda ta jest też stosowana do produkcji magnezu, gdzie reduktorem jest Si [24,33].



2.3 Redukcja z wykorzystaniem wodoru

Redukcja za pośrednictwem wodoru w skali przemysłowej jest obecnie stosowana do wytwarzania metali wysokotopliwych jak np. Mo czy też W. Wynika to z faktu, że redukcja tych tlenków metali wodorem może zachodzić w znacznie niższych temperaturach aniżeli w przypadku stosowania koksu. Najczęściej wykorzystuje się ją do produkcji proszków, ponieważ pozwala na otrzymanie metali o wysokiej czystości, przy założeniu że tlenek metalu

jest odpowiednio wysokiej czystości [34]. Reakcje redukcji wodorem można opisać ogólnie zależnością:



gdzie:

MO – tlenek metalu redukowanego

M – wyredukowany metal

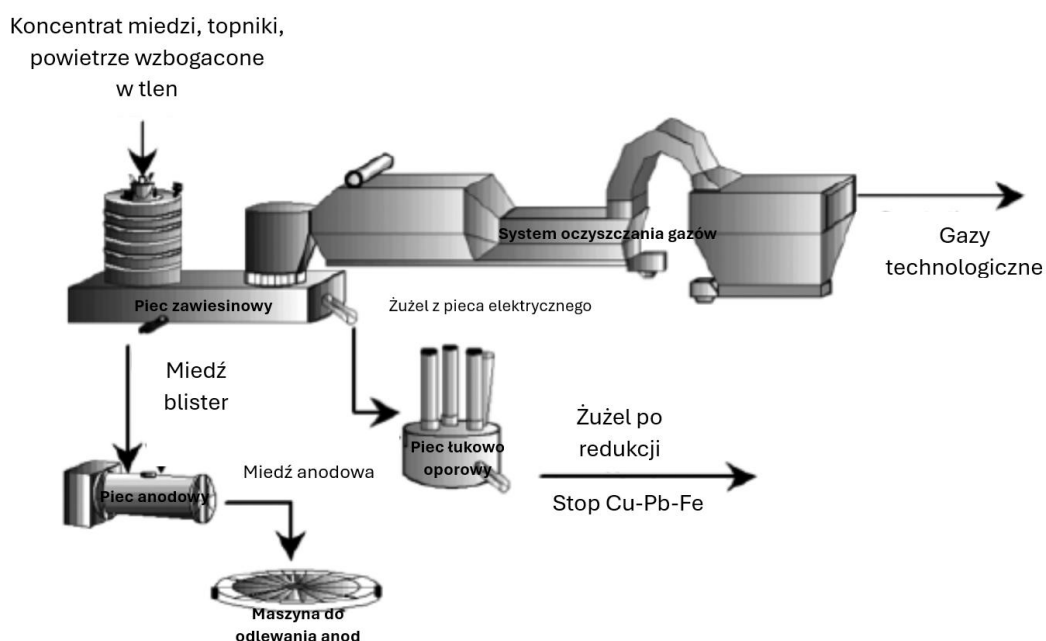
Podczas redukcji tlenków za pośrednictwem wodoru istotną kwestią jest fakt, że nie jest możliwe pełne wykorzystanie reduktora ze względu na ustalanie się w pewnym momencie procesu równowagi między produktami, a substratami. Im niższa jest wartość stałej równowagi tym niższe będzie wykorzystanie wodoru do procesu [24].

Należy nadmienić, że w ostatnich latach prowadzone są w szerokim zakresie badania nad wykorzystaniem wodoru w wielu procesach metalurgicznych. Szczególnie dotyczy to procesu wielkopiecowego. Także w przypadku metalurgii metali nieżelaznych realizuje się tego typu przedsięwzięcia jednakże, ich poziom zaawansowania jest znacząco niższy [35–39].

O ile w wyniku redukcji związków metali wodorem nie powstaje CO₂ o tyle obecnie około 96% jego światowej produkcji opiera się na paliwach kopalnych. Wodór jest produkowany na drodze reformingu parowego gazu ziemnego w związku z czym trudno postrzegać go jako ekologiczne i niskoemisyjne źródło energii [40,41].

3. Proces redukcji żużła zawiesinowego w piecu elektrycznym

Jednym z realizowanych w Polsce przemysłowych procesów redukcyjnych jest redukcja żużła zawiesinowego w piecu elektrycznym łukowo-oporowym. Jest ona częścią jednostadialnej technologii Outocumpu, której ogólny schemat przedstawiono na Rys. 8. [42].



Rys. 8. Ogólny schemat jednostadialnego procesu produkcji miedzi Outocumpu [42]

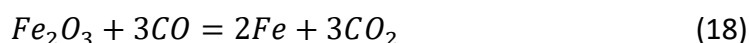
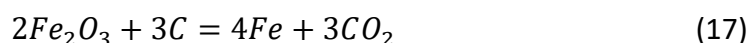
Podczas przetopu koncentratów siarczkowych miedzi powstaje główny produkt procesu w postaci miedzi blister oraz żużel zawiesinowy. Żużel w przypadku przedłożonej technologii cechuje się wysoką zawartością Cu (10-15% mas.), dlatego niezbędne jest jego dalsze przetwarzanie celem obniżenia zawartości Cu [20], [43].

Odzysk metali z żużła zawiesinowego realizowany jest w łukowo-oporowym piecu elektrycznym. Na początku procesu reaktor zasypuje się koksem oraz kamieniem wapiennym, kolejno napełnia ciekłym żużlem. Podczas tej operacji następuje redukcja znaczącej ilości miedzi zawartej w żużlu (około 80%). Wysoka efektywność redukcji podczas trwania tego etapu jest związana z przejściem ciekłego żużła przez warstwę zasypianego na początku procesu koksu oraz kamienia wapiennego. W kolejnym etapie, 20 – 30 cm warstwa koksu utrzymuje się na powierzchni żużła, a redukcja tlenków metali trwa nadal, jest jednak już znacznie mniej

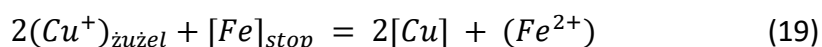
efektywna. Ostatni etap procesu opiera się na spuszczeniu ciekłego żużla o zawartości około 0,5% mas. Cu oraz stopu Cu-Pb-Fe z pieca [42,44,45].

Koks w trakcie procesu z jednej strony bierze udział w reakcji tworzenia CO₂, a z drugiej strony w wyniku przebiegu reakcji Boudouarda umożliwia powstanie CO, stanowiącego podstawowy reduktor tlenków metali zawartych w żużlu [42,44,45].

W reakcji redukcji bierze udział również węgiel pierwiastkowy (redukcja bezpośrednia), ale jego znaczenie jest znacznie mniejsze. Dane literaturowe wskazują, że miedź zawarta w żużlach najczęściej występuje w postaci tlenku miedzi (I), kationów miedzi (Cu⁺) oraz drobnych wtrąceń metalicznych. Forma miedzi w żużlu jest w dużym stopniu zależna od potencjału tlenowego, który zależy od składu chemicznego żużla i jego struktury. Oprócz miedzi żużel zawieszinowy zawiera około 4% mas. Pb oraz około 7% mas. Fe w związku z czym w warunkach procesowych metale te również będą mogły być odzyskane. Przebieg redukcji głównych tlenków metali (Cu₂O, PbO i Fe₂O₃) za pośrednictwem zarówno stałego C (redukcja bezpośrednia) oraz gazowego CO (redukcja pośrednia) przedstawiono poniżej [44]:



Według Kucharskiego oprócz redukcji tlenków metali za pośrednictwem C i CO w piecu elektrycznym dochodzi jeszcze do redukcji za pomocą Fe, które wcześniej zostało zredukowane przez C i CO. Zgodnie z przedłożoną teorią Fe zawarte w kroplach opadającego na dno pieca w stopie Cu-Pb-Fe reaguje z Cu₂O. Ze względu na jonową budowę żużli reakcję tę zapisać można w następujący sposób [20]:



Głównym produktem całego procesu jest stop metali w postaci sferoidalnych kropeł zawieszonych w ciekłym żużlu. Ze względu na wyższy ciężar właściwy faza metaliczna oddziela się od żużla i gromadzi na dnie reaktora. Gdy wtrącenia metalu są bardzo małe, unoszą się na powierzchni ciekłego żużla, co jest niekorzystnym efektem, który utrudnia ich oddzielenie. Szybkości opadania kropeł fazy metalicznej w żużlu określić można posługując się prawem Stokesa [20]:

$$v = \frac{2}{9} g * \left(\frac{\rho_{kropki} - \rho_{żużla}}{\eta_{żużel}} \right) * r^2 \quad (20)$$

gdzie:

V – szybkość opadania kropeł, m/s

g – przyspieszenie ziemskie m/s²

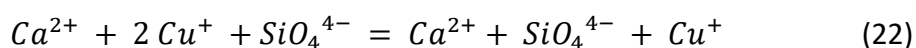
ρ_{kropki} – gęstość krople opadającej w żużlu kg/m³

$\rho_{żużla}$ – gęstość żużla kg/m³

$\eta_{żużel}$ – lepkość żużla kg/m * s

r – promień opadających cząstek, m

Metodą stosowaną w celu intensyfikacji opadania kropeł jest mieszanie topu, co zapewnia koagulację cząstek i lepsze osadzanie się krople metalu. W warunkach przemysłowych osiąga się to m.in. poprzez dodatek węglanu wapnia (CaCO₃) do procesu odmiedziowania. Węglan wapnia w warunkach prowadzonego procesu ulega dysocjacji, w efekcie której wytwarza się gazowy CO₂ (21) powodujący mieszanie kąpieli oraz stanowiący jednocześnie substrat do wytworzenia czynnika redukującego w postaci CO, a dodatkowo część kationów Cu²⁺ obecnych w fazie żużlowej zostaje zastąpiona kationami Ca²⁺ (22) [44,45].



Wielkość strat miedzi w tym procesie zależy od wielu czynników. Najważniejsze kwestie to temperatura i właściwości fizykochemiczne żużla (jego lepkość i napięcie powierzchniowe, skład chemiczny) [16].

4. Charakterystyka biomasy jako surowca odnawialnego

Biomasa klasyfikowana jest jako surowiec odnawialny, czyli taki, którego wykorzystywanie opiera się na możliwości jego regeneracji „odnowienia” w stosunkowo krótkim czasie. Dlatego też biomasa postrzegana jest jako neutralne źródło CO₂. Wynika to z cyklu obiegu węgla w przyrodzie funkcjonującego podczas jej wykorzystywania [46,47]

Obieg ten obejmuje [48]:

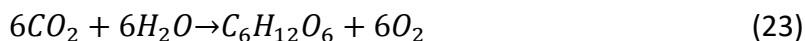
1. Fotosyntezę roślin: na drodze tego procesu rośliny stanowiące źródło biomasy podczas rozwoju i wzrostu absorbują dwutlenek węgla z atmosfery. Przy wykorzystaniu energii słonecznej oraz wody przekształcają go na materię organiczną stanowiącą swoisty magazyn CO₂ w biomasie.
2. Spalanie lub inne procesy konwersji i zużycia biomasy: podczas tego etapu z biomasy pobierana jest energia cieplna. Uwolniony zostaje również zmagazynowany CO₂ do atmosfery.
3. Fotosyntezę nowych roślin: nowe rośliny (np. uprawy w kolejnym sezonie wegetacyjnym) przeprowadzają fotosyntezę pobierając CO₂ z atmosfery. Ilość pobranego CO₂ w idealnym przypadku będzie tożsama z tą wyemitowaną podczas przetwarzania biomasy w etapie 2.

Aby powyższy cykl mógł w pełni zaistnieć niezbędne jest jednak stosowanie zasad zrównoważonego gospodarowania biomasą, które opiera się między innymi na [49,50]:

- zasadzie kaskadowości wykorzystania, która dotyczy w szczególności biomasy pochodzenia drzewnego i stanowi, że w pierwszej kolejności powinna być ona zagospodarowana w inny sposób niż poprzez recykling energetyczny,
- optymalizacji tempa wykorzystywania, które nie może być większe niż tempo odnawiania biomasy w przyjętej jednostce czasu.

4.1 Powstawanie i klasyfikacja biomasy

Biomasa powstaje dzięki procesowi fotosyntezy, który w sposób uproszczony może być zapisany zgodnie z reakcją chemiczną:



Podczas fotosyntezy powstaje tlen oraz glukoza, która stanowi składową bardziej skomplikowanych związków organicznych jak np. wielocukry, a także białka czy też tłuszcze. Te pierwsze to główne składniki budujące organizm fotosyntezujący, czyli samą biomasę [51].

Podstawowymi organicznymi związkami chemicznymi biomasy są węglowodany w postaci głównie skrobi (składającej się w 20% z amylozy oraz w 80% z amylopektyny), ligniny (biopolimeru zbudowanego z nienasyconych alkoholi i fenoli), celulozy (biopolimeru zbudowanego z cząstek glukozy) czy też hemicelulozy (biopolimer zbudowany z różnych rodzajów cukrów). Z punktu widzenia energetycznego (wytworzenia ciepła) najistotniejsze w biomacie są lignina, celuloza oraz hemiceluloza [52].

Jednoznaczne i ściśle zdefiniowanie biomasy nie jest możliwe. Nieco inaczej jest ona opisywana w pracach naukowych, a inaczej w aktach prawnych. Przyjąć jednak można, że są to ulegające degradacji biologicznej produkty, półprodukty czy też odpady o pochodzeniu biologicznym [53].

Zasadniczo biomasę sklasyfikować można ze względu na pochodzenie, stan skupienia czy też stopień przetworzenia. Można założyć, że biomasa pochodzi głównie z rolnictwa, leśnictwa oraz przemysłu drzewnego. Należy jednak pamiętać także o innych dodatkowych źródłach biomasy takich jak rybołówstwo, produkcja zwierzęca, a także infrastruktura komunalna (np. osady powstałe podczas oczyszczania ścieków). Biorąc pod uwagę stan skupienia to biomasa występuje głównie pod postacią stałą jednak może również stanowić olej czy też biogaz powstający np. podczas jej kompostowania czy też innej formy jej degradacji. Istotnym kryterium podziału jest również stopień jej przetworzenia. Wyróżnia się biomasę nie przetworzoną czyli surową poddaną np. jedynie peletyzacji czy też brykietowaniu (formy aglomeracji) oraz przetworzoną np. na drodze pirolizy (biowęgiel, olej pirolityczny, gaz

pirolityczny) czy też fermentacji (biogaz, bioetanol). [52,54]. Na Rys. 9. przedstawiono kilka przykładowych rodzajów biomasy.



Rys. 9. Różne rodzaje biomasy a) pellet z łusek słonecznika, b) makuch rzepakowy (odpad z produkcji oleju rzepakowego), c) pellet z odpadów tartacznych, d) karbonizat po pirolizie łupin orzecha włoskiego

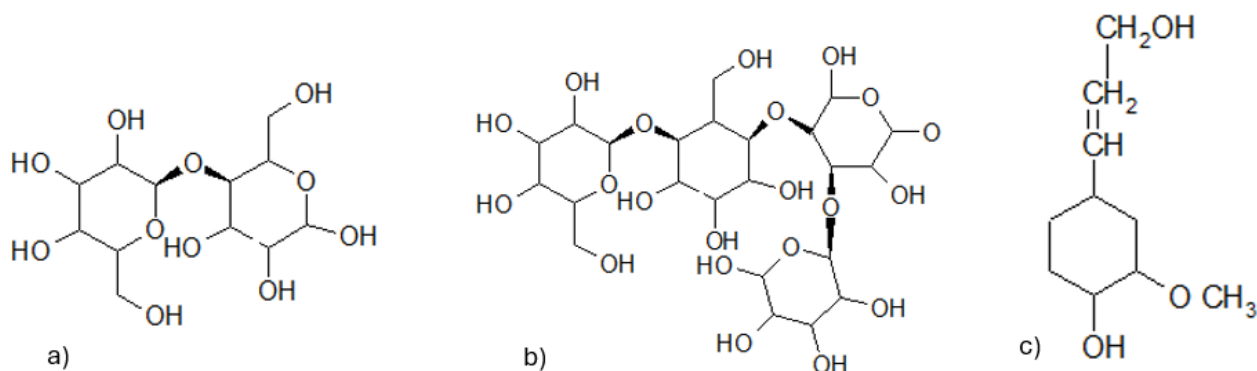
W ujęciu energetycznym biomasę dzieli się najczęściej na pięć grup tj. biomasę zieloną i rolniczą (np. słoma, trawa, włókna, łuski, wysłodki, pestki itp.), biomasę wodną (algi, zielenice, okrzemki, wodorosty), odpady z biomasy pochodzenia zwierzęcego (kości, ściółka drobiowa, mączka kostna, oborniki), zanieczyszczoną biomasę oraz biomasę przemysłową (odpady komunalne, osady ściekowe, odpady z płyt meblowych, drewno z rozbiórki, szlamy papiernicze) [55,56].

4.2 Podstawowe właściwości fizykochemiczne biomasy

Biomasa stanowiąca zróżnicowany materiał organiczny, charakteryzuje się dużymi różnicami podstawowych właściwości fizykochemicznych. Część z tych właściwości odgrywa istotną rolę w badaniach możliwości wykorzystywania biomasy w różnych obszarach.

Do podstawowych parametrów i właściwości fizykochemicznych biomasy należą [52]:

- Skład chemiczny – podstawowymi składnikami biomasy w ujęciu pierwiastkowym są węgiel, tlen oraz siarka. Biorąc pod uwagę zawartość poszczególnych związków chemicznych, biomasa składa się głównie z celulozy (40 - 60% suchej masy), hemicelulozy (20- 40% suchej masy) oraz ligniny (10 - 25% suchej masy). Wzory strukturalne cząstek tych związków przedstawiono na Rys. 10.



Rys. 10. Wzory strukturalne fragmentów cząstek a) celulozy, b) hemicelulozy oraz c) ligniny [57].

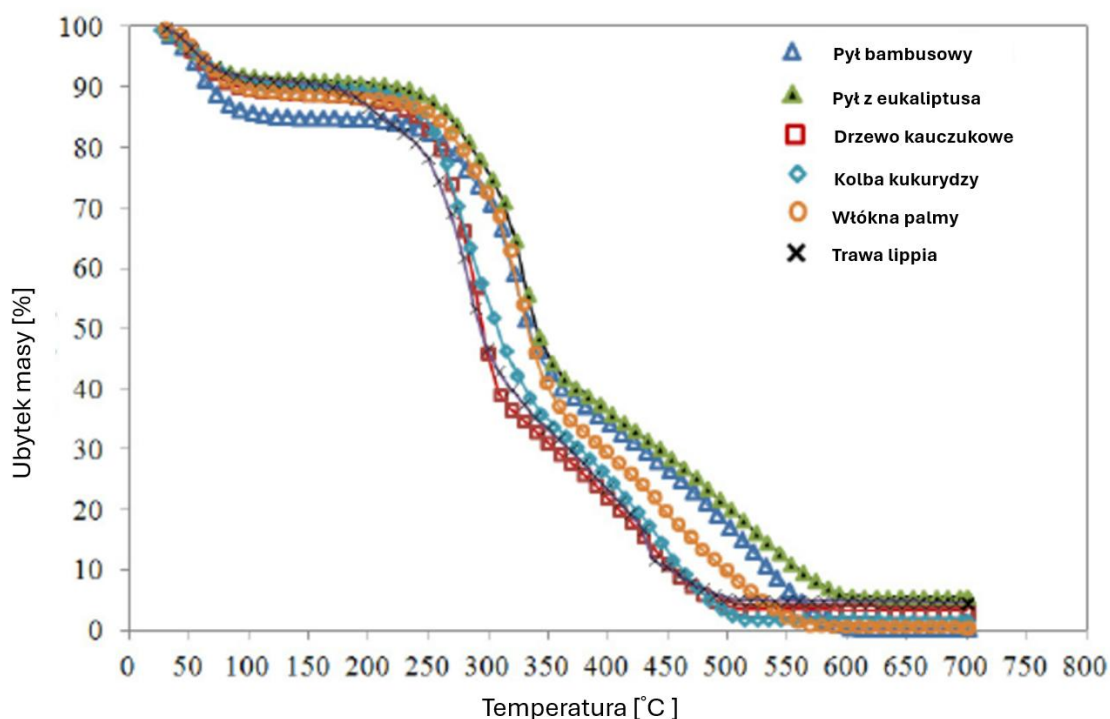
- Zawartość substancji nieorganicznych (popioł) - pozostałość po spaleniu biomasy, składa się głównie z tlenków metali i soli mineralnych. Zawartość popiołu jest zróżnicowana i zależy od rodzaju biomasy (np. drewno ma zwykle poniżej 1%, a słoma do kilku procent).
- Zawartość wilgoci – surowa biomasa cechuje się zazwyczaj wysoką zawartością wody sięgającą od około 50% do nawet 90%. Wilgoć obniża gęstość energetyczną biomasy, wpływa również negatywnie na koszty transportu i magazynowania.
- Gęstość – należy ją rozpatrywać jako gęstość właściwą, nasypową i tzw. utręśioną.
 - Gęstość właściwa odpowiadająca gęstości samej substancji.
 - Gęstość nasypowa odpowiadająca masie biomasy na jednostkę objętości w stanie luźnym,
 - Gęstość utręśiona podobnie jak w przypadku gęstości nasypowej, ale po zgrubnym mechanicznym zagęszczeniu.

Co do zasady najwyższe wartości przyjmuje gęstość właściwa, kolejno utręśiona, najniższa natomiast jest gęstość nasypowa. Gęstość nasypowa biomasy jest niska, szczególnie w odniesieniu do innych źródeł energii (np. węgla).

- Ciepło spalania - to jedna z najważniejszych właściwości fizycznych biomasy, określająca całkowitą ilość ciepła uwolnionej podczas całkowitego spalania jednostki masy paliwa. W przypadku biomasy jest ona zróżnicowana i zazwyczaj mieści się w przedziale 15 do 25 MJ/kg. Im wartość ta jest wyższa tym bardziej celowe jest rozpatrywanie danego rodzaju biomasy w kontekście zastosowania energetycznego.

Istotnymi parametrami biomasy są także temperatura zapłonu czy też samozapłonu. Mają one wpływ na bezpieczeństwo transportu czy też magazynowania biomasy.

- Udział części lotnych – biomasa zawiera w sobie znaczące ilości części lotnych. Oznacza to, że podczas jej rozkładu termicznego uwalniają się głównie składniki gazowe. Dostępne w literaturze dane wskazują, że hemiceluloza, celuloza i lignina rozkładają się w różnych zakresach temperatur; generalnie, hemiceluloza rozkłada się w niższym zakresie temperatur (220 - 315°C) niż celuloza (300 - 400°C), podczas gdy lignina rozkłada się w szerokim zakresie temperatur (150 - 900°C) [58–60]. Na Rys. 11. przedstawiono przykładowo krzywe TG uzyskane dla wybranych rodzajów biomasy.



Rys. 11. Krzywe TG uzyskane dla procesu rozkładu termicznego wybranych rodzajów biomasy [48].

- Rozmiar cząstek i ich kształt – te dwa parametry mają wpływ na właściwości przepływowe, mieszanie, szybkość reakcji biomasy podczas procesów termochemicznych oraz wymagania co do urządzeń niezbędnych do jej przetwarzania. Biomasa występuje w różnych formach, takich jak zrębki, wióry, trociny, pellet, brykiety, słoma pocięta, ziarna itp.

- Właściwości mechaniczne – należą do nich między innymi wytrzymałość mechaniczna, twardość czy też ścieralność. Parametry te są istotne z punktu widzenia procesów mechanicznego przetwarzania jak np. rozdrabnianie czy mielenie.

W Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania. przedstawiono przykładowo wartości wybranych parametrów fizykochemicznych dla kilku rodzajów biomasy pochodzenia rolniczego.

Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów biomasy [61]

Rodzaj biomasy	Zawartość C w stanie suchym % mas	Wilgotność w stanie roboczym % mas	Popiół % mas	Wartość opałowa w stanie roboczym, MJ/kg
Wierzba energetyczna	49 - 54	5 – 53	0,3 – 11	7 – 19
Słoma rzepakowa	46 - 50	10 – 17	4 – 10	4 – 10
Wysłodki buraczane	45	10 - 12	4 – 10	4 – 10
Łuski słonecznika	51 - 54	6 - 41	3 – 11	3 – 11
Łupiny kokosa	53 - 54	9 – 20	1 – 3	1 – 3
Wytłoki z oliwek	49 - 52	5 - 54	3– 12	1– 12

4.3 Zasoby i potencjał biomasy jako surowca w ujęciu krajowym, europejskim i globalnym

Rynek biomasy można rzetelnie opisać i ocenić w kontekście energetycznym. Wykorzystanie tego surowca w innych sektorach, w tym szczególnie w hutnictwie, jest w chwili obecnej znikome [62,63].

Biomasa w Polsce w większości pochodzi z dwóch głównych źródeł. Pierwszym jest produkcja rolna, drugim z kolei produkcja leśna. Szacuje się, że gospodarstwa rolne są w stanie rocznie produkować około 34 mln Mg biomasy w postaci tylko słomy różnego rodzaju (w tym zbożowa,

kukurydziana oraz z roślin oleistych). Z tej ilości jedynie 30% zużywane jest w hodowli zwierząt. W przypadku produkcji leśnej głównym surowcem biomasowym jest oczywiście drewno. Rocznie pozyskuje się go około 41 mln m³ z czego około 85% przeznacza się na cele przemysłowe, w tym 7 mln m³ na opał. Dodatkowo otrzymuje się około 14 mln m³ zrębków i pozostałości z drewna [62,64,65].

W Polsce pracują 32 instalacje, w których współpalana jest biomasa lub biogaz z paliwami kopalnymi. Łączna moc tych instalacji to około 1400 MW. Z kolei instalacji spalających tylko biomasę jest 55, a łączna ich moc wynosi około 1500 MW. Według danych GUS w 2022 roku udział biomasy (biomasa stała i biogaz) w produkcji energii elektrycznej w Polsce wyniósł ponad 19%. W latach wcześniejszych udziały te były nawet wyższe i wynosiły ponad 25% w 2021 i 30% w roku 2020. W odniesieniu do całości energii wyprodukowanej ze źródeł odnawialnych (energetyka, ciepłownictwo, transport) udział biomasy (biomasa stała, biogaz i biopaliwa ciekłe) wyniósł w 2022 roku ponad 75%, w latach wcześniejszych był wyższy w 2021 i 2020 wyniósł około 80% [64,66].

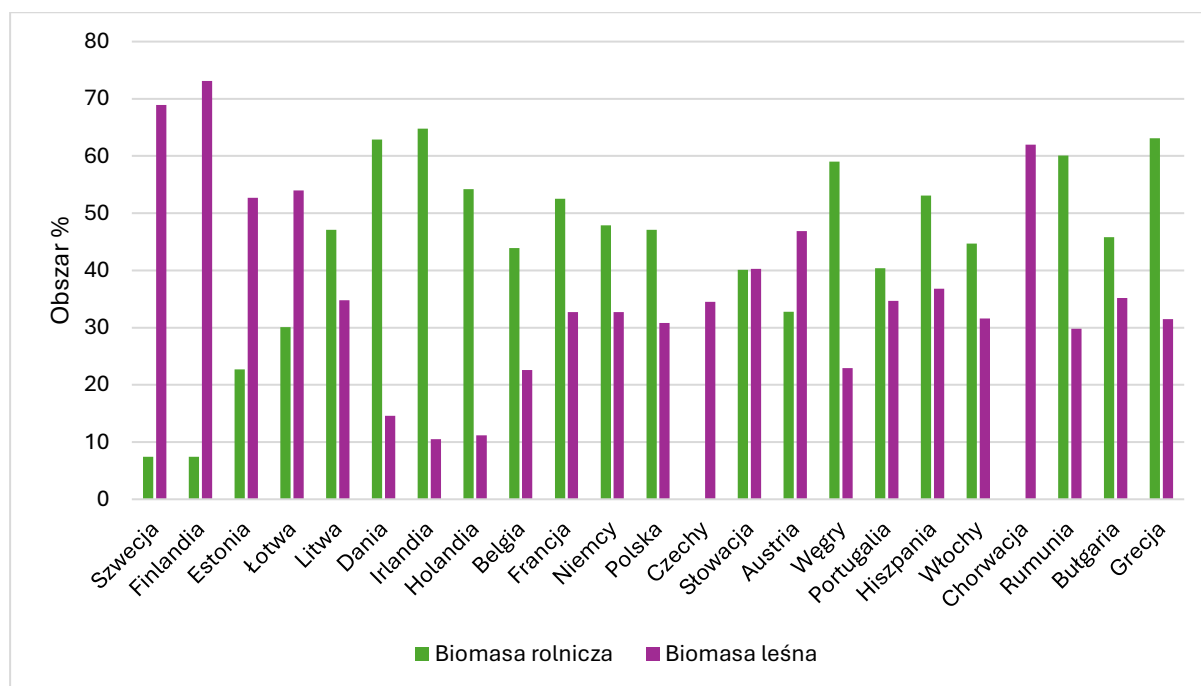
Całkowita roczna (2018 r) podaż biomasy w Unii Europejskiej (UE-27) wynosi około 1 miliarda Mg suchej masy, z czego niemal 90% pochodzi z produkcji własnej UE, a dodatkowe 180 milionów Mg generowane jest z odzysku odpadów i produktów ubocznych. Głównym źródłem biomasy jest rolnictwo, które odpowiada za blisko 70% dostaw, obejmując zbiory, pozostałości pożniwne oraz biomasę z wypasu. Lasy dostarczają około 27% biomasy pierwotnej. Pozostałe źródła to np. rybołówstwo czy też akwakultura [67].

W sektorze rolnym roczna produkcja biomasy w latach 2016-2020 szacowana była na 924 miliony Mg suchej masy, z czego 54% stanowiła produkcja gospodarcza (np. ziarno, owoce), a 46% to pozostałości. W produkcji gospodarczej dominują zboża (zwłaszcza pszenica i kukurydza) oraz rośliny zbierane na zielono, stanowiąc łącznie około 80%. Pozostałości pochodzą przede wszystkim ze zbóż (73,2%) i roślin oleistych (16,9%). Około 70% produkcji rolnej w UE koncentruje się w sześciu krajach: Francji, Niemczech, Włoszech, Polsce, Hiszpanii i Rumunii [67,68].

W roku 2020 produkcja leśna w UE charakteryzowała się całkowitymi zasobami biomasy drzewnej na poziomie 18,4 miliarda Mg suchej masy, przy średniej gęstości 117 Mg na hektar. Zasoby leśne w UE ciągle zwiększają się, tempo przyrostu jest zróżnicowane regionalnie,

najwyższe w Europie Środkowej, a najniższe w Skandynawii i basenie Morza Śródziemnego. [67].

Na Rys. 12. przedstawiono obszarowy potencjał biomasy dla wybranych krajów europejskich w ujęciu biomasy pochodzenia rolniczego oraz leśnego.

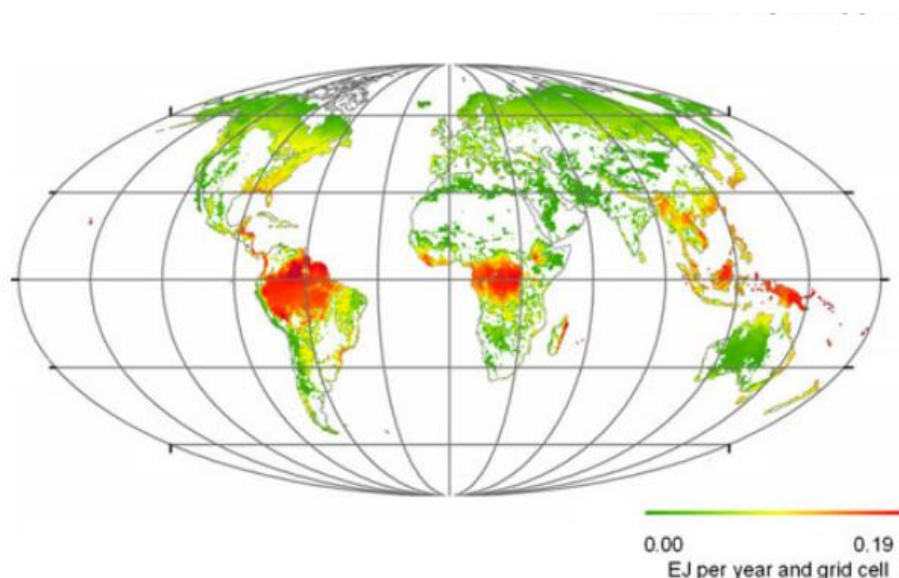


Rys. 12. Potencjał obszarowy biomasy w krajach UE w 2021r [69]

Zgodnie z badaniami oraz kierunkami wskazywanymi przez UE, biomasa stanie się jednym z podstawowych źródeł energii. Jest surowcem wygodnym z punktu widzenia technologii, w których jest już obecnie stosowana [70,71].

Zasoby oraz potencjał energetyczny biomasy na rynkach światowych jest trudny do oszacowania. Specjaliści zakładają, że całkowity roczny dopływ biomasy kształtuje się na poziomie 150 mld Mg. Wartość energetyczna takiej ilości biomasy odpowiada wartości, którą można uzyskać ze spalania 120 mld Mg węgla. Światowy zasób biomasy składa się w 99% z biomasy pochodzenia roślinnego. Zakłada się, że ok. 30% takiej biomasy nadaje się do użytku. Według dostępnych danych, już w 2008 roku ok. 47 mln Mg ogólnej ilości biomasy (ok. 52%) wykorzystywano na cele materiałowe. Natomiast ok. 43 mln Mg biomasy (ok. 48%)

wykorzystywano w celach energetycznych. Globalna produkcja leśna i rolnicza biomasy wynosiła ok. 13 mld Mg. Z tego 3% tej produkcji stosowano w celach energetycznych oraz 3% w celach materiałowych. Światowa produkcja biomasy leśnej w 2006 roku wynosi łącznie ponad 3510 mln m³. Ponad 50% z tych zasobów stanowiło drewno opałowe. Największymi zasobami leśnymi dysponują takie kraje jak Brazylia (101 000 Tg), Rosja (64 000 Tg) oraz USA (38 000 Tg) [72–74]. Podobnie jak na rynku krajowym oraz europejskim biomasa w największym stopniu wykorzystywana jest do celów energetycznych i ciepłowniczych. W krajach rozwijających się około 2/3 biomasy znajduje swoje zastosowanie jako paliwo do celów ciepłowniczych. Na Rys. 13. przedstawiono potencjał energetyczny biomasy (w EJ na rok) w ujęciu globalnym [72,75,76].



Rys. 13. Zakładany globalny potencjał biomasy (EJ/rok) [65]

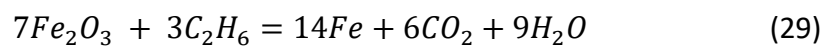
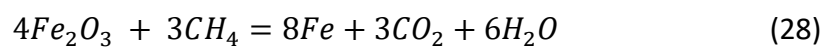
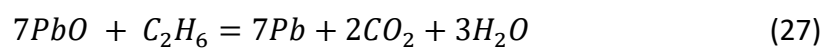
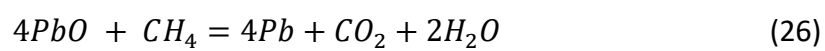
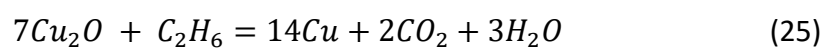
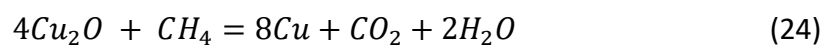
Potencjał ilościowy biomasy na rynku krajowym, europejskim oraz globalnym jest duży, choć precyzyjne jego określenie ze względu na bardzo dużą różnorodność tego surowca jest trudne. Według danych z 2020 roku biomasa zajęła czwarte miejsce w globalnej produkcji energii elektrycznej (685 TWh) jednocześnie również spośród wszystkich odnawialnych zasobów dostarczyła 96% ciepła [77].

5. Analiza termodynamiczna redukcji tlenkowych materiałów metalonośnych z wykorzystaniem biomasy

Obecnie biomasa nie jest stosowana w przemyśle hutniczym jako alternatywny reduktor. Jednakże w ostatnich latach prowadzone są badania ukierunkowane na ten obszar. Dotychczas najszersze i najbardziej rozwinięte prace badawcze prowadzono w zakresie aplikacji tego surowca w procesach stalowniczych. Rozważana była koncepcja jej bezpośredniego wykorzystania (zasyp) w procesie wielkopiecowym, podczas produkcji spieków stanowiących wsad do wielkiego pieca oraz do produkcji pelletów będących wsadem do pieca łukowego. Zastosowanie biomasy jako reduktora w zasypie w procesie wielkopiecowym, przede wszystkim ze względu na jej niskie własności wytrzymałościowe nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Natomiast wykorzystanie biomasy przetworzonej do postaci karbonizatu do spiekania rud żelaza (etap przygotowania wsadu) przyniosło satysfakcjonujące rezultaty. Wyniki tych badań wskazują, że zastąpienie pyłu koksowego biomasą w procesie jest wysoce obiecujące pod względem korzyści środowiskowych oraz ekonomicznych, pomimo niewielkiego negatywnego wpływu na wytrzymałość spieku [78].

Prowadzone są również badania, które prócz zastosowania biomasy w metalurgii żelaza odnoszą się do hutnictwa metali nieżelaznych. Badania te są obecnie na niskim poziomie gotowości technologicznej, jednakże ich autorzy wskazują na duży potencjał zastosowania biomasy (surowej jak i termicznie przetworzonej) w tej dziedzinie metalurgii [79–82].

Ze względu na znaczne zawartości w biomasie ligniny, celulozy oraz hemicelulozy zakłada się, że podczas redukcji tlenków metali stanowiących składniki żużla dochodzi do częściowej jej pirolizy w efekcie czego powstają takie gazy jak CO, CO₂ oraz węglowodory np. CH₄, C₂H₅ [83]. Analogicznie jak w przypadku redukcji koksem w procesie ważną rolę odgrywać będzie reakcja Buduarda. Redukcja bezpośrednia za pomocą C oraz pośrednia za pomocą CO zachodzić będzie identycznie jak w przypadku koksu. Prawdopodobnie jednak będą miały miejsce jeszcze reakcje redukcji za pośrednictwem wcześniej wymienionych węglowodorów (24-28). Tezę tę potwierdzają ujemne wartości ΔG° reakcji redukcji tlenków Cu, Pb i Fe dla temperatur, w których mógłby być prowadzony proces (Tab 2. i Rys. 14.).

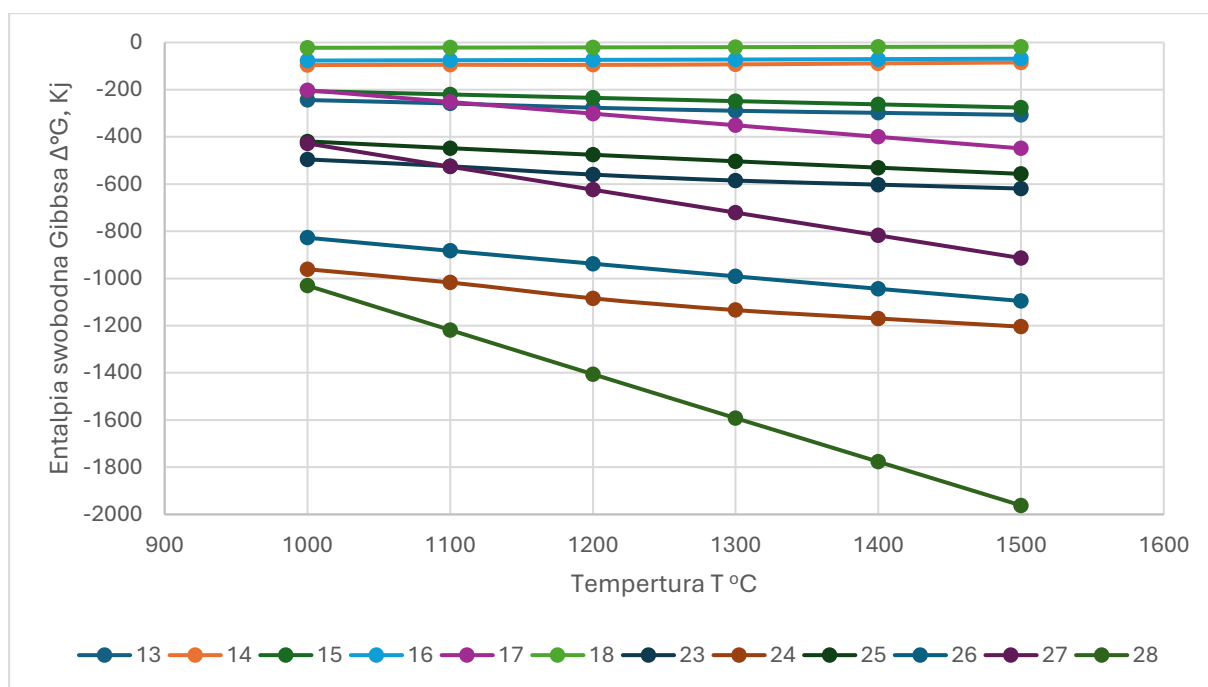


Tab. 2. Wyniki obliczeń Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji 13-18 dla temperatur 1000-1500°C [84].

Reakcja	Temperatura, °C	Energia swobodna Gibbsa ΔG^0 KJ
(13)	1000	-243,855
	1100	-258,579
	1200	-276,499
	1300	-289,408
	1400	-298,283
	1500	-306,924
(14)	1000	-95,75
	1100	-94,49
	1200	-94,872
	1300	-92,788
	1400	-88,725
	1500	-84,581
(15)	1000	-205,709
	1100	-220,265
	1200	-234,541
	1300	-248,554
	1400	-262,324
	1500	-275,864
(16)	1000	-76,567
	1100	-75,209
	1200	-73,753
	1300	-72,207
	1400	-70,579
	1500	-68,876
(17)	1000	-202,147
	1100	-252,018
	1200	-301,593
	1300	-350,911
	1400	-399,903
	1500	-449,021
(18)	1100	-22,539
	1200	-21,612
	1300	-20,663
	1400	-19,707
	1500	-18,702
	1100	-17,869

Tab. 3. Wyniki obliczeń Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji 23-28 dla temperatur 1000-1500°C [84].

(23)	1000	-495,549
	1100	-524,566
	1200	-559,931
	1300	-585,231
	1400	-602,419
	1500	-619,093
(24)	1000	-961,033
	1100	-1017,187
	1200	-1084,472
	1300	-1134,167
	1400	-1169,696
	1500	-1204,356
(25)	1000	-419,256
	1100	-447,938
	1200	-476,015
	1300	-503,524
	1400	-530,500
	1500	-556,973
(26)	1000	-827,519
	1100	-883,089
	1200	-937,619
	1300	-991,180
	1400	-1043,836
	1500	-1095,647
(27)	1000	-427,810
	1100	-526,258
	1200	-623,987
	1300	-721,067
	1400	-817,364
	1500	-913,780
(28)	1000	-1030,133
	1100	-1218,543
	1200	-1405,757
	1300	-1591,907
	1400	-1776,774
	1500	-1961,945



Rys. 14. Zależność Entalpii swobodnej (ΔG°) reakcji redukcji Cu_2O , PbO i Fe_2O_3 za pomocą C , CO , CH_4 i C_2H_6 od temperatury [84].

6. Teza Pracy

W oparciu o przeprowadzoną analizę literaturową, która objęła ogólną charakterystykę żużli metalurgicznych stanowiących główne źródło tlenkowych materiałów metalonośnych oraz podstawy termodynamiczne procesów redukcji, a także właściwości materiałów biomasowych dla niniejszej dysertacji sformułowano następującą tezę:

„Biomasa ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, a w szczególności wysoki potencjał uwalnianych części lotnych, stanowić może skuteczny reduktor tlenków metali mogący w całości lub częściowo zastąpić koks w procesach pirometalurgicznych.”

7. Cel pracy

Głównym celem pracy było określenie możliwości zastosowania wytypowanych materiałów biomasowych do drodze redukcji tlenków metali w pirometalurgicznym procesie przetopu żużli metalurgicznych. Celem użytkowym jest, w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych, dobór parametrów do przeprowadzenia badań procesu redukcji w skali wielkolaboratoryjnej umożliwiającej upscaling.

8. Plan badań

Aby zrealizować założony cel określono plan badań, który podzielono na dwa zasadnicze etapy:

- Etap I – przewiduje wykonanie zadań o charakterze naukowym,
- Etap II – przewiduje wykonanie zadań o charakterze wdrożeniowym.

W ramach pierwszej części, w oparciu o dane statystyczne oraz literaturowe wytypowano grupę materiałów, stanowiącą materiał metalonośny, jak i reduktor do zaplanowanych badań redukcji w postaci:

- żużla – metalonośnego surowca wtórnego,
- biomasy – pochodzącej z różnych obszarów gospodarki jako reduktora,
- koksu – referencyjnego reduktora.

Na wstępie, aby określić charakterystykę właściwości przewidzianych w dysertacji materiałów, zaplanowano wykonanie badań fizykochemicznych wybranych właściwości zarówno dla surowca tlenkowego w postaci żużla, materiałów biomasowych oraz koksu jako reduktora referencyjnego.

Biorąc pod uwagę podstawowe właściwości temperaturowe oraz dynamiczne, układu tlenkowego odpowiadające żużlowi metalurgicznemu w stanie ciekłym wyznaczono:

- skład chemiczny,
- temperaturę topnienia,
- lepkość.

Dla scharakteryzowania materiałów biomasowych oraz koksu wyznaczono:

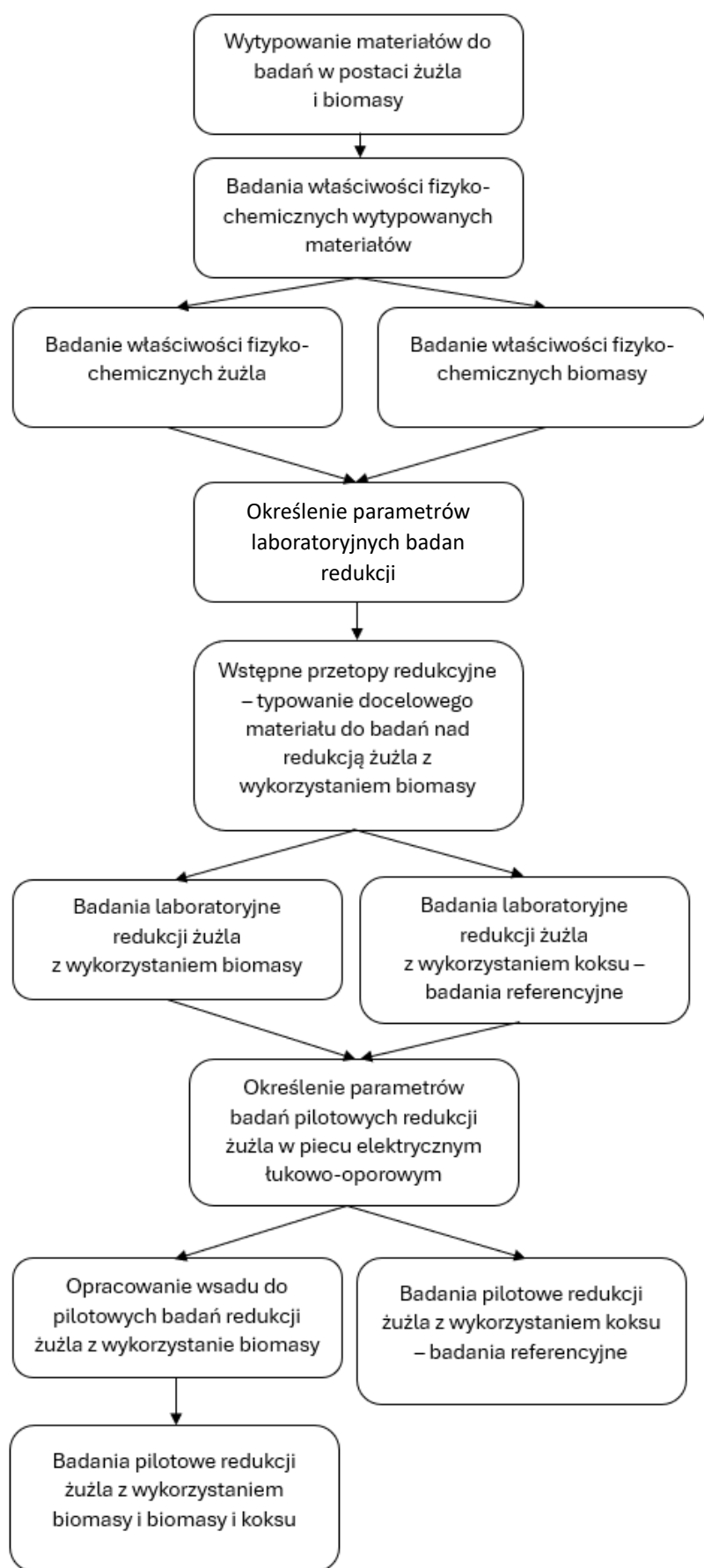
- skład chemiczny,
- ciepło spalania,
- reaktywność.

Następnym elementem programu badawczego w pracy było wykonanie wstępnych przetopów redukcyjnych mających na celu wyselekcjonowania docelowego materiału biomasowego.

W dalszej części programu badawczego przewidziano wykonanie laboratoryjnych prób redukcji żużla metalurgicznego z wykorzystaniem wybranego bioreduktora oraz prób referencyjnych z wykorzystaniem koksu.

W Etapie II programu badawczego zaplanowano przeprowadzenie badań redukcji żużla w skali pilotowej, w których parametry procesowe zostaną ustalone w oparciu o wyniki prób laboratoryjnych. Biorąc pod uwagę wysoką zawartość części lotnych oraz wysoką reaktywność materiałów biomasowych uznano, że bioreduktor będzie podawany do procesu w postaci aglomeratów z żużlem i dodatkami spajającymi. W związku z tym uwzględniono realizację zadania określenia i doboru niezbędnych składników, mające na celu umożliwienie wytworzenia aglomeratów o wymaganych właściwościach mechanicznych.

Ogólny schemat przyjętego do realizacji w pracy planu badań został przedstawiony na Rys. 15.



Rys. 15. Schemat planu badań

9. Materiały do badań

W pracy zostały wykorzystane dwa typy materiałów:

- materiał tlenkowy jako żużel metalurgiczny – źródło tlenków metali i tym samym główny substrat zaplanowanych badań redukcji,
- biomasa i koks – stanowiące reduktor do zastosowania w badaniach.

9.1 Tlenkowy materiał metalonośny

Do badań zastosowano tlenkowy materiał metalonośny będący żużlem o składzie zbliżonym do żużli występujących w hutnictwie miedzi. Skład chemiczny żużla stosowanego w badaniach przedstawiono w Tab. 4.

Tab. 4. Skład chemiczny żużla wytypowanego do badań

Pierwiastek	Cu	Pb	Fe	Si	Ca	Al
Zawartość, % mas.	17,0	13,1	11,3	8,9	5,8	2,3

Zawartość Cu stosowanego w badaniach żużla była zbliżona do jej zawartości w żużlu przemysłowym pochodzącym z procesu zawiesinowego produkcji miedzi i kształtowała się na poziomie 17,0% mas. W przypadku ołowiu zawartość tego pierwiastka kształtowała się na poziomie kilkakrotnie wyższym w odniesieniu do składu chemicznego żużla zawiesinowego [20].

Analizę żużla przeprowadzono przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej ZSX Primus firmy Rigaku.

9.2 Materiały biomasowe

Wstępnie, jako reduktor biomasowy do badań, wytypowano dwanaście rodzajów biomasy. Jedną grupą z tych materiałów stanowiła dendromasę (biomasę pochodzenia leśnego i drzewnego):

- trociny dębowe,
- trociny jesionowe,
- trociny bukowe,
- płyta meblowa I,

- płyta meblowa II,
- szyszki sosny.

Natomiast druga grupa stanowiła agromasę (biomasę pochodzenia rolniczego):

- łuski słonecznika,
- łupiny orzecha włoskiego,
- wysłodki buraczane melasowane,
- wysłodki buraczane niemelasowane,
- makuch rzepakowy,
- ziarna po ekstrakcji kawy.

W tym przypadku jako kryteria przyjęto takie czynniki jak poziom dostępności na rynku krajowym, powszechność stosowania np. w sektorze energetycznym. Oparto się również na danych literaturowych odnoszących się do możliwości zastosowania biomasy w procesach redukcji.

Trociny pochodzące z produkcji tartacznej są powszechnie dostępnym odpadem i podobnie jak odpady z płyt meblowych, zalicza się je również do biomasy energetycznej [85–87]. Szyszki stanowią materiał biomasowy szybko odnawialny w stosunku do innych dendromas [80]. Łuski słonecznika oraz makuch rzepakowy stanowią odpady z produkcji olejów spożywczych, a krajowe uprawy zarówno słonecznika jak i rzepaku rosną w ostatnich latach [88]. Łupiny orzechów włoskich są materiałem często stosowany w ciepłownictwie, ale również jako ścierniwo [89]. Wysłodki obydwu rodzajów stanowią odpad powstający przy ługowaniu cukru z buraków cukrowych. Polska jest jednym z największych producentów cukru w Europie [42]. Ziarna kawy po ekstrakcji stanowi odpad z procesu parzenia kawy. W tym przypadku Polska stanowi relatywnie duży rynek spożycia kawy [90]. Morfologie wybranych materiałów biomasowych przedstawiono na

Rys. 16



Trociny Jesionowe



Trociny bukowe



Trociny dębowe



Płyta meblowa I



Płyta meblowa II



Szyszki sosny



Łuski słonecznika



Łupiny orzecha włoskiego



Ziarna kawy po ekstrakcji



Wysłodki b. melasowe



Wysłodki b. niemelasowane



Wysłodki rzepakowe

Rys. 16. Morfologia wytypowanych materiałów biomasowych

Dla wytypowanych rodzajów biomasy oraz koksu przeprowadzono zostały badania składu chemicznego, które zrealizowano z wykorzystaniem analizatora CS2000 (Eltra) firmy Elementrac (C i S) oraz spektrometr fluorescencji rentgenowskiej ZSX Primus (pozostałe pierwiastki). Wyniki analiz zostały zestawione w Tab. 5.

Tab. 5. Zawartość poszczególnych składników materiałów biomasowych

Materiał	O	C	Ca	S	K	Si	Na	Mg	P
	% mas.								
Trociny bukowe	56	43	-	-	-	-	-	-	-
Trociny jesionowe	52	47	-	-	-	-	-	-	-
Trociny dębowe	54	46	-	-	-	-	-	-	-
Płyta meblowa I	54	45	-	-	-	-	-	-	-
Płyta meblowa II	56	43	-	-	-	-	-	-	-
Szyszki Sosny	53	44	-	-	2	-	-	-	-
Łuski Słonecznika	49	48	1	-	2	-	-	-	-
Łupiny orzecha włoskiego	54	45	-	-	-	-	-	-	-
Fusy z parzenia kawy	50	47	1	-	1	-	-	-	-
Wysłodki melasowe	53	39	2	1	2	-	1	-	-
Wysłodki niemelasowe	54	41	2	1	1	1	-	-	-
Makuch rzepakowy	49	44	1	1	2	-	-	1	2
Koks hutniczy	10	82	1	1	-	-	-	-	-

Z punktu widzenia proponowanego w pracy zastosowania materiałów biomasowych w kontekście składu chemicznego najistotniejszym była zawartość węgla, którego poziom wahał się od 39% mas. do 48% mas. Najniższą zawartością C charakteryzowały się wysłodki buraczane, a najwyższą łuski słonecznika. Generalnie przyjąć można, że wytypowane do badań materiały biomasowe cechowały się zbliżonym poziomem zawartości tego pierwiastka. Natomiast w materiale referencyjnym (koks hutniczy) zawartość węgla pierwiastkowego była znacząco wyższa i wyniosła 82% mas. W badanych próbkach biomasy stwierdzono także zawartość tlenu w zakresie od 49 do 56% mas. Najniższa zawartość tego pierwiastka występowała w wysłódkach buraczanych, a najwyższa w biomasie drzewnej. Dodatkowo w wysłódkach melasowych i niemelasowych oraz w makuchu rzepakowym stwierdzono obecność ok. 1% mas. S.

W Tab. 6. zestawiono wyniki analizy chemicznej na zawartość C w materiałach biomasowych oraz koksie hutniczym z zawartością tego pierwiastka według danych literaturowych.

Tab. 6 . Zawartość węgla w materiałach biomasowych i w koksie w porównaniu z danymi literaturowymi [91–96].

Materiał	Oznaczona zawartość C % mas.	Zawartość C - danych literaturowych % mas.
Trociny bukowe	43	50
Trociny jesionowe	47	
Trociny dębowe	46	
Płyta meblowa I	45	-
Płyta meblowa II	43	-
Szyszki Sosny	44	48
Łuski Słonecznika	48	46
Łupiny orzecha włoskiego	45	49
Fusy z parzenia kawy	47	50
Wysłodki melasowe	39	41
Wysłodki niemelasowe	41	
Makuch rzepakowy	44	49
Koks hutniczy	82	85 - 95

Oznaczone zawartości węgla dla materiałów biomasowych były zbliżone do wartości literaturowych. Stwierdzone odchylenia były nieznaczne, mogą one wynikać z niejednorodności biomasy oraz jej pochodzenia z różnych źródeł. W literaturze brak jest danych dotyczących zawartości C w płytach meblowych.

10. Metodyka badawcza i aparatura - Etap I

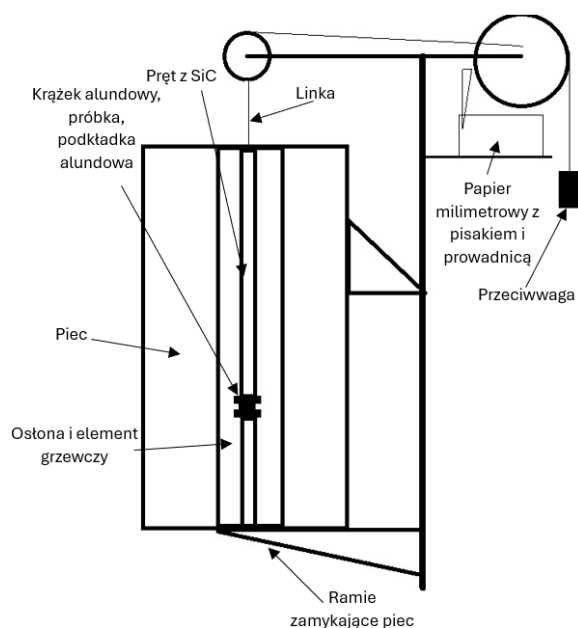
10.1 Badania właściwości fizykochemiczne tlenkowego materiału metalonośnego

W celu określenia warunków do realizacji przetopów redukcyjnych zaplanowano wyznaczenie podstawowych właściwości fizycznych żużla tj.:

- temperatura topnienia,
- lepkość.

10.1.1 Pomiary temperatury topnienia żużla

Do badań temperatury topnienia żużli zastosowano urządzenie składające się z pieca rurowego, w którym do wyznaczenia charakterystyki temperaturowej, próbkę umieszcza się na podstawce alundowej. Bezpośrednio pod próbką znajduje się termopara. Urządzenie pozwala rejestrować zmiany wysokości próbki. Schemat urządzenia przedstawiono na Rys. 17.



Rys. 17. Stanowisko do badań temperatury mięknięcia i topnienia próbki

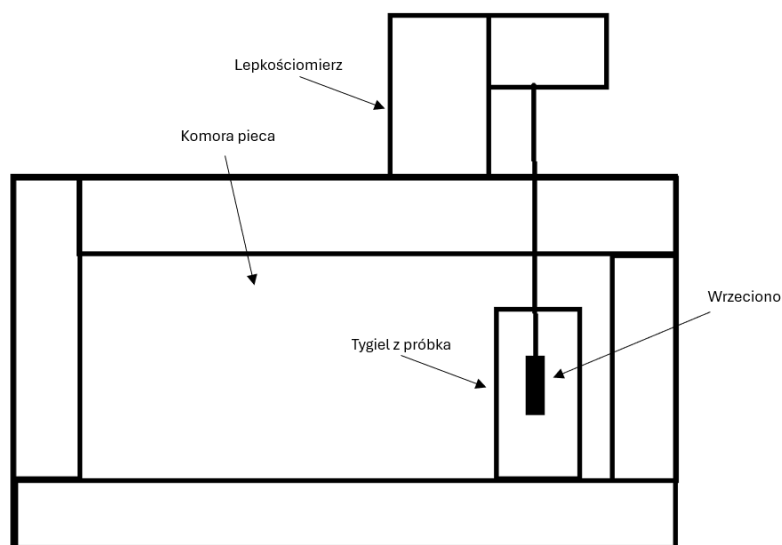
Do wyznaczenia temperatury topnienia żużla zaplanowano wykorzystanie metody Bunte-Bauma-Reerinka (BBR). Metoda ta polega na pomiarze zmiany wysokości pastylki uformowanej z rozdrobnionego żużla, poddanej naciskowi w warunkach wzrostu temperatury.

W trakcie badań rejestrowana jest zmiana wysokości pastylki w funkcji temperatury czyli tzw. krzywa mięknięcia. W badaniach tych wyróżnia się temperatury:

- T_p – temperatura początku mięknięcia, odpowiada temperaturze początku opadania krzywej,
- T_m – temperatura mięknięcia – temperatura, przy której krzywa mięknięcia opadła o 7% wysokości próbki,
- T_t – temperatura topnienia – temperatura, przy której krzywa mięknięcia opadła o 55% wysokości próbki.

10.1.2 Pomiary lepkości żużla

Stanowisko do pomiarów lepkości żużli składa się z dwóch części. Pierwszą stanowi głowica pomiarowa LVD-II+ firmy Brookfield Engineering Laboratories Inc., umożliwiającą prowadzenie pomiarów lepkości w temperaturze otoczenia w zakresie od 15 do 2000000 cP. Drugą częścią aparatury jest piec komorowo-oporowy F46 120 CM firmy Bernstead/Thermolyne Corporation umożliwiający nagrzanie próbki do temperatury 1700 °C. Badany materiał umieszcza się w tyglu ze spiekane Al_2O_3 o średnicy zewnętrznej 38 mm i wysokości 60 mm. Pomiar temperatury realizuje się przy pomocy termoelementu EL18 umieszczonego w komorze pieca, który jednocześnie odpowiada za sterowanie grzaniem pieca. Głowica pomiarowa lepkościomierza zamontowana w statywie umożliwiającym regulowanie jej położenia w kierunku pionowym, umieszczona jest na metalowej, chłodzonej wodą płycie, stanowiącej izolację termiczną od obszaru wysokotemperaturowego. Wrzeciono pomiarowe stanowi pręt alundowy o średnicy 4 mm, połączony z głowicą lepkościomierza przegubem, umożliwiającym jego wychylenie we wszystkich kierunkach w płaszczyźnie powierzchni topu. Schemat oraz fotografię układu pomiarowego umieszczono na Rys. 18 i Rys. 19.



Rys. 18. Schemat stanowiska do badań lepkości



Rys. 19. Stanowisko do pomiarów lepkości żużli

Badanie lepkości polega na umieszczeniu i stopieniu żużla w zewnętrznym nieruchomym cylindrze (tyglu) i zanurzeniu w nim osiowo wewnętrznego cylindra (wrzeciona), mającego możliwość obrotu. W urządzeniu odczytywany jest moment ścinający przenoszony przez warstwę cieczy umieszczonej pomiędzy dwoma cylindrami. W trakcie wykonywania pomiaru następuje ścinanie badanej próbki o określoną objętość na skutek obrotu elementu pomiarowego.

Po stopieniu żuźla, pomiaru lepkości dokonuje się w kilku wybranych temperaturach. Po osiągnięciu temperatury, w której realizowany zostanie pierwszy pomiar, wytrzymuje się próbkę przez 1 godz. celem osiągnięcia termicznej równowagi w badanym układzie. Każdy następny pomiar, po osiągnięciu danej temperatury, przeprowadza się po wytrzymaniu w niej próbki przez ok. 20 minut.

Każdorazowo przed przystąpieniem do pomiarów lepkości przeprowadzono kalibrację lepkościomierza dla danej geometrii tygla i wrzeciona. Kalibrację przeprowadzono przy użyciu olejów wzorcowych dostarczonych przez firmę Brookfield Engineering Laboratories, Inc., o znanych lepkościach: 4790, 11800, 30240 cP. Kalibrację przeprowadzono dla różnych głębokości zanurzenia wrzeciona i prędkości obrotowych.

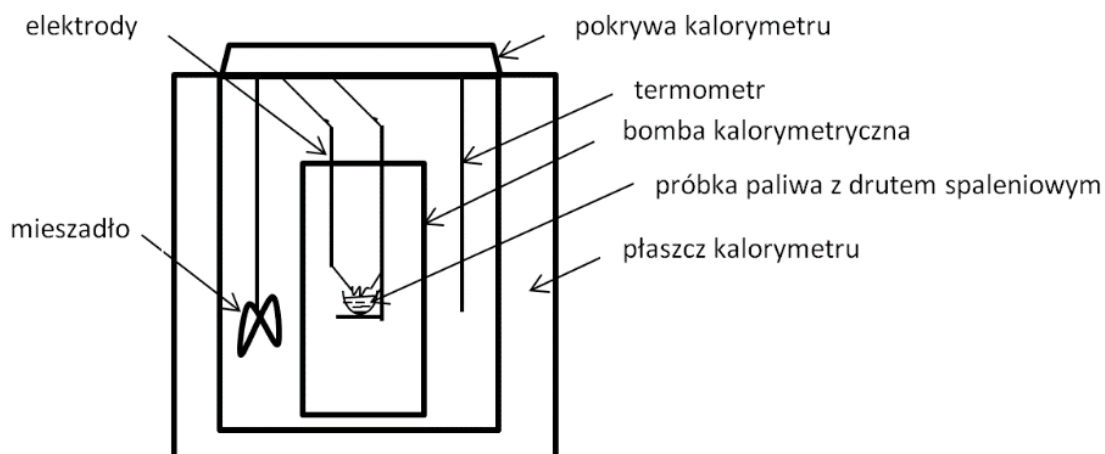
10.2 Badania właściwości fizykochemicznych biomasy i koksu

Zgodnie z planem badań biomasę oraz koks poddano badaniom właściwości fizykochemicznych. Badania te obejmowały wyznaczenie takich parametrów jak:

- ciepło spalania,
- reaktywność względem czynnika utleniającego.

10.2.1 Pomiary ciepła spalania materiałów biomasowych i koksu

Do przeprowadzenia pomiarów ciepła spalania paliw stałych zastosowano kalorymetr KL-12 Mn firmy Precyzja-BIT. Urządzenie składa się z płaszcza wodnego wyposażonego w pokrywę z mieszadłem, termoparą oraz przyłączem prądu stałego, bomby kalorymetrycznej wyposażonej w elektrody i wieszak na tygiel z próbką oraz z komputera z oprogramowaniem umożliwiającym rejestrację parametrów pomiarowych i obliczanie wartości ciepła spalania. Schemat płaszcza kalorymetru wraz z umieszczoną w nim bombą kalorymetryczną przedstawiono na Rys. 20.



Rys. 20. Schemat budowy kalorymetru KM 12mn

Wyznaczenie wartości ciepła spalania Q polega na całkowitym spalaniu próbki w atmosferze tlenu pod określonym ciśnieniem, w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i pomiarze przyrostu temperatury tej wody. Ciepło spalania paliwa po zakończeniu pomiaru wyliczane jest za pomocą programu komputerowego w sposób automatyczny z zależności [97]:

$$Q = K \cdot (T_3 - T_2 - k) \quad (29)$$

gdzie:

Q – ciepło spalania paliwa, J/g

K – stała kalorymetru, J

k – poprawka na wymianę ciepła z otoczeniem, J

Poprawkę wyznacza się z równania:

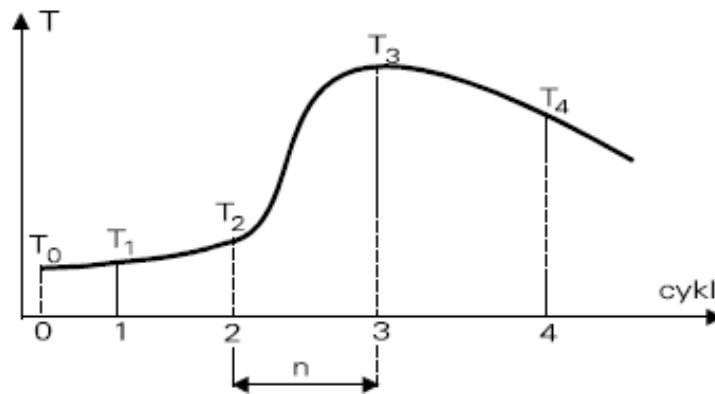
$$k = 0,5 \cdot [0,2 \cdot (T_2 - T_1) + 0,2 \cdot ((T_4 - T_3))] + 0,2 \cdot (n - 1) \cdot (T_4 - T_3) \quad (30)$$

gdzie:

n – liczba minut cyklu nr 2

T_x , –temperatury charakterystyczne bilansu cieplnego dla danych momentów pomiaru ($x = 1 - 4$)

Pomiar przyrostu temperatury prowadzi się z dokładnością rzędu 0,001 °C, dokładność pomiaru masy próbek wynosi 0,0001 g. Dla każdej próbki pomiar powtarzany jest trzykrotnie, a za wynik końcowy uznaje się wartość średnią. Przykładowy wykres pomiaru ciepła spalania wraz z poszczególnymi temperaturami przedstawiono na Rys. 21 [97].



Rys. 21. Przykładowy wykres z pomiaru ciepła spalania za pomocą kalorymetru [98]

Pomiar ciepła spalania z wykorzystaniem kalorymetru obejmuje następującą procedurę:

1. Włączenie kalorymetru w celu stabilizacji temperatury.
2. Rejestrację temperatury T_1 oraz odmierzenie czasu równego 5 minut.
3. Rejestrację temperatury T_2 oraz zapłon paliwa w bombie kalorymetrycznej, czas trwania tego cyklu jest zależny od momentu osiągnięcia temperatury maksymalnej.
4. Rejestrację temperatury T_3 stanowiącej maksymalną temperaturę oraz odmierzenie czasu równego 5 minut.
5. Rejestrację temperatury T_4 , po wyznaczeniu której następował koniec pracy kalorymetru.
6. Obliczenie wartości ciepła spalania

Przed właściwymi badaniami przeprowadzono kalibrację urządzenia (wyznaczenia stałej kalorymetru) za pomocą paliwa wzorcowego w postaci kwasu benzoesanowego. Zgodnie z wytyczni znajdującymi się w instrukcji obsługi urządzenia wykonano pięć pomiarów ciepła spalania paliwa wzorcowego i wyznaczono stałą kalorymetru. Wyniki pomiarów przedstawiono w Tab. 7. Stała kalorymetru obliczona została z zależności:

$$K = \frac{m \cdot Q + c_1}{D_t - k} \quad (31)$$

gdzie

K – stała kalorymetru, $^{\circ}\text{C}/\text{K}$

m – masa próbki paliwa wzorcowego, g

Q – ciepło spalania substancji wzorcowej, J/g

c_1 – poprawka na ciepło spalania drutu oporowego, J

D_t – ogólny przyrost temperatury okresu głównego, °C

k – poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem, °C

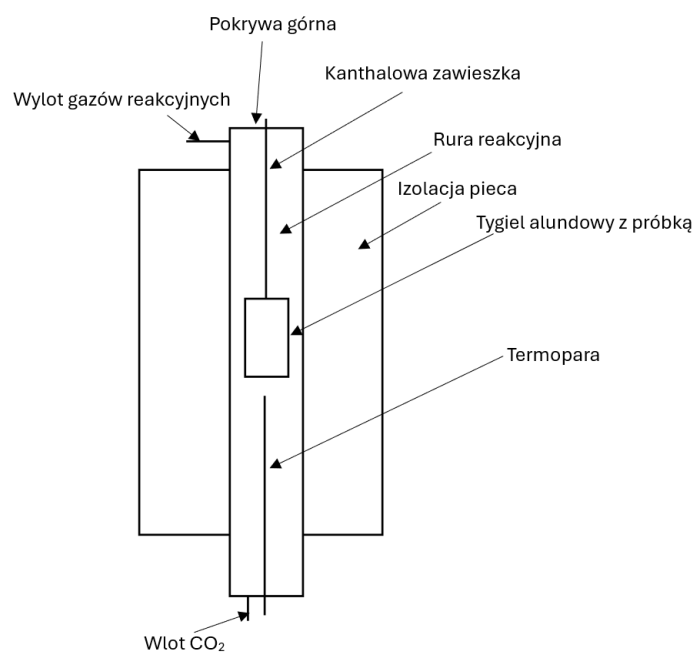
Tab. 7. Wyniki kalibracji kalorymetru

Paliwo wzorcowe	Zadeklarowane średnie ciepło spalania paliwa wzorcowego, Q_w , J/g	Zmierzone ciepło spalania paliwa wzorcowego, Q_{zw} , J/g	Średnią wartość zmierzonego ciepła spalania Q_{sr} , J/g
Kwas benzoesowy	26450	26670	26562
		26401	
		26513	
		26664	
		26564	

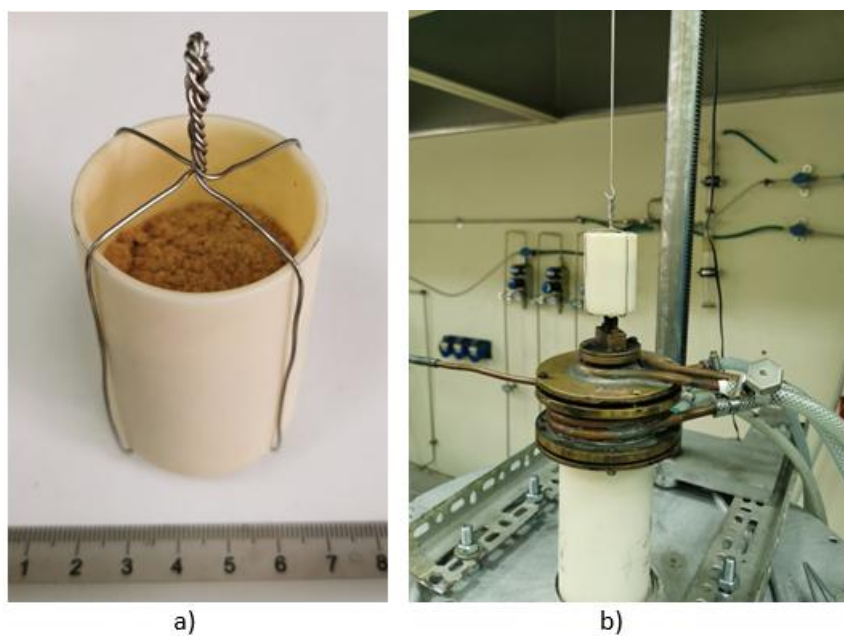
Wyznaczone wartości ciepła spalania określone są w stanie analitycznym, który odnosi się do próbki pozostającej w stanie równowagi higroskopijnej z otoczeniem. W oparciu o oznaczenie wilgotności próbki wyniki przelicza się stan suchy umożliwiając porównania między sobą poszczególnych materiałów [97–99].

10.2.2 Pomiary reaktywności materiałów biomasowych i koksu

Stanowisko pomiarowe do badań reaktywności bazuje na reaktorze w postaci pieca rurowego. Próbka umieszczana jest w reaktorze za pośrednictwem tygla zawieszonego na nośniku khantalowym. Połączenie z wagą analityczną umożliwia rejestrację zmiany masy próbki w czasie. Układ zasilania gazem zlokalizowany jest w dolnej części reaktora i składa się z przepływomierza masowego oraz butli z CO₂. Gazy procesowe odprowadzane są górną częścią reaktora poprzez filtr do analizatora CO/CO₂. Budowę całego reaktora przedstawiono na Tab. 22. Sposób umieszczenia próbki w tyglu i w reaktorze przedstawiono na Rys. 23.



Rys. 22. Schemat reaktora do pomiaru reaktywności



Rys. 23. Widok tygla alundowy z próbką do badań umieszczony w uchwycie z drutu kanthalowego (a) i zawieszony nad reaktorem pomiarowym przed eksperymentem (b)

Do wyznaczenia reaktywności materiałów biomasowych zaproponowano metodę opartą na ocenie zmiany masy próbki w atmosferze dwutlenku węgla. Metoda ta bazuje na normie PN-C-04312 dla koksu z węgla kamiennego [100].

Przyjęto następujące parametry badania reaktywności:

- masa próbki: ok. 10 g,
- gaz reakcyjny: CO₂ (czystość 99,999%), przepływ 25 dm³/h,
- czas eksperymentu: 2h,
- temperatura: 1100°C (+/- 1 °C).

Do realizacji pomiarów przyjęto następującą procedurę:

1. suszenie próbek przez 24 godz. w temperaturze 60°C,
2. ważenie i umieszczenie próbki w tyglu alundowym,
3. umieszczenie tygla z próbką w piecu rurowym nagrzanym do 1100°C i wypełnionym CO₂ i rozpoczęcie pomiaru,
4. po około 2 godz. wyciągnięcie tygla z próbką z pieca,
5. ważenie próbki po osiągnięciu temperatury pokojowej.

Zaplanowano trzy pomiary reaktywności biomasy oraz koksu:

- pomiar wyłącznie masy próbki przed i po eksperymencie,
- pomiar masy próbki przed i po eksperymencie oraz analiza i rejestracja stężenia CO i CO₂ w gazach,
- pomiar i rejestracja masy próbki w sposób ciągły.

Znając masy próbki przed i po każdym eksperymencie reaktywności badanych materiałów wobec dwutlenku węgla, oblicza się z zależności:

$$R = \frac{m_{RK}}{m_{R0}} * 100 \% \quad (32)$$

gdzie:

R – reaktywność względem CO₂

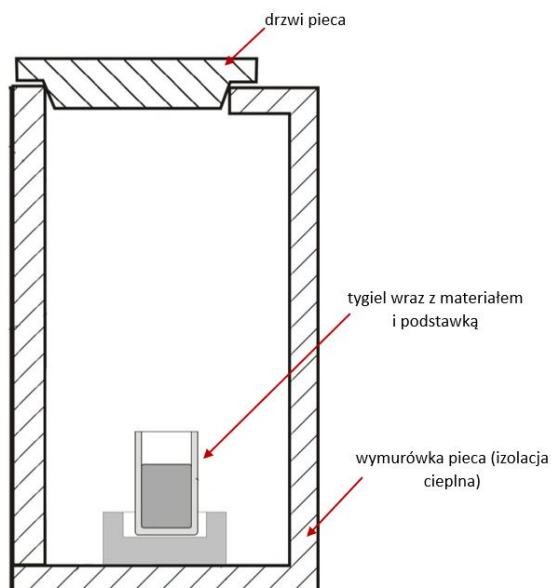
m_{R0} – masa próbki przed eksperymentem, g

m_{RK} – masa próbki po eksperymencie po czasie t , g

Końcowy wynik reaktywności stanowi średnią arytmetyczną z wszystkich wykonanych pomiarów.

10.3 Laboratoryjne badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu

Stanowisko do przetopów redukcyjnych żużla składa się z pieca laboratoryjnego firmy IZO o mocy 10,4 KW. Komora pieca ogrzewana jest za pomocą khantalowych elementów grzejnych z możliwością nagrzania próbki do 1600°C Schemat stanowiska przedstawiono na Rys. 24, a fotografię na Rys. 25.



Rys. 24. Schemat komory pieca do laboratoryjnych badań redukcji



Rys. 25. Laboratoryjny piec firmy IZO

W ramach Etapu I, przed właściwymi Seriami badań laboratoryjnych w Etapie I zaplanowano wykonanie wstępnych przetopów redukcyjnych żużla z materiałami biomasowymi w celu wytypowania docelowego materiału biomasowego do właściwych badań w Etapie I jak i w Etapie II. W pierwszej kolejności określono stechiometrycznie zapotrzebowanie na węgiel, który w tym przypadku stanowi niezbędny substrat do przebiegu reakcji redukcji tlenków Cu i Pb z fazy żużlowej do fazy metalicznej. Założono, że obecne w żużlu Cu i Pb związane jest w postaci Cu_2O oraz PbO , a redukcja odbywa się wyłącznie na sposób redukcji pośredniej (za pomocą CO). Zgodnie więc z reakcjami (14) i (16) jeden mol CO redukuje 2 mole miedzi lub 1 mol ołowiu. W 100 g próbce żużla znajduje się 0,27 moli Cu oraz 0,06 moli Pb:

$$n_{\text{Pb}} = \frac{17 \text{ g}}{63,55 \text{ g/mol}} = 0,27 \text{ mola} \quad (33)$$

$$n_{\text{Pb}} = \frac{13,1 \text{ g}}{207 \text{ g/mol}} = 0,06 \text{ mola} \quad (34)$$

Liczba moli węgla niezbędna do redukcji Cu i Pb wynosi odpowiednio 0,13 i 0,06 mola:

$$n_{\text{c}(\text{Cu})} = \frac{1}{2} n_{\text{Cu}} = 0,14 \text{ mola} \quad (35)$$

$$n_{\text{c}(\text{Pb})} = 1 n_{\text{Pb}} = 0,06 \text{ mola} \quad (36)$$

Sumarycznie daje to około 0,20 mola węgla. Ponieważ masa molowa węgla wynosi 12 g to stechiometryczna ilość tego pierwiastka niezbędna do całkowitej redukcji Cu i Pb wynosi około

2,4 g na każde 100 g żużla. Biorąc pod uwagę, że wytypowane materiały biomasowe średnio zawierały około 44% mas. C, to do pełnego przeprowadzenia procesu niezbędne jest użycie co najmniej 5,5 g biomasy. Rzeczywiste zapotrzebowanie na C będzie jednak różnić się od teoretycznego, co wynika z szeregu różnych czynników w tym możliwości utlenienia węgla przez tlen obecny w powietrzu. W związku z tym określenie niezbędnej ilości reduktora wymaga weryfikacji na drodze eksperymentalnej.

Do realizacji wstępnych przetopów redukcyjnych mających na celu wytypowanie docelowego bioreduktora do właściwych Serii badań redukcji oraz badań w skali pilotowej przyjęto dodatek reduktora (biomasy) na stałym poziomie 5% mas. względem masy żużla. Jako wskaźnik do opisu uzyskanych wyników przyjęto masę wyredukowanego stopu.

Właściwe Laboratoryjne badania redukcji żużla zostały podzielone na sześć Serii eksperymentalnych. Poszczególne Serie zróżnicowano pod kątem takich parametrów jak rodzaj oraz dodatek reduktora i temperatura procesu. Dla wariantów z wykorzystaniem biomasy przyjęto oznaczenie „B” obok nr Serii, natomiast z udziałem koksu oznaczenie „R”. Założono, że stałą dla wszystkich zrealizowanych Serii będzie czas przebywania próbki w ocelowej temperaturze procesu oraz masa żużla będącego nośnikiem tlenków metali – 200 g +/- 0,05 g. Przyjęto, że temperatury dla poszczególnych Serii zostaną określone w oparciu o wyniki badań właściwości fizykochemiczne żużla, natomiast czas o właściwości fizykochemiczne biomasy. Czas przyrostu temperatury został zdeterminowany technicznymi parametrami pieca i wyniósł około 6°C/min. Dla każdego z eksperymentów w poszczególnych seriach założono wykonanie dwóch powtórzeń. Zestawienie oznaczeń i parametrów poszczególnych Serii badawczych w Etapie I zamieszczono w Tab. 8.

Tab. 8. Parametry Serii badań laboratoryjnych redukcji żużla w Etapie I

Seria	Reduktor	Dodatek reduktora względem masy żużla D_r , % mas.	Masa żużla m_z , g	Temperatura T, °C	Czas, t, godz.			
IB	biomasa	2 - 20	200	Na podstawie wyników badań właściwości fizykochemicznych żużla	Na podstawie wyników badań właściwości fizykochemicznych biomasy			
IIB								
IIIB								
IVR	koks	5, 10, 15						
VR								
VIR								

Przyjęcie 2% mas. dodatku bioreduktora względem masy żużla czyli poniżej obliczonego stechiometrycznego zapotrzebowania, uzasadnia się przewidywanym wydzielaniem się lotnych składników, których udział w redukcji tlenków metali analizowano w rozdziale 5. W przypadku serii referencyjnej przyjęte dodatki reduktora stanowią punkty odniesień pozwalające na porównanie efektywności koksu z wynikami uzyskanymi dla szerszego spektrum udziału biomasy.

Do oceny poszczególnych Serii eksperymentalnych przyjęto następujące kryteria:

- uzysk Cu i Pb w stopach metalicznych,
- zawartość Cu oraz Pb w żużlach po redukcyjnych $\leq 1\%$ mas dla każdego z tych pierwiastków,
- stopień usunięcia Cu i Pb z żużla wyjściowego.

Przyjęcie zawartości Cu oraz Pb $\leq 1\%$ dla każdego z tych pierwiastków podyktowane jest standardami praktyki przemysłowej, w której żużle po procesie redukcji cechują się zbliżonymi do przedłożonego poziomu zawartościami Cu oraz Pb [101].

Realizację poszczególnych serii dla eksperymentów redukcji przyjęto zgodnie z następującą procedurą:

- przygotowanie wsadu – odważenie odpowiedniej masy reduktora biomasowego i umieszczenie go w tyglu alundowym, kolejno odważenie odpowiedniej masy żużla i wprowadzenie go na powierzchnię reduktora,
- przetop redukcyjny - umieszczenie tygla wraz z wsadem w piecu i rozpoczęcie jego nagrzewania. Po osiągnięciu założonej temperatury procesu wytrzymanie w niej próbki przez określony czas, a następnie swobodne chłodzenie pieca,
- rozdzielenie produktów przetopu z określeniem ich masy,
- przygotowanie próbek żużla poredukcyjnego i stopu do analizy chemicznej poprzez rozdrabnianie żużla oraz nawiercanie stopu celem wytworzenia wiórów,
- analiza chemiczna produktów przetopu redukcyjnego – pomiary zawartości Cu, Pb i Fe w żużlach oraz w stopach.

Do określenia zawartości Cu, Pb i Fe w stopach wykorzystano następujące metody analityczne:

- metoda oznaczania Cu polegająca na działaniu na próbkę mieszaniną HBr/Br₂ w celu usunięcia cyny, arsenu, antymonu w postaci lotnych bromków, roztwarzaniu próbki w kwasach H₂SO₄ i HNO₃, odpędzeniu azotanów, przeprowadzeniu jonów żelaza w kompleks fluorkowy, redukcji Cu(II) do Cu(I) za pomocą jodku potasowego i miareczkowaniu równoważnej ilości wydzielonego jodu mianowanym 0,1 mol/l roztworem tiosiarczanu(VI) sodu, w obecności skrobi jako wskaźnika,
- metoda oznaczania Pb polegała na działaniu na próbkę mieszaniną HBr/Br₂ w celu usunięcia cyny, arsenu, antymonu w postaci lotnych bromków, roztworzenie próbki w wodzie królewskiej, wydzieleniu ołowiu w postaci osadu siarczanu ołowiu(II), roztworzeniu PbSO₄ w roztworze octanu amonu i miareczkowaniu jonów ołowiu mianowanym 0,03 mol/l roztworem wersenianu di-sodu wobec oranżu ksylenolowego jako wskaźnika,
- metoda oznaczenia Fe polegała na roztworzeniu próbki w mieszaninie kwasów HNO₃ (1:1), HF oraz H₂O₂ i pomiarze zawartości Fe techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej (F-AAS) przy użyciu spektrometru ICE 3300 firmy THERMO FISCHER SCIENTIFIC.

Oznaczenia Cu, Pb i Fe w próbkach żużli dokonano w tożsamy sposób jak w rozdziale 8.1.

Ze względu na wysoką zawartość części lotnych w biomasie oraz jej dużą reaktywność oraz obawę przed jej zbyt wczesnym utlenieniem, mogącym nastąpić podczas rozgrzewania próbki przyjęto, że reduktor podczas badań laboratoryjnych znajdować będzie się pod warstwą żużla.

10.4 Metodyka badawcza i aparatura - Etap II

10.4.1 Opracowanie wsadu do badań pilotowych

Wysoka reaktywność oraz zawartość części lotnych w biomasie determinuje konieczność opracowania postaci fizycznej wprowadzenia takiego materiału do wysokotemperaturowego procesu metalurgicznego. W badaniach laboratoryjnych (Etap I) przyjęto, że biomasa umieszczana będzie na dnie tygla i następnie przykryta warstwą żużla. Przeniesienie procesu na skalę pilotową uniemożliwia zastosowanie takiej metody podawania wsadu. Z tego też względu zaproponowano poddanie aglomeracji mieszanki biomasy z żużlem w postaci brykietów. Jako materiały spajające zaproponowano powszechnie stosowany w praktyce przemysłowej bentonit i ług posulfitowy. Przyjęto, że poszczególne, różniące się między sobą proporcjami składników, mieszanki i uzyskane z nich aglomeraty sklasyfikowane zostaną jako osobne Warianty. Dobór parametrów wytworzenia mieszanek oraz sposób aglomeracji, a także końcową ocenę aglomeratów opracowano w oparciu o wieloletnie doświadczenia własne tego typu procesów w Łukasiewicz - IMN i praktykę przemysłową [102].

Stanowisko do badań aglomeracji składa się z urządzenia służącego do prasowania materiałów i oceny wytrzymałości mechanicznej aglomeratów na ściskanie oraz wytrzymałości na zrzut. Wyznaczenie wytrzymałości aglomeratu na ścisk realizowane jest za pośrednictwem maszyny wytrzymałościowej EDZ-40 (Rys. 26), natomiast wytrzymałość na zrzut weryfikuje się poprzez swobodny spadek aglomeratu z 2 m na stalową płytę (Rys. 27).



Rys. 26. Maszyna wytrzymałościowa EDZ-40



Rys. 27. Stanowisko do oceny wytrzymałości aglomeratów na zrzut

Do wytworzenia brykietów zaproponowano następującą procedurę ich przygotowania:

- homogenizację składników sypkich (żużel, biomasa, bentonit),
- wprowadzenie składników płynnych (ług posulfitowy i woda) do uzyskania wilgotności na poziomie 5-6% mas.
- prasowanie naważek za pomocą maszyny wytrzymałościowej pod naciskiem jednostkowym $0,3\text{kN/cm}^2$.
- sezonowanie przez 24 godz.

Zgodnie z przyjętą metodyką przygotowane brykiety sezonuje się przez 24 godziny i kolejno poddaje testom mechanicznym. Ocenę poszczególnych wariantów opiera się o dwa kluczowe wskaźniki:

- wytrzymałości na ściskanie statyczne,
- wytrzymałość na trzykrotny zrzut brykietu - próba polegała na swobodnym upadku brykietu z 2 m na stalową płytę. Wariant uznawano za spełniający wymagania jeżeli brykiet po próbie pozostał w całości w co najmniej dwóch na trzech testach zrzutów.

Stwierdzono, że Wariant o optymalnym składzie i wytrzymałości mechanicznej stanowić będzie bazę do przygotowania docelowego wsadu do przetopów w skali pilotowej, a urządzenia niezbędne do wytworzenia przedłożonego wsadu stanowić będą:

- mieszarkę turbinową MTL-5 (Rys. 28) służącą do przygotowania homogenicznej mieszaniny wszystkich składników poddawanych aglomeracji,
- prasę walcową o średnicy roboczej walców wynoszącej 1 m z rzędem gniazd formujących o wymiarach 54x52x30 mm służącą do formowania brykietów (Rys. 29).



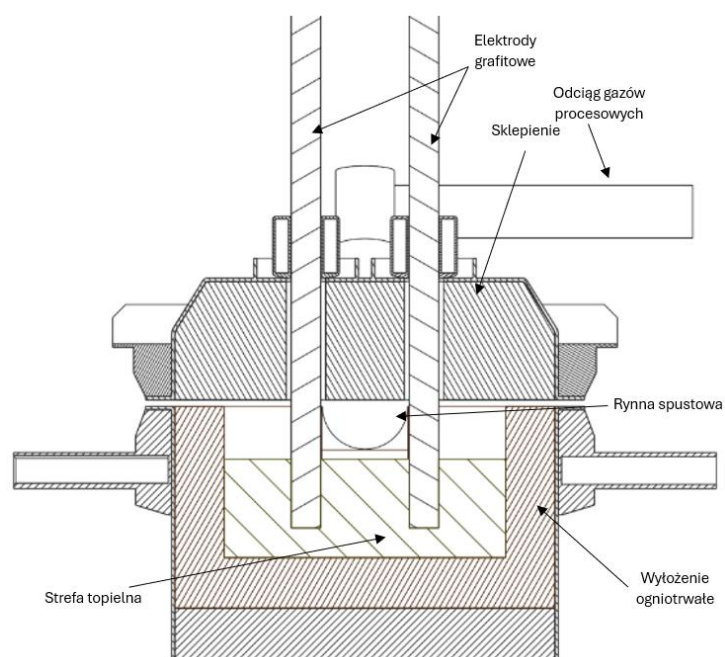
Rys. 28. Mieszarka turbinowa MTL5



Rys. 29. Pilotowa prasa walcowa

10.4.2 Pilotowe badania redukcji żużla za pośrednictwem biomasy Etap II

Do badań pilotowych redukcji żużla wykorzystywany jest demonstracyjny piec łukowo-oporowy o mocy 80 kW i pojemności komory roboczej wynoszącej około 20 dm³ wyposażony w dwie elektrody grafitowe o średnicy 38 mm firmy Carbografix (Rys. 30). Urządzenie to wyposażone jest w system odciągowy zintegrowany z systemem oczyszczania gazów w postaci chłodnicy wodnej oraz filtrów workowych. Zgodnie z instrukcją obsługi urządzenia każdy jego rozruch powinien rozpoczynać się od topienia mieszanki dwóch części SiO₂, dwóch części Na₂CO₃ oraz jednej części CaCO₃ stanowiącej tzw. żużel rozruchowy.



Rys. 30. Schemat pilotowego pieca łukowo-oporowego

Wyłożenie ogniotrwałe (wymurówka) pieca stanowią cegły magnezjowo chromitowe „Topkrom MCV”. Parametry fizykochemiczne wyłożenia zestawiono w Tab. 9.

Tab. 9. Właściwości fizykochemiczne wyłożenia ogniotrwałego zastosowanego w reaktorze pieca łukowo-oporowego

Porowatość otwarta % obj.	Gęstość pozorna, g/cm ³	Ogniotrwałość pod obciążeniem, °C	Skład chemiczny % mas.					
			MgO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO
16	3,24	1700	58,3	22,0	10,6	6,5	1,1	1,0

W ramach badań pilotowych Etapu II wytypowano trzy warianty prób:

- P1 – próba redukcji żużla z wykorzystaniem wyłącznie biomasy podawanej do procesu w postaci brykietów. Celem było określenie możliwości zastosowania biomasy jako samodzielnego i jedyne reduktora,
- P2 - próba redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy podawanej do procesu w postaci brykietów uzupełnionej koksem podawanym w końcowej fazie procesu na powierzchnię topu. Celem była ocena efektu synergii między biomasą, a koksem,
- P3 – próba referencyjna redukcji żużla z użyciem wyłącznie koksu podawanego na powierzchnię topu. Wyniki próby miały stanowić bazę porównawczą dla efektywności biomasowego reduktora.

Przyjęto, że parametry procesowe prób tj.: temperatura przetopu oraz ilość zastosowanego reduktora biomasowego dobrane zostaną w oparciu o wyniki uzyskane w laboratoryjnych badaniach redukcji żużla na Etapie I. Dobór ilości koksu w próbach P2 i P3 zdeteminowano analizami próbek pobieranych podczas przetopów i poddanych analizie za pośrednictwem przenośnego spektrometru XRF Olympus Innov-X. Jako kryterium oceny efektywności badań w Etapie II przyjęto obniżenie zawartości pierwiastków: Cu i Pb w żużlu poredukcyjnym do poziomu $\leq 1\%$ mas. dla każdego z tych pierwiastków.

W trakcie procesu w elektrycznym piecu łukowo-oporowym pomiarowi będą podlegać takie parametry jak: temperatura topu, zużycie energii elektrycznej oraz zużycie elektrod grafitowych. Parametry te stanowią wraz z końcową zawartością Cu i Pb w żużlu poredukcyjnym podstawowy element oceny efektywności poszczególnych prób pilotowych.

Przebieg badań Etapu II czyli pilotowych przetopów redukcyjnych z wykorzystaniem biomasy podzielono na następujące po sobie chronologicznie etapy:

- przygotowanie wsadu – przygotowanie materiałów wsadowych w dwóch formach: sypkiej (żużel) oraz w postaci aglomeratów (mieszanka żużla z reduktorem biomasowym),
- topienie żużla rozruchowego – inicjowanie pracy pieca poprzez topienie odpowiedniej masy żużla rozruchowego
- wsadowanie frakcji sypkiej – stopniowe wsadowanie w porcjach do pieca żużla w formie sypkiej aż do uzyskania zakładanej masy w kąpeli
- nagrzewanie kąpeli żużlowej – stopniowe rozgrzewanie wsadu, aż do uzyskania założonej dla testów pilotowych temperatury procesu redukcji,
- wsadowanie aglomeratów żużla z reduktorem – stopniowe dodawanie do stopionego żużla aglomeratów redukcyjnych, stanowiące właściwy etap procesu redukcji,
- sedymentacja kąpeli – wytrzymanie wsadu w temperaturze w jakiej realizowana była redukcja, przez określony czas, celem umożliwienia grawitacyjnego opadania kropeł stopu na dno pieca,
- spust produktów i pobór próbki żużla – zlanie z pieca całości materiału do kokili i pobór próbki żużla za pomocą chochli
- rozdział produktów przetopu i pobór pozostałych próbek - po zakrzepnięciu i ostygnięciu ważenie produktów, rozdzielenie żużla od stopu oraz pobranie próbki stopu oraz pyłów z filtrów
- analiza chemiczna produktów pilotowych przetopów redukcyjnych – pomiary zawartości Cu, Pb i Fe w żużlach, stopach oraz pyłach.

Masę żużla rozruchowego niezbędnego do prawidłowego zainicjowania pracy pieca ustalono na 3 kg. Dla próby, w której założono uzupełnienie biomasy koksem po etapie wsadowania aglomeratów przewidziano dodanie koksu na powierzchnię kąpeli. W przypadku próby referencyjnej zaplanowano topienie od razu całości żużla, a podanie koksu po etapie nagrzewania kąpeli żużlowej. Pozostałe etapy przyjęto jak dla przetopów z biomasą.

11. Wyniki badań – Etap I

11.1 Wyniki badań właściwości fizykochemicznych żużla

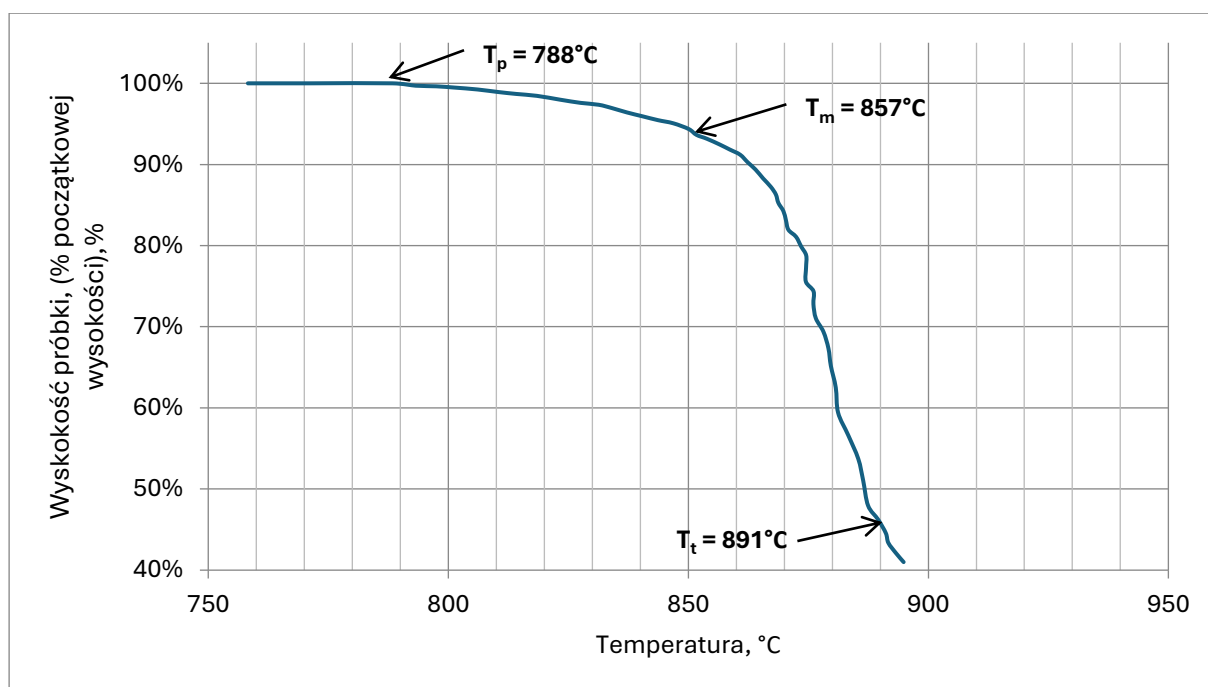
11.1.1 Temperatura topnienia żużla

Przeprowadzone badania zmiany parametrów geometrycznych analizowanych próbek metodą Bunte-Baua-Rerinkka pozwoliły, na określenie charakterystycznych punktów temperaturowych. Wyniki badania w postaci zmiany wysokości próbki w funkcji temperatury zostały zamieszczone w Tab. 10. Krzywa mięknięcia została przedstawiona na Rys. 31. Na podstawie uzyskanych wyników badań wyznaczono następujące parametry:

- temperaturę początku mięknięcia żużla (T_p): 788 °C,
- temperaturę mięknięcia żużla (T_m): 857 °C,
- temperaturę topnienia żużla (T_t): 891 °C

Tab. 10. Wyniki pomiarów temperatury topnienia metodą Bunte-Bauma-Reerinka

L.p.	Przesunięcie, mm	Wysokość próbki %	Temperatura, °C
1	0,00	100,00	758
2	0,00	100,00	771
3	0,00	100,00	788
4	0,31	99,71	793
5	0,39	99,63	798
6	0,56	99,48	801
7	0,81	99,24	806
8	1,15	98,93	810
9	1,40	98,69	814
10	1,65	98,46	818
11	2,16	97,98	823
12	2,58	97,59	828
13	2,83	97,36	831
14	3,25	96,96	834
15	3,84	96,41	837
16	4,35	95,94	840
17	4,85	95,46	844
18	5,27	95,07	847
19	6,03	94,36	850
20	6,80	93,65	852
21	7,30	93,18	854
22	8,06	92,47	857
23	8,74	91,83	859
24	9,41	91,20	861
25	10,43	90,25	862
26	11,36	89,38	864
27	12,54	88,28	866
28	13,64	87,25	867
29	14,66	86,30	868
30	15,76	85,27	869
31	16,86	84,25	870
32	18,04	83,14	870
33	19,31	81,95	871
34	20,24	81,08	872
35	21,51	79,90	873
36	22,69	78,79	875
37	24,30	77,29	875
38	26,16	75,55	874
39	27,43	74,36	876
40	29,13	72,78	876
41	30,99	71,04	877
42	32,76	69,38	878
43	34,96	67,32	879
44	37,25	65,19	880
45	40,13	62,50	881
46	43,43	59,41	881
47	46,39	56,65	883
48	49,52	53,72	885
49	52,39	51,03	886
50	55,69	47,95	887
51	57,56	46,21	890
52	59,33	44,55	891



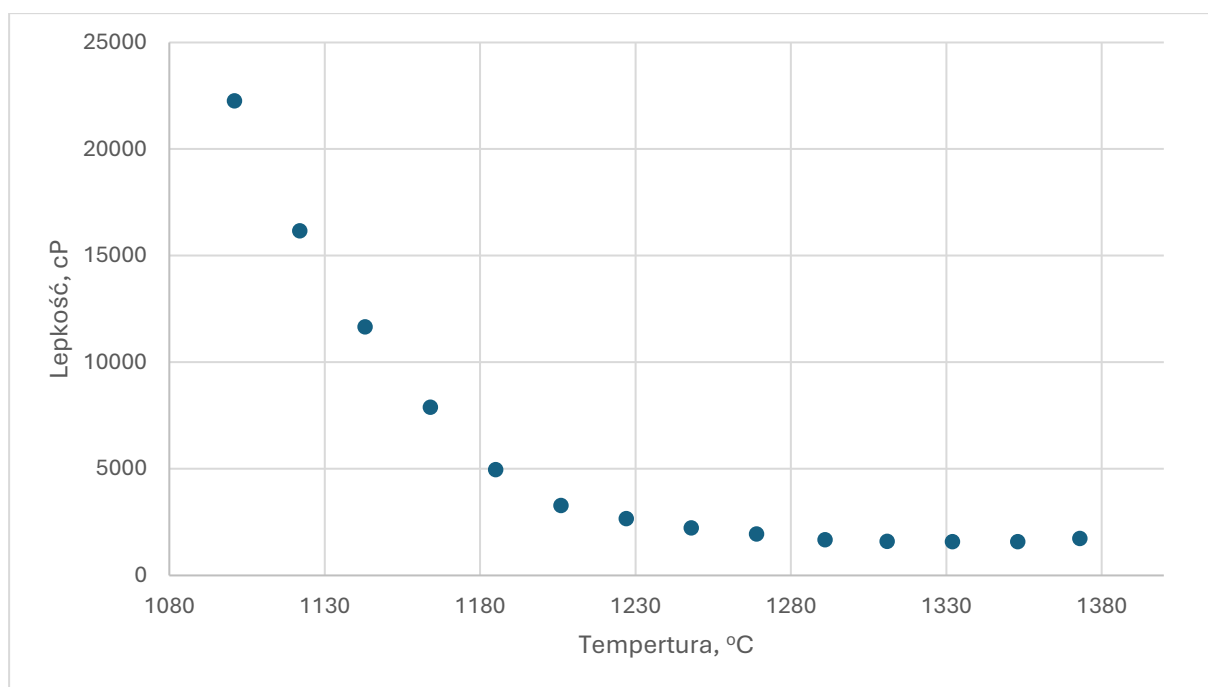
Rys. 31. Zależność zmiany wysokości próbki od temperatury wraz z zaznaczonymi temperaturami początku mięknięcia, mięknięcia oraz topnienia

11.1.2 Lepkość żużla

Uzyskane wyniki lepkości żużla w funkcji temperatury wykonane na lepkościomierzu LVD-II+ zamieszczono w Tab. 11. Graficzną interpretację tych wyników zamieszczono na Rys. 32.

Tab. 11. Wyniki pomiarów lepkości żużla przeznaczonego do badań

L.p.	Temperatura, °C	Lepkość, cP
1	1373	1725
2	1353	1577
3	1332	1577
4	1311	1593
5	1291	1675
6	1269	1938
7	1248	2234
8	1227	2661
9	1206	3285
10	1185	4961
11	1164	7884
12	1143	11662
13	1122	16163
14	1101	22257



Rys. 32. Zmiana lepkości żużla przeznaczonego do badań w funkcji temperatury

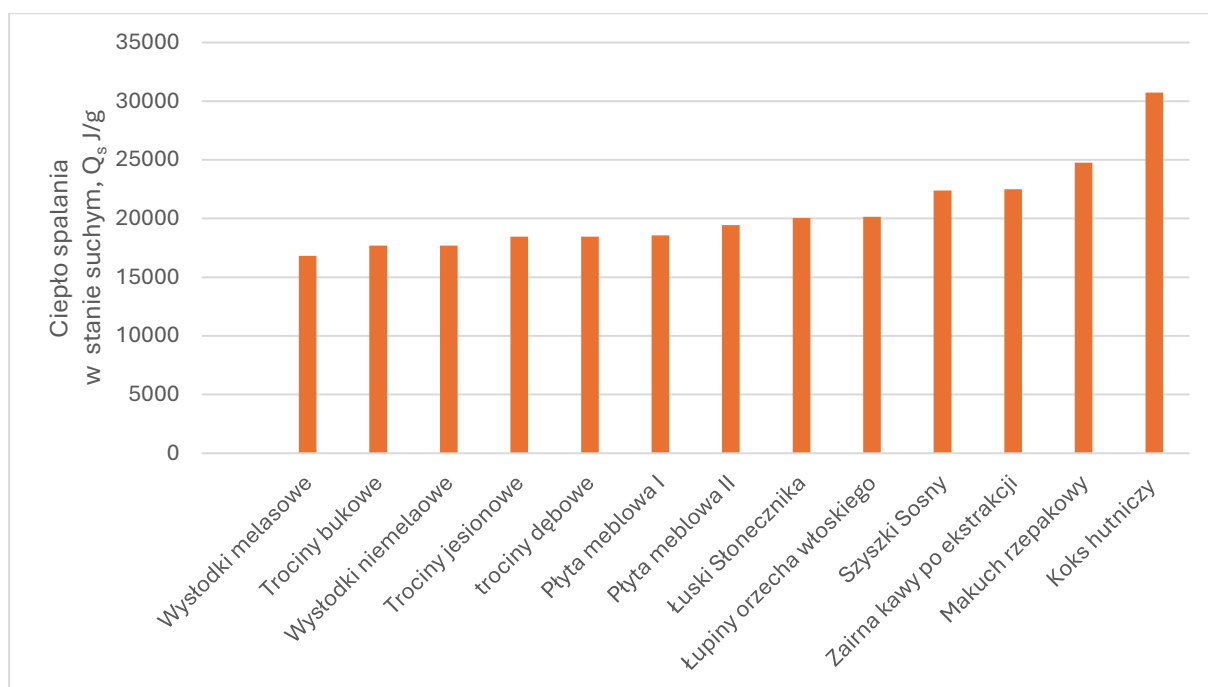
11.2 Wyniki badań właściwości fizykochemicznych biomasy

11.2.1 Ciepło spalania materiałów biomasowych i koksu

Wyniki pomiarów ciepła spalania wyznaczone w stanie suchym oraz analitycznym dla materiałów biomasowych oraz koksu przedstawiono w Tab. 12. Na Rys. 33 przedstawiono graficzną interpretację z uszeregowaniem od najniższej do najwyższej wartości.

Tab. 12. Wyniki badań ciepła spalania materiałów biomasowych i koksu

L.p.	Rodzaj próbki	Wilgotność analityczna W_a % mas.	Ciepło spalania analityczne, Q_a , J/g	Ciepło spalania w stanie suchym, Q_s , J/g
1	Trociny bukowe	8,56	16173	17687
2	Trociny jesionowe	6,58	17491	18723
3	Trociny dębowe	6,76	17211	18459
4	Płyta meblowa I	4,38	17830	18559
5	Płyta meblowa II	3,93	18595	19447
6	Szyszki sosny	9,56	20259	22394
7	Łuski słonecznika	5,63	18900	20028
8	Łupiny orzecha włoskiego	8,74	18393	20154
9	Ziarna po ekstrakcji kawy	6,08	21127	22494
10	Wysłodki melasowe	8,03	15442	16809
11	Wysłodki niemelasowe	8,56	16173	17687
12	Makuch rzepakowy	8,20	22725	24755
13	Koks hutniczy	1,63	30228	30730



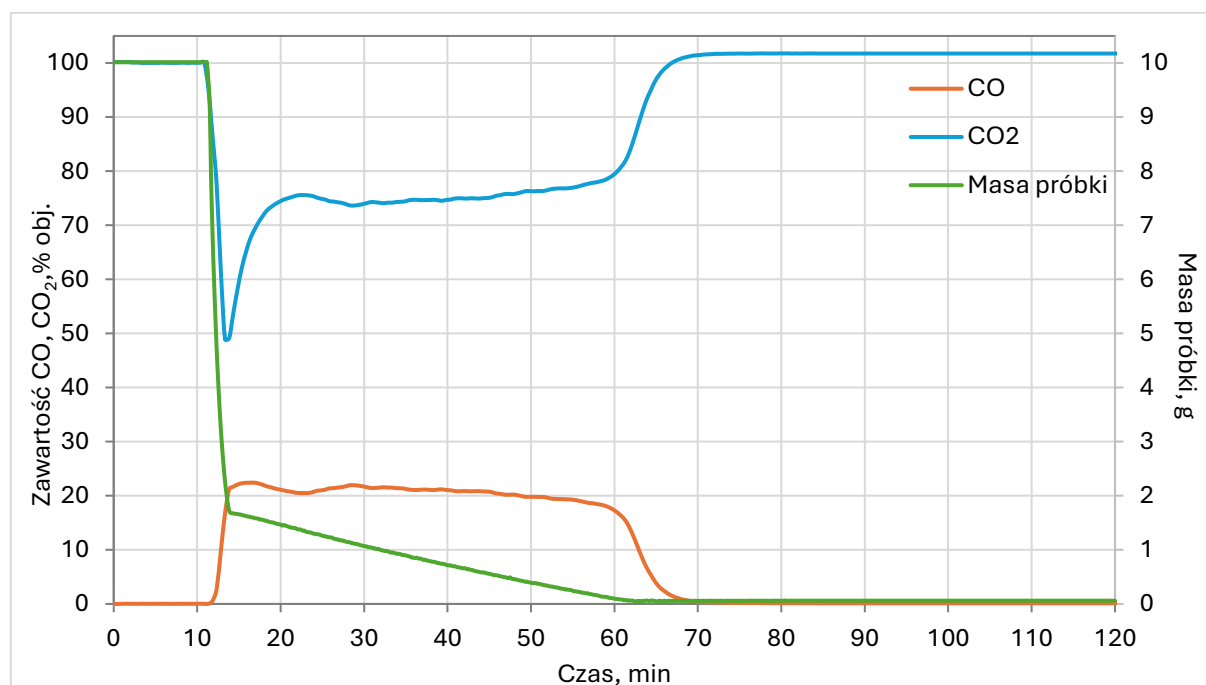
Rys. 33. Zestawienie wyników ciepła spalania Q_s w stanie suchym dla materiałów biomasowych oraz koksu

11.2.2 Reaktywność materiałów biomasowych

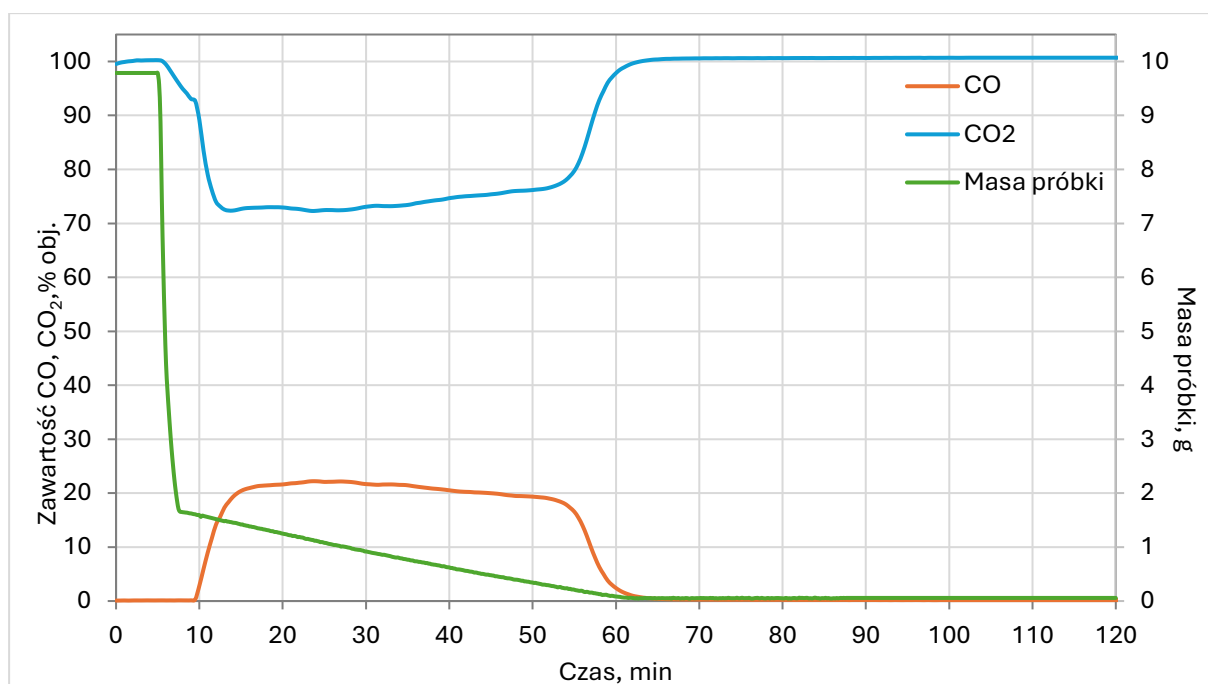
Wyniki pomiarów reaktywności materiałów biomasowych rozpatrzono w ujęciu całościowym (różnicy pomiędzy masą początkową, a końcową próbki poddanej badaniu) oraz w ujęciu etapowym. Etapowość procesu polegała na bardzo szybkim ubytku masy próbki w początkowej fazie pomiaru (etap 1) oraz na znacznie łagodniejszym ubytku masy próbki w kolejnej fazie badania (etap 2). W związku z powyższym prócz samej reaktywności (R), określono dodatkowo takie parametry jak ubytek masy próbki w etapie 2 wyrażany w procencie (U_{e2}) oraz czas trwania tego etapu (t_{e2}). Dla koksu nie wykazano etapowości charakterystycznej dla biomasy. Opracowane wyniki pomiarów przedstawiono w Tab. 13. Natomiast zmiany zawartości CO i CO₂ w fazie gazowej jak i zmiany masy badanych próbek w funkcji czasu zostały przedstawione na Rys. 35 – Rys. 47.

Tab. 13. Zestawienie wyników badań reaktywności wytypowanych materiałów biomasowych oraz koksu

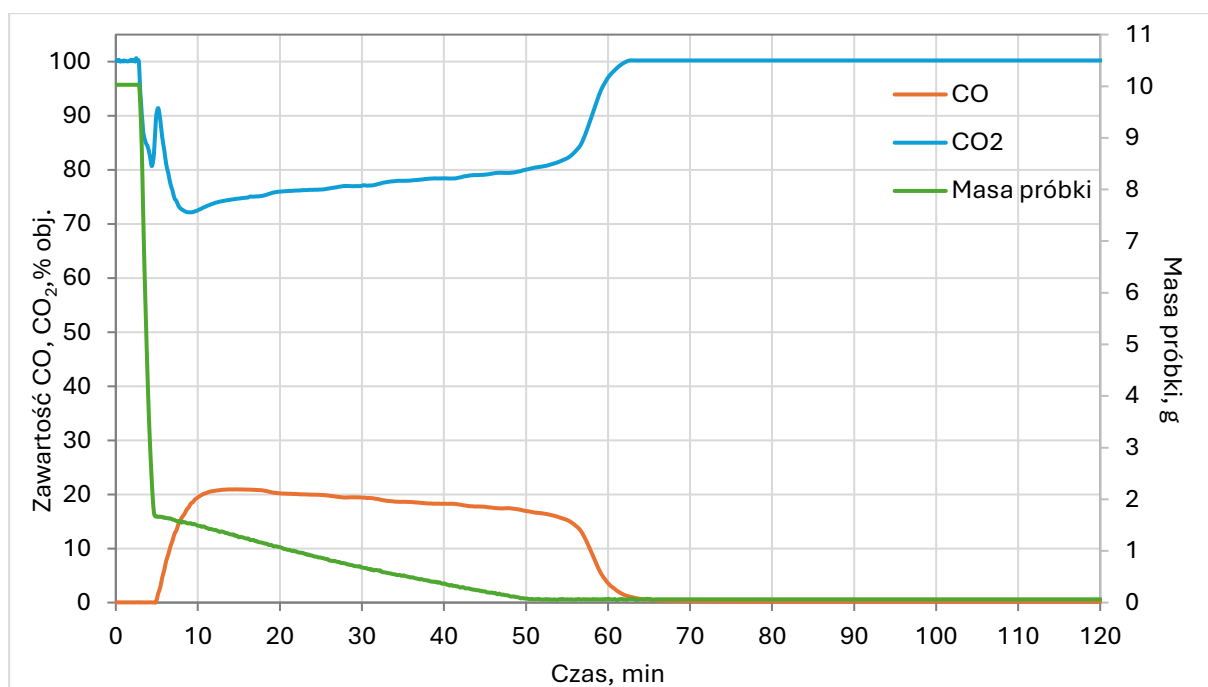
L.p.	Rodzaj materiału	Reaktywność, R%	Ubytek masy próbki U_{e2} %	Czas t_{e2} , min
1	Trociny bukowe	99,4	16,6	48,5
2	Trociny jesionowe	99,4	16,6	55,2
3	Trociny dębowe	99,4	16,5	45,7
4	Płyta meblowa I	99,3	19,4	56,8
5	Płyta meblowa II	99,1	19,0	57,8
6	Szyszki Sosny	98,5	25,5	73,5
7	Łuski Słonecznika	97,7	20,7	65,2
8	Łupiny orzecha włoskiego	99,5	19,0	57,3
9	Ziarna z ekstrakcji kawy	98,8	18,0	57,3
10	Wysłodki buraczane melasowe	93,5	16,8	53,5
11	Wysłodki buraczane niemelasowe	94,5	16,4	50,2
12	Makuch rzepakowy	94,9	14,7	69,7
13	Koks hutniczy	32,5	-	-



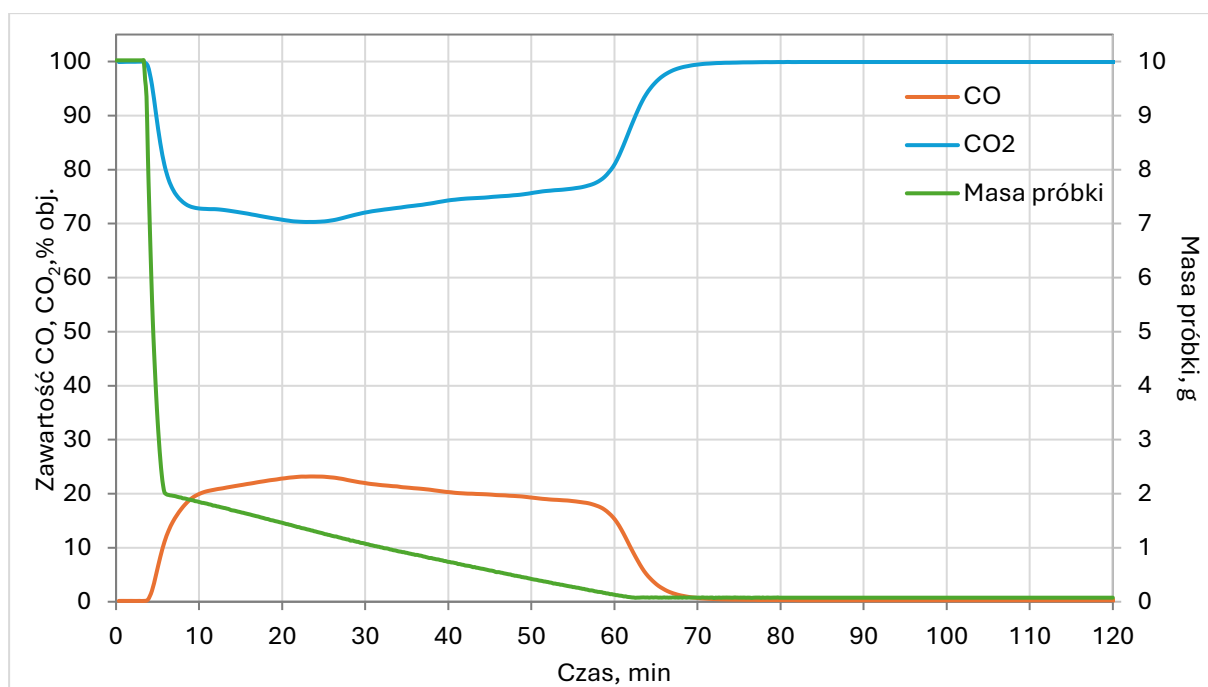
Rys. 34. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin bukowych



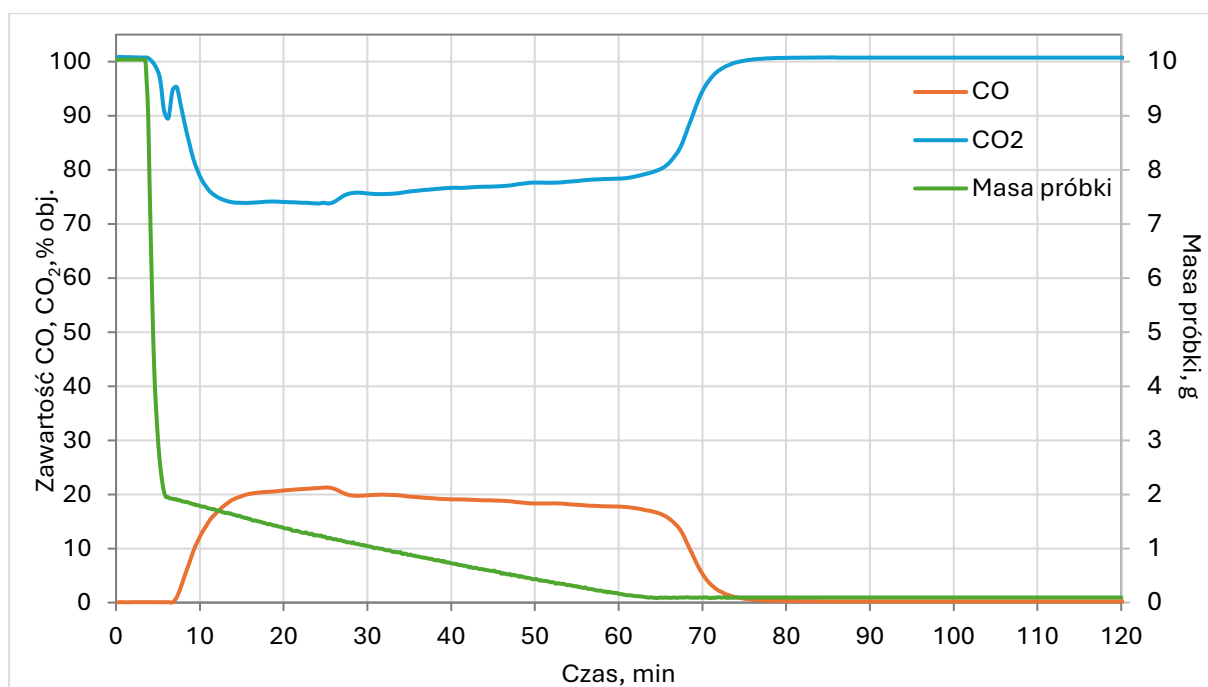
Rys. 35. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin jesionowych



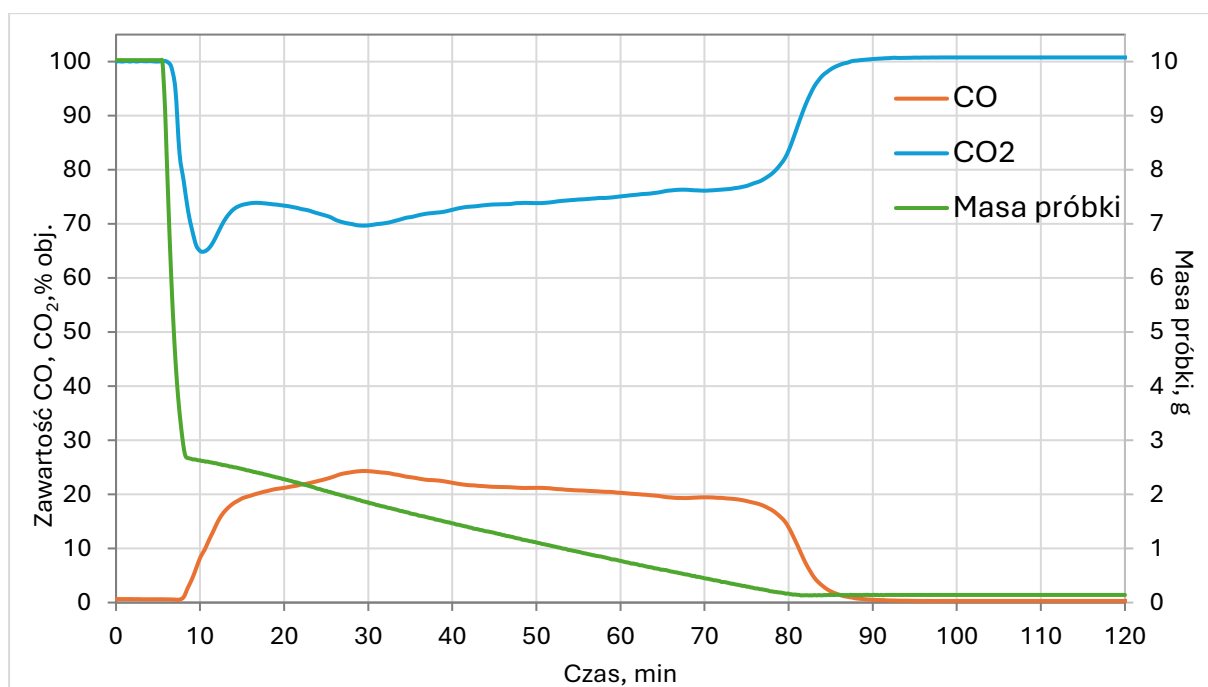
Rys. 36. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin dębowych



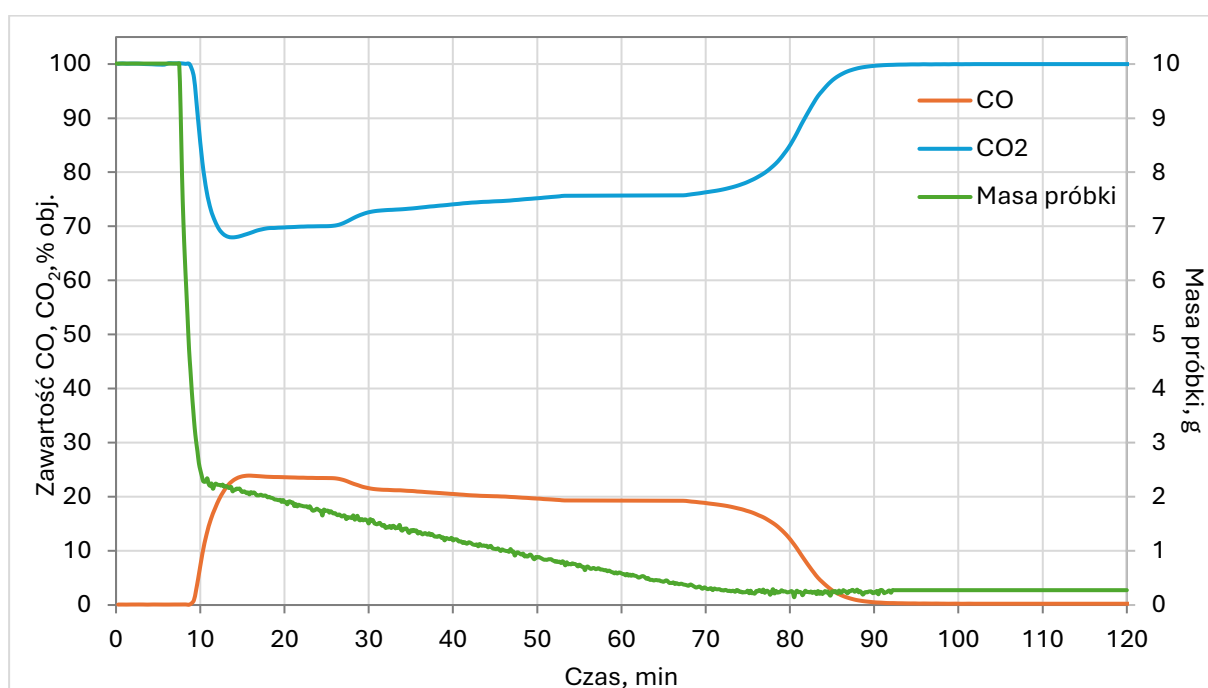
Rys. 37. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla płyty meblowej I



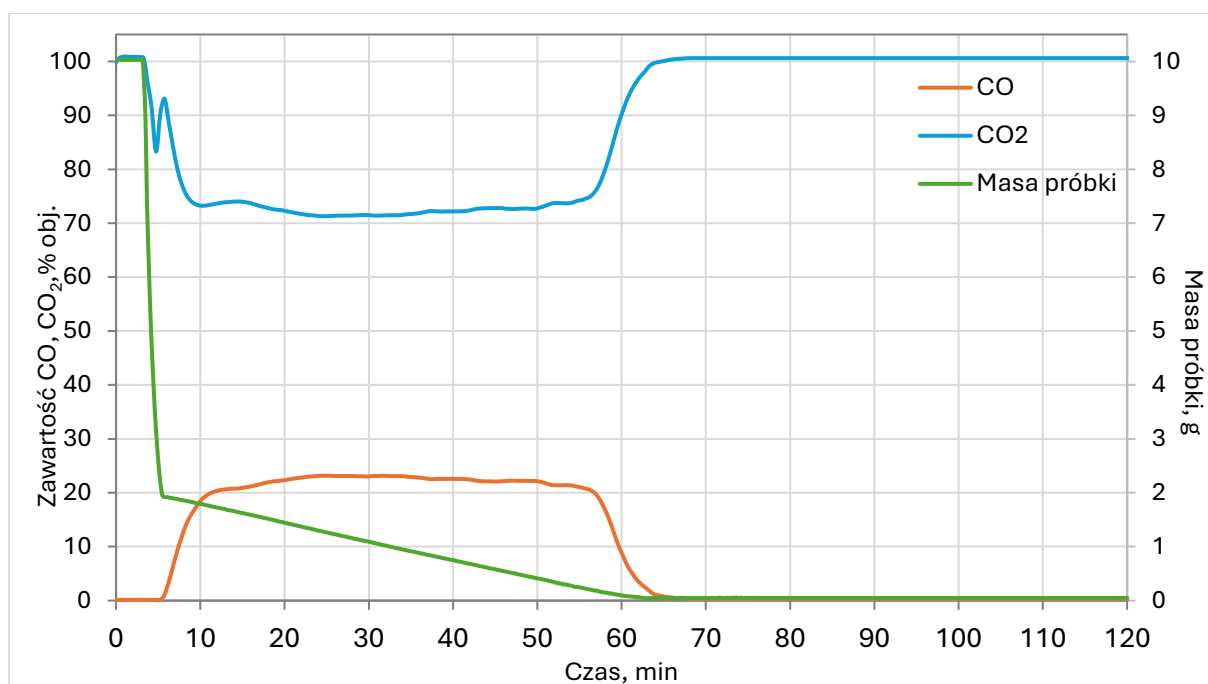
Rys. 38. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla płyty meblowej II



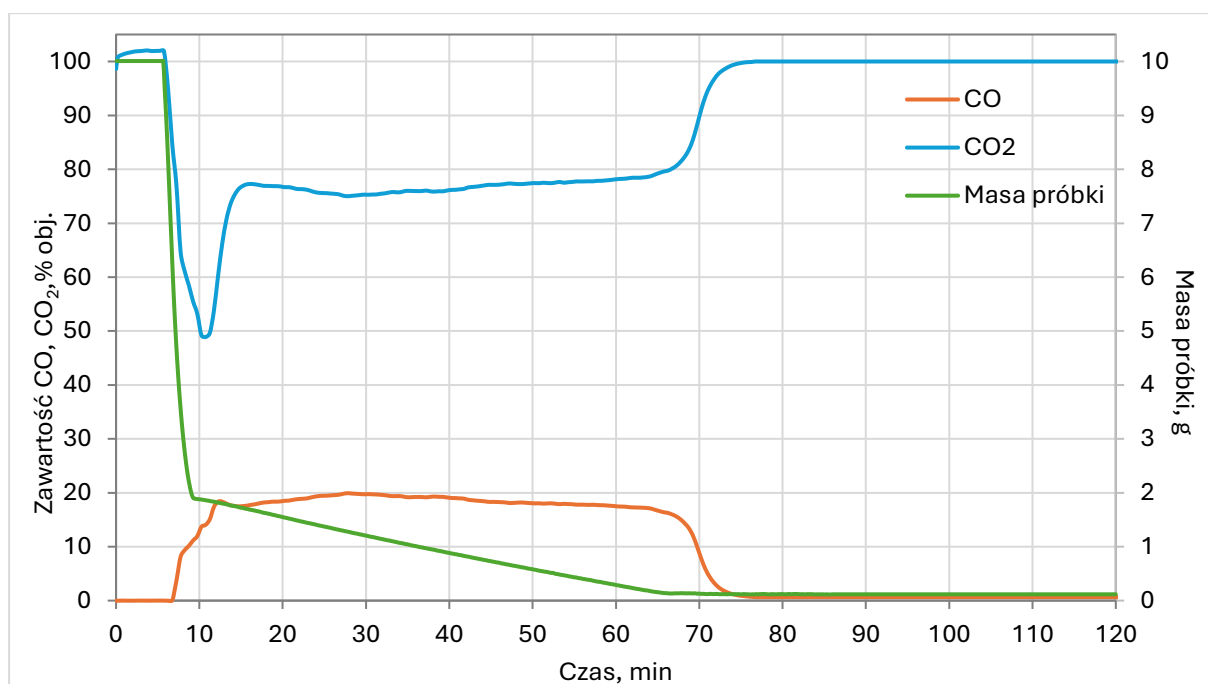
Rys. 39 Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla szyszek sosny



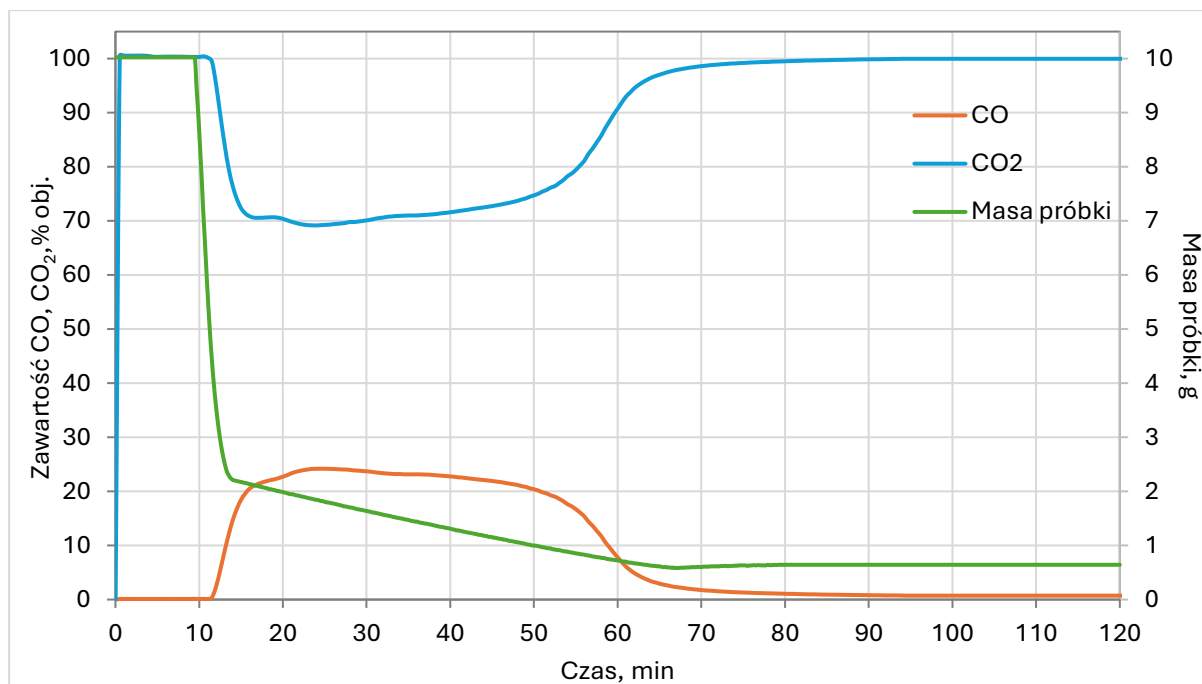
Rys. 40. Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla łusek słonecznika



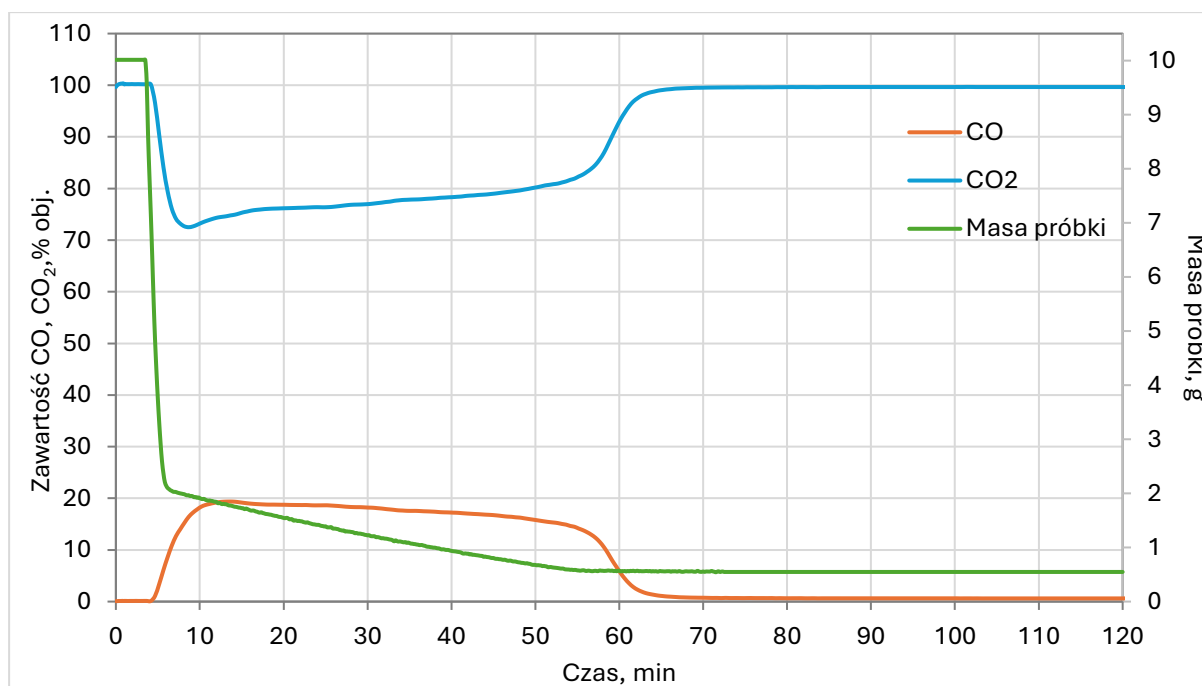
Rys. 41 Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla łupin orzecha włoskiego



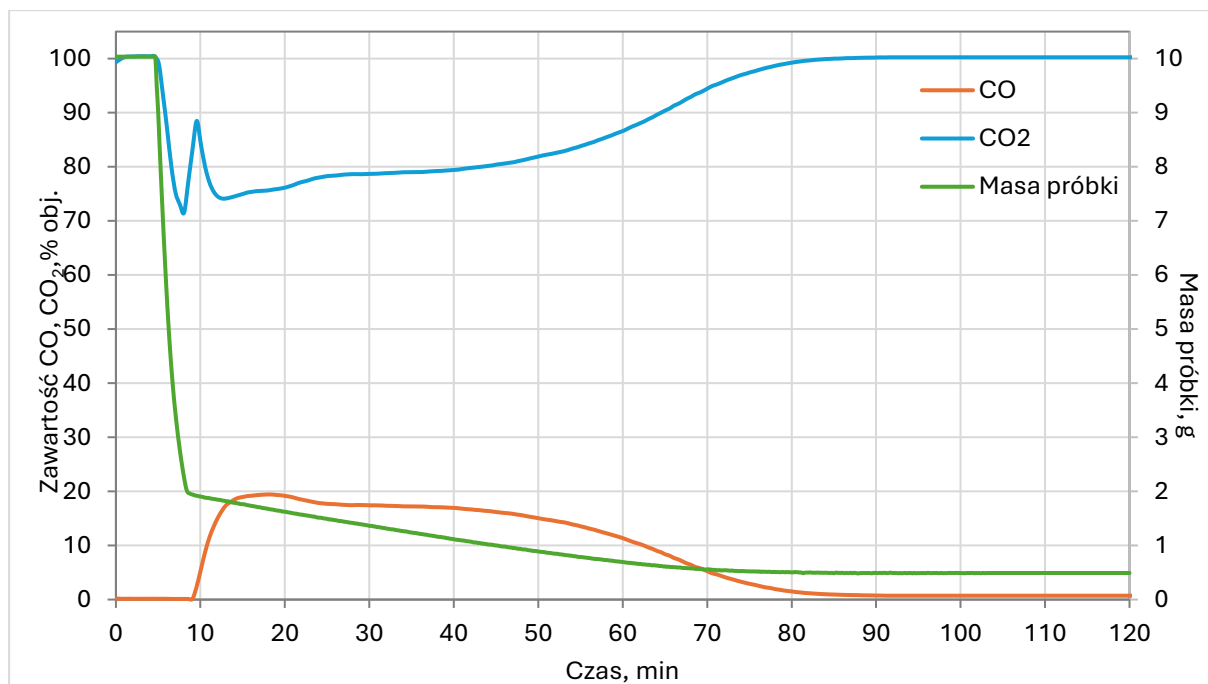
Rys. 42 Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla ziaren z ekstrakcji kawy



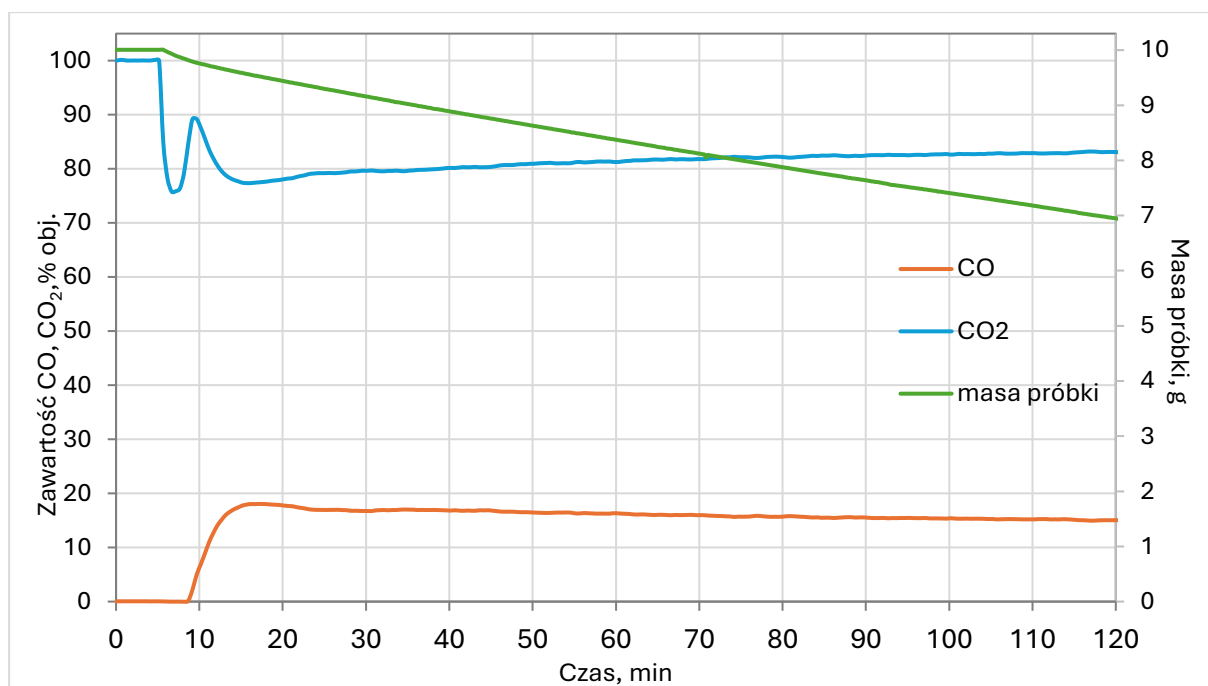
Rys. 43. Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla wyśódek buraczanych melasowych



Rys. 44. Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla wyśódek buraczanych niemelasowych



Rys. 45. Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla makuchu rzepakowego



Rys. 46. Zmiany zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla koksu hutniczego

11.3 Wyniki badań laboratoryjnych redukcji żużla za pośrednictwem biomasy i koksu

11.3.1 Wstępne przetopy redukcyjne – wytypowanie materiału biomasowego do właściwych serii badań redukcji żużla

Przeprowadzone wstępne badania w postaci przetopów redukcyjnych wszystkich wybranych materiałów biomasowych w temperaturze 1200°C miały na celu wytypowanie bio reduktora o najwyższej efektywności, który będzie miał zastosowanie w obydwu Etapach badawczych, czyli podczas realizacji prób laboratoryjnych jak i przy realizacji prób pilotowych.

Wyniki wstępnych prób przetopów redukcyjnych zrealizowanych z wykorzystaniem materiałów biomasowych zestawiono w Tab. 14. Jako kryterium umożliwiające ocenę przydatności i wytypowanie biomasy w procesie przyjęto: masę otrzymanego stopu. Zgodnie z przyjętą dla tych badań metodyką najwyższą wartość tego wskaźnika odnotowano w przypadku zastosowania jako reduktora biomasy w postaci makuchu rzepakowego.

Tab. 14. Zestawienie wyników w postaci mas substratów i produktów we wstępnych przetopach redukcyjnych

L.p.	Dodatek reduktora Dr % mas.	Reduktor	Masa żużla m_z , g	Masa żużla poredukcyjnego m_{rz} , g	Masa stopu m_s , g
1	5	Trociny bukowe	200	178,62	16,19
2		Trociny jesionowe		175,19	20,04
3		Trociny dębowe		177,68	16,84
4		Płyta meblowa I		175,12	19,96
5		Płyta meblowa II		174,89	19,57
6		Szyszki sosny		183,82	12,26
7		Łuski słonecznika		181,35	15,02
8		Łupiny orzecha włoskiego		159,41	16,17
9		Ziarna kawy po ekstrakcji		179,98	15,47
10		Wysłodki melasowe		192,77	3,70
11		Wysłodki niemelaowe		171,99	23,11
12		Makuch rzepakowy		172,28	24,53

11.3.2 Wyniki badań laboratoryjnych redukcji żużla - Serie IB - VIR

W oparciu o wyniki badań temperatury topnienia, lepkości żużla, oraz badania reaktywności przyjęto temperaturę procesu dla serii IB – 1300°C, Serii IIB – 1400°C oraz Serii IIIB - 1450°C, a czas wytrzymania próbki w temperaturze procesu równy 2 godz. Analogiczne parametry badań zostały zastosowane w Seriach IVR-VIR. Morfologię produktów przetopów redukcyjnych przedstawiono na Rys. 47. Zestawienie wyników w postaci masy substratów i produktów, zawartości Cu, Pb i Fe oraz uzysku Cu, Pb w stopie, a także stopnia usunięcia Cu i Pb z żużla w zależności od wielkości dodatku reduktora w postaci makuchu rzepakowego dla Serii IB-III B przedstawiono w Tab. 15. Analogiczne parametry dla badań referencyjnych z dodatkiem koksu (Seria IVR-VIR) zestawiono w Tab. 16.



Rys. 47. Morfologia rozdzielonych produktów przetopu w postaci stopu metalicznego i żużla poredukcyjnego

Uzysk Cu i Pb obliczono z zależności:

$$U = \frac{C_s * m_s}{C_z * m_z} * 100\% \quad (37)$$

gdzie:

U – uzysk dla Cu lub Pb %

C_s – zawartość Cu lub Pb w stopie % mas.

m_s – masa stopu po redukcji, g

C_z – zawartość Cu lub Pb w żużlu przed redukcją % mas.

m_z – masa żużla przed redukcją, g

Stopień usunięcia Cu i Pb wyznaczono zgodnie z zależnością:

$$L = \left(1 - \frac{C_{zr} * m_{zr}}{C_z * m_z}\right) * 100\% \quad (38)$$

gdzie:

L – stopień usunięcia Cu lub Pb z żużla %

C_z – zawartość Cu lub Pb w żużlu przed redukcją % mas.

C_{zr} – zawartość Cu lub Pb w żużlu po redukcji % mas.

C_z – zawartość Cu lub Pb w żużlu przed redukcją % mas.

m_z – masa żużla przed redukcją, g

Tab. 15. Zestawienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla w ramach Etap I dla Serii IB-IIIB

L.p.	Seria	Temperatura T, °C	Dodatek reduktora Dr, % mas.	Masa reduktora, mr, g	Masa żużla m _z , g	Masa stopu ms,g	Masa żużla poredukcyjnego m _{zr} , g	Zawartość w stopie C _s % mas.			Zawartość w żużlu poredukcyjnym C _{zr} % mas.			Uzysk metali w stopie U, %		Stopień usunięcia z żużla L, %	
								Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Cu	Pb
1	IB	1300	2	4	200	16,68	181,76	92,5	3,3	0,4	6,5	12,4	11,4	45,6	2,1	65,5	14,3
2			5	10		41,44	136,52	66,2	31,1	0,1	1,9	9,9	16,1	80,7	49,1	91,4	42,7
3			7	14		46,44	145,38	65,8	31,3	0,2	1,9	5,0	16,1	89,9	55,5	91,9	72,3
4			10	20		46,76	146,19	62,4	30,9	0,1	1,3	5,2	16,1	85,9	55,1	94,3	71,2
5			12	24		48,51	143,54	57,2	34,8	0,2	1,6	3,8	17,1	81,7	64,4	93,1	79,0
6			15	30		49,26	140,16	47,1	39,3	1,7	2,1	2,7	13,3	68,2	73,9	91,5	85,5
7			17	34		52,14	136,38	53,7	31,1	3,6	2,1	1,7	14,7	82,3	61,9	91,4	91,2
8			20	40		52,97	136,63	50,4	37,7	3,4	2,1	2,0	14,1	78,6	76,2	91,5	89,5
9	IIB	1400	2	4		19,27	177,59	88,5	2,1	0,3	7,1	11,7	11,1	50,2	1,5	50,2	1,5
10			5	10		44,21	148,62	62,0	29,5	0,2	1,9	8,6	16,8	80,7	49,7	80,7	49,7
11			7	14		46,41	145,24	64,3	29,5	0,1	1,2	4,5	16,7	87,8	52,2	87,8	52,2
12			10	20		52,09	139,30	53,4	37,8	0,2	0,9	3,2	16,4	81,8	75,2	81,8	75,2
13			12	24		56,19	132,88	52,9	36,7	1,0	0,8	1,8	16,3	87,4	78,6	87,4	78,6
14			15	30		58,5	129,98	51,5	36,0	3,7	0,6	1,3	16,9	88,5	80,5	88,5	80,5
15			17	34		59,71	129,82	51,1	36,6	4,4	0,6	0,8	12,5	89,7	83,5	89,7	83,5
16			20	40		58,95	130,60	49,9	38,2	4,8	0,7	0,7	14,2	86,6	85,8	86,6	85,8
17	IIIB	1450	2	4		21,33	175,13	88,3	3,7	0,1	6,0	11,8	11,0	55,4	3,0	68,4	19,7
18			5	10		46,18	146,61	61,8	30,4	0,1	1,4	6,3	14,3	84,0	53,6	93,5	62,1
19			7	14		52,84	138,55	57,0	34,4	0,7	1,1	2,8	14,2	88,6	69,4	95,4	84,3
20			10	20		56,72	133,14	49,2	38,2	1,9	0,6	1,4	13,1	82,1	82,8	97,5	92,5
21			12	24		59,93	130,60	51,1	34,6	4,4	0,4	0,7	12,7	90,0	79,1	98,6	96,2
22			15	30		59,15	129,77	51,3	36,0	4,1	0,6	0,6	13,2	89,3	81,2	97,8	96,9
23			17	34		62,52	124,48	47,5	34,6	8,6	0,7	0,5	11,4	87,3	82,5	97,3	97,7
24			20	40		59,83	129,51	50,1	33,6	6,9	0,4	0,7	13,5	88,2	76,8	98,3	96,5

Tab. 16. Zestawienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla w ramach Etap II dla Serii IVR-VIR

L.p.	Seria	Temperatura T, °C	Dodatek reduktora D _r % mas.	Masa reduktora, m _r , g	masa żużla m _z , g	Masa stopu m _s ,g	Masa żużla poredukcyjnego m _{zr} , g	Pozostałość nieprzereagowanego reduktora P _r , g	Zawartość w stopie C _s % mas.			Zawartość w żużlu poredukcyjnym C _{zr} % mas.			Uzysk metali w stopie U %		Stopień usunięcia z żużla L, %	
									Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Cu	Pb
1	IVR	1300	5	10	200	23,61	166,40	2,09	91,7	6,1	0,1	5,8	13,5	15,0	63,6	5,5	71,7	14,2
2			10	20		33,47	154,11	11,0	70,2	25,9	1,1	2,1	10,1	17,3	69,1	33,1	90,6	40,5
3			15	30		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	VR	1400	5	10		22,49	150,90	0	87,3	5,1	0,3	3,5	10,8	14,7	57,8	4,4	84,5	37,5
5			10	20		35,41	149,26	11,83	70,4	26,3	0,5	2,2	8,2	17,3	68,9	33,3	90,1	51,7
6			15	30		51,11	131,77	18,41	57,2	31,3	2,2	1,0	1,4	16,5	86,0	61,0	96,1	93,1
7	VIR	1450	5	10		25,01	161,12	1,34	88,7	9,1	0,2	4,8	10,5	15,5	65,2	8,7	77,2	35,3
8			10	20		41,86	138,81	8,69	67,6	25,7	0,2	1,4	2,8	14,7	83,3	41,1	92,1	79,9
9			15	30		56,06	122,13	16,11	49,2	39,1	7,8	0,4	0,3	6,7	81,1	83,7	98,7	98,5

Dla jednego z eksperymentów redukcji (Seria VIR, D_r – 15% mas.) nie było możliwe rozdzielenie powstałych produktów ze względu na niską koagulację fazy metalicznej (Rys. 48).



Rys. 48. Widok produktów eksperymentu dla Serii VIR i D_r - 15% mas.

Dla każdego z eksperymentów sporządzono bilans masowy obejmujący główne pierwiastki tj.: Cu, Pb i Fe. Bilans opracowano w oparciu o zależność (39), a wyniki zamieszczono w Tab. 17-48

$$B = \frac{\sum m_{wyjciowa}}{\sum m_{wejciowa}} * 100\% \quad (39)$$

gdzie:

B – Poziom zbilansowania%

$m_{wyjciowa}$ – masa Cu lub Pb lub Fe w danej fazie w produktach, g

$m_{wejciowa}$ – masa Cu lub Pb lub Fe w danej fazie w substratach, g

Tab. 17. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	4,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,01	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	16,68	15,43	0,55	0,07
Żużel poredukcyjny	181,76	11,81	22,54	20,72
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-5,57	-6,76	-3,11	-1,81
Poziom zbilansowania %	97,3	80,1	88,1	92,0

Tab. 18. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	41,44	27,43	12,89	0,04
Żużel poredukcyjny	151,52	2,88	15,00	24,39
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-17,06	-3,69	1,69	1,83
Poziom zbilansowania %	91,9	89,1	106,4	108,1

Tab. 19. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7% mas względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	14,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	46,44	30,56	14,54	0,09
Żużel poredukcyjny	145,38	2,76	7,27	23,41
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-22,21	-0,69	-4,40	0,90
Poziom zbilansowania %	89,6	98,0	83,2	104,0

Tab. 20. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	20,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,01	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	46,76	29,18	14,45	0,05
Żużel poredukcyjny	146,19	1,90	7,60	23,54
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-27,06	-2,92	-4,15	0,98
Poziom zbilansowania %	87,7	91,4	84,2	104,4

Tab. 21. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12% mas względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	24,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	48,51	27,75	16,88	0,10
Żużel poredukcyjny	143,54	2,30	5,45	24,55
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-31,97	-3,96	-3,87	2,04
Poziom zbilansowania %	85,7	88,4	85,2	109,0

Tab. 22. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	30,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	49,26	23,20	19,36	0,84
Żużel poredukcyjny	140,16	2,94	3,78	18,64
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-40,62	-7,86	-3,06	-3,13
Poziom zbilansowania %	82,3	76,9	88,3	86,2

Tab. 23. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	34,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,01	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	52,14	28,00	16,22	1,88
Żużel poredukcyjny	136,38	2,86	2,32	20,05
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-45,49	-3,14	-7,67	-0,68
Poziom zbilansowania %	80,6	90,8	70,7	97,0

Tab. 24. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20% mas. względem masy żużla (seria IB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	40,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	52,97	26,70	19,97	1,80
Żużel poredukcyjny	136,63	2,87	2,73	19,26
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-50,42	-4,44	-3,50	-1,54
Poziom zbilansowania %	79,0	87,0	86,6	93,2

Tab. 25. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2% mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	4,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,01	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	19,27	17,05	0,40	0,06
Żużel poredukcyjny	177,59	12,61	20,78	19,71
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-7,15	-4,34	-5,02	-2,83
Poziom zbilansowania %	96,5	87,2	80,8	87,5

Tab. 26. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,05	34,01	26,21	22,61
Produkty, g				
Stop	44,21	27,43	13,02	0,09
Żużel poredukcyjny	148,62	2,78	12,84	24,97
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-17,22	-3,80	-0,34	2,45
Poziom zbilansowania %	91,8	88,8	98,7	110,8

Tab. 27. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7% mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	14,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	46,41	29,86	13,68	0,02
Żużel poredukcyjny	145,24	1,74	6,54	24,26
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-22,38	-2,40	-5,99	1,68
Poziom zbilansowania %	89,5	92,9	77,2	107,4

Tab. 28. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	20,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	52,09	27,82	19,70	0,10
Żużel poredukcyjny	139,30	1,25	4,46	22,85
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-28,65	-4,93	-2,05	0,34
Poziom zbilansowania %	87,0	85,5	92,3	101,5

Tab. 29. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12% mas względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	24,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	56,19	29,72	20,62	0,56
Żużel poredukcyjny	132,88	1,06	2,39	21,66
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-34,96	-3,22	-3,19	-0,38
Poziom zbilansowania %	84,4	90,5	87,8	98,3

Tab. 30. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	30,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	58,50	30,13	21,47	2,16
Żużel poredukcyjny	129,98	0,78	1,69	21,97
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-41,55	-3,10	-3,04	1,53
Poziom zbilansowania %	81,9	90,9	88,4	106,8

Tab. 31. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17 % mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	34,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	59,71	30,51	21,85	2,63
Żużel poredukcyjny	129,82	0,78	1,04	16,23
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-44,49	-2,71	-3,31	-3,75
Poziom zbilansowania %	81,0	92,0	87,4	83,4

Tab. 32. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20 % mas. względem masy żużla (seria IIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	40,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	58,95	29,42	22,52	2,83
Żużel poredukcyjny	130,60	0,91	0,91	18,55
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-50,47	-3,67	-2,77	-1,23
Poziom zbilansowania %	79,0	89,2	89,4	94,6

Tab. 33. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	4,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,01	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	21,33	18,83	0,79	0,02
Żużel poredukcyjny	175,13	10,51	20,67	19,26
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-7,55	-4,66	-4,75	-3,32
Poziom zbilansowania %	96,3	86,3	81,9	85,3

Tab. 34. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	46,18	28,54	14,04	0,05
Żużel poredukcyjny	146,61	2,05	9,24	20,97
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-17,24	-3,41	-2,93	-1,59
Poziom zbilansowania %	91,8	90,0	88,8	93,0

Tab. 35. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	14,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	52,84	30,12	18,18	0,37
Żużel poredukcyjny	138,55	1,52	3,88	19,81
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-22,64	-2,36	-4,15	-2,42
Poziom zbilansowania %	89,4	93,1	84,2	89,3

Tab. 36. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	20,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	56,72	27,91	21,67	1,08
Żużel poredukcyjny	133,14	0,80	1,86	17,44
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-30,16	-5,30	-2,67	-4,08
Poziom zbilansowania %	86,3	84,4	89,8	81,9

Tab. 37. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	24,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	59,93	30,62	20,74	2,64
Żużel poredukcyjny	130,60	0,52	0,91	16,59
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-33,49	-2,86	-4,55	-3,38
Poziom zbilansowania %	85,1	91,6	82,6	85,0

Tab. 38. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	30,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,05	34,01	26,21	22,61
Produkty, g				
Stop	59,15	30,34	21,29	2,43
Żużel poredukcyjny	129,77	0,78	0,78	17,13
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-41,13	-2,89	-4,13	-3,05
Poziom zbilansowania %	82,1	91,5	84,2	86,5

Tab. 39. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17% mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	34,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	62,52	29,70	21,63	5,38
Żużel poredukcyjny	124,48	0,87	0,62	14,07
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-47,04	-3,44	-3,95	-3,16
Poziom zbilansowania %	79,9	89,9	84,9	86,0

Tab. 40. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20% mas. względem masy żużla (seria IIIB)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	40,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	59,83	29,97	20,10	4,13
Żużel poredukcyjny	129,51	0,52	0,91	17,48
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-50,69	-3,51	-5,19	-0,99
Poziom zbilansowania %	78,9	89,7	80,2	95,6

Tab. 41. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IVR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	31,40	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	23,61	21,65	1,44	0,02
Żużel poredukcyjny	166,49	9,66	22,48	24,97
Nieprzereagowany reduktor	2,1	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-17,83	-0,10	-2,29	2,39
Poziom zbilansowania %	91,5	99,7	91,3	110,6

Tab. 42. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IVR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	20,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,02	31,40	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	33,47	23,50	8,67	0,37
Żużel poredukcyjny	154,11	3,24	15,57	26,66
Nieprzereagowany reduktor	11,0	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-21,47	-4,67	-1,97	4,43
Poziom zbilansowania %	90,2	85,1	92,5	119,6

Tab. 43. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria VR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,00	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	22,49	19,63	1,15	0,07
Żużel poredukcyjny	150,90	5,28	16,30	22,18
Nieprzereagowany reduktor	0,0	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-36,64	-9,09	-8,76	-0,35
Poziom zbilansowania %	82,6	73,3	66,6	98,4

Tab. 44. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria VR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	20,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	35,41	24,93	9,31	0,18
Żużel poredukcyjny	149,26	3,28	12,24	25,82
Nieprzereagowany reduktor	11,8	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-23,54	-5,79	-4,65	3,39
Poziom zbilansowania %	89,3	83,0	82,2	115,0

Tab. 45. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	30,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	51,11	29,23	16,00	1,12
Żużel poredukcyjny	131,77	1,32	1,84	21,74
Nieprzereagowany reduktor	18,4	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-28,75	-3,45	-8,36	0,26
Poziom zbilansowania %	87,5	89,8	68,1	101,2

Tab. 46. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria VIR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	10,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	25,01	22,18	2,28	0,05
Żużel poredukcyjny	161,12	7,73	16,92	24,97
Nieprzereagowany reduktor	1,3	0,0	0,0	0,0
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-22,56	-4,09	-7,01	2,42
Poziom zbilansowania %	89,3	88,0	73,2	110,7

Tab. 47. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VIR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	15,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,03	34,01	26,20	22,60
Produkty, g				
Stop	41,86	28,30	10,76	0,08
Żużel poredukcyjny	138,81	1,94	3,89	20,41
Nieprzereagowany reduktor	8,69	0,00	0,00	0,00
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-25,67	-3,76	-11,56	-2,11
Poziom zbilansowania %	88,1	88,9	55,9	90,6

Tab. 48. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VIR)

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, g				
Reduktor	30,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	200,04	34,01	26,21	22,60
Produkty, g				
Stop	56,06	27,58	21,92	4,37
Żużel poredukcyjny	122,13	0,49	0,37	8,18
Nieprzereagowany reduktor	16,11	0,00	0,00	0,00
Bilans				
Różnica bilansowa, g	-35,74	-5,94	-3,92	-10,05
Poziom zbilansowania %	84,5	82,5	85,0	55,5

12. Wyniki Badań – Etap II

W oparciu o wyniki laboratoryjnych badań redukcji żużla (Etap I) wytypowano do prób pilotowych dodatek makuchu rzepakowego względem masy żużla na poziomie 12% mas. Jako temperaturę procesu przyjęto 1450°C.

12.1 Wyniki opracowania wsadu do badań pilotowych

Do realizacji badań w skali pilotowej (Etap II) przyjęto, że bioreduktor ze względu na swoją reaktywność powinien posiadać postać wydłużającą czas kontaktu zarówno w trakcie nagrzewania pieca jak i w trakcie realizacji procesu redukcji. W oparciu o możliwości techniczne oraz doświadczenie zdecydowano o wytworzeniu brykietów jako materiału stosowanego bezpośrednio w próbach. W celu uzyskania odpowiedniej postaci materiału przeprowadzono szereg testów aglomeracji dla kilku wariantów mieszanek żużla, biomasy oraz dodatków spajających, które poddano prasowaniu. Ilości składników w przeliczeniu na 100 g żużla przedstawiono w

Tab. 49. W tabeli przedstawiono również wyniki testów wytrzymałości mechanicznej aglomeratów.

Tab. 49. Zestawienie wariantów składników brykietów oraz wyniki testów wytrzymałości mechanicznej

Wariant	Makuch rzepakowy, g	Żużel, g	Bentonit, g	ług posulfitowy, g	Wytrzymałość na zrzut	Wytrzymałość na ściskanie, kN/cm ²
1	10	100	10	-	1/3	0,90
2	20			-	1/3	0,43
3	20			5	3/3	0,69
4	24				2/3	0,60
5	30				0/3	0,13

W tym przypadku wytypowano Wariant 4, który cechował się stosunkowo wysokim udziałem dodatku makuchu rzepakowego w brykiecie oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Na Rys. 49.



Rys. 49. Morfologia bryketu otrzymywanego po prasowaniu mieszanki głównych substratów z lepiszczem za pomocą prasy laboratoryjnej

12.2 Wyniki pilotowych badań redukcji żużla za pośrednictwem biomasy i koksu

Średni skład aglomeratów wykorzystanych w Etapie II – tj. w próbach pilotowych przedstawiono w Tab. 50, a ich morfologię na Rys. 50, natomiast szczegółowe parametry procesowe wszystkich pilotowych prób redukcji żużla zostały zestawione w Tab. 51.

W

Tab. 52 zestawiono masy substratów i produktów uzyskane dla poszczególnych Prób, natomiast w Tab. 53 przedstawiono wyniki zawartości Cu, Pb i Fe w produktach – stopie oraz żużlu odpadowym. Analogicznie jak w przypadku badań wykonanych w ramach Etapu I dla Etapu II wykonano obliczenia bilansowe, wyniki przedstawiono w Tab. 54-56.

Tab. 50. Całkowity skład aglomeratów stanowiących część wsadu dla prób pilotowych P1 i P2

Żużel , kg	Makuch rzepakowy , kg	Bentonit, kg	Ług posulfitowy, kg
7,00	1,68	0,70	0,35



Rys. 50. Morfologia bryketu otrzymywanego po prasowaniu mieszanki głównych substratów z lepiszczem za pomocą pilotowej prasy walcowej

Tab. 51. Parametry procesowe dla pilotowych prób redukcji żużla

Próba	Etap procesu, min				Temperatura, °C		Zużycie energii elektrycznej, kWh	Zużycie elektrod, kg
	Topienie	Redukcja	Sedymentacja	Suma	redukcja	spust		
P1	70	75	20	165	1483	1420	88	0,95
P2	70	150	20	240	1493	1323	95	1,07
P3	90	180	20	290	1458	1412	99	1,25

Tab. 52. Zestawienie mas substratów i produktów pilotowych prób redukcji żużla

Próba	Substraty, kg						Produkty, kg		
	Mieszanka rozruchowa	Żużel	Biomasa	bentonit	ług posulfitowy	Koks	Żużel	Stop	Pyły
P1	3,00	14	7,00	1,68	0,35	-	10,20	2,27	0,80
P2	3,00	14	7,00	1,68	0,35	0,30	10,88	3,08	0,99
P3	3,00	14	-	-	-	1,40	9,98	2,38	1,04

Tab. 53. Zawartości Cu, Pb i Fe w poszczególnych produktach pilotowych prób redukcji żużla

Próba	Stop			Żużel poredukcyjny			Pyły z filtrów workowych		
	Zawartość C _s % mas.			Zawartość C _{zr} % mas.			Zawartość C _p % mas.		
	Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Fe	Cu	Pb	Fe
P1	65,2	15,2	9,6	2,0	1,0	10,2	3,8	53,5	-
P2	65,5	14,7	11,2	1,0	0,2	10,3	3,9	61,8	-
P3	64,5	2,8	20,4	0,9	0,1	4,2	3,1	69,5	-

Tab. 54. Bilans masowy dla próby pilotowej P1

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, kg				
Makuch rzepakowy	1,68	0,00	0,00	0,00
ług posulfitowy	0,35	0,00	0,00	0,00
Bentonit	0,70	0,00	0,00	0,00
Mieszanka rozruchowa	3,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	14,00	2,38	1,83	1,58
Produkty, kg				
Stop	2,27	1,48	0,35	0,22
Żużel poredukcyjny	10,20	0,21	0,10	1,04
Pyły	0,80	0,03	0,43	0,00
Bilans				
Różnica bilansowa, kg	-6,47	-0,66	-0,96	-0,32
Poziom zbilansowania %	67,2	72,2	47,7	79,6

Tab. 55. Bilans masowy dla próby pilotowej P2

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, kg				
Makuch rzepakowy	1,68	0,00	0,00	0,00
Koks	0,30	0,00	0,00	0,00
Ług posulfitowy	0,35	0,00	0,00	0,00
Bentonit	0,70	0,00	0,00	0,00
Mieszanka rozruchowa	3,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	14,00	2,38	1,83	1,58
Produkty, kg				
Stop	3,08	2,02	0,45	0,34
Żużel poredukcyjny	10,88	0,11	0,02	1,12
Pyły	0,99	0,04	0,61	0,00
Bilans				
Różnica bilansowa, kg	-5,09	-0,22	-0,75	-0,12
Poziom zbilansowania %	74,6	90,9	59,0	92,6

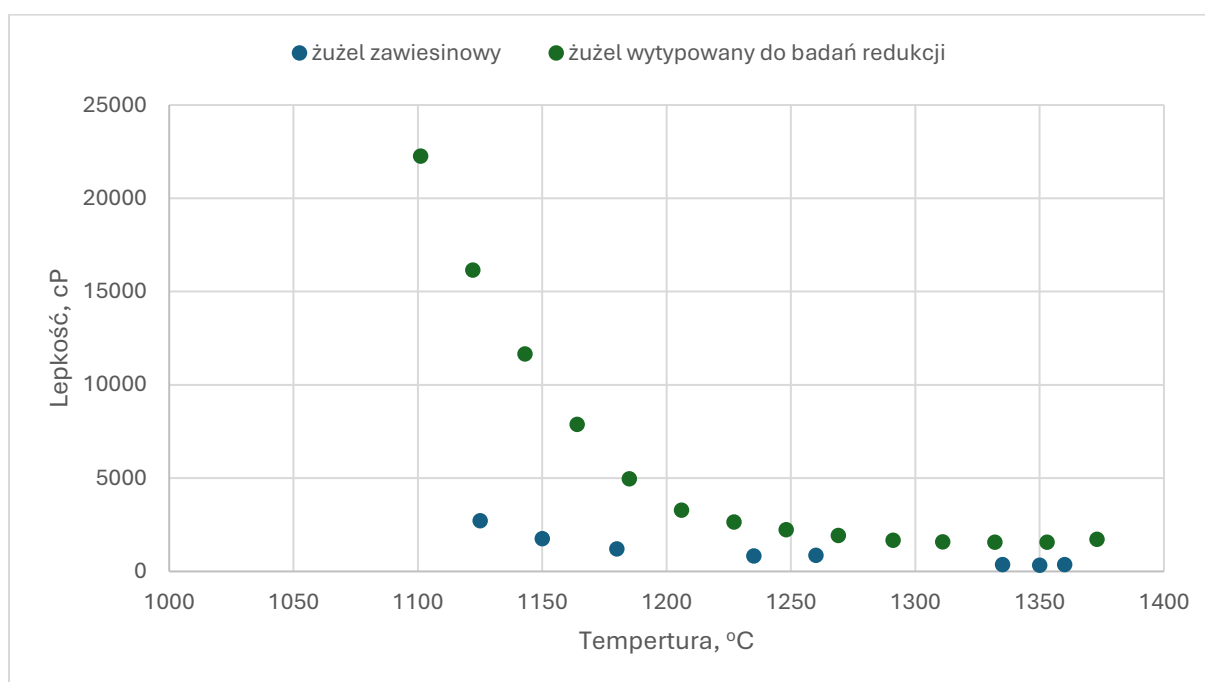
Tab. 56. Bilans masowy dla próby pilotowej P3

	Suma	Cu	Pb	Fe
Substraty, kg				
Koks	1,40	0,00	0,00	0,00
Mieszanka rozruchowa	3,00	0,00	0,00	0,00
Żużel	14,00	2,38	1,83	1,58
Produkty, kg				
Stop	2,38	1,54	0,07	0,49
Żużel poredukcyjny	10,00	0,09	0,01	0,42
Pyły	1,04	0,03	0,72	0,00
Bilans, kg				
Różnica bilansowa	-4,98	-0,72	-1,03	-0,67
Poziom zbilansowania %	72,9	69,7	43,6	57,4

13. Omówienie wyników badań – Etap I

13.1 Właściwości fizykochemiczne żużla

Przeprowadzone badania właściwości fizykochemicznych żużla pozwoliły określić temperaturę początku mięknięcia (T_p), która wyniosła 788 °C, temperaturę mięknięcia (T_m) - 857 °C, a oraz temperaturę topnienia (T_t) wynoszącą 891 °C. Wykonane pomiary lepkości pozwoliły określić zakres temperaturowy, w których lepkość żużla przyjmuje najniższe wartości. W temperaturze 1200°C jest to 3285 cP, dalszy wzrost temperatury nie wpływa już na spadek lepkości. W zakresie temperatur poniżej 1200°C lepkość wzrasta znacząco. Na Rys. 51 przedstawiono porównanie lepkości od temperatury żużla wytypowanego do badań redukcji z żużlem zawiesinowym. W odniesieniu do analizowanego zakresu temperaturowego żużel zawiesinowy cechował się niższymi wartościami lepkości w stosunku do żużla zastosowanego w pracy. Jednakże w zakresie temperatur 1250 – 1450°C lepkości obydwu żużli były do siebie zbliżone.



Rys. 51. Zestawienie lepkości żużla wytypowanego do badań redukcji oraz żużla zawiesinowego względem temperatury [103].

13.2 Właściwości fizykochemicznych biomasy i koksu

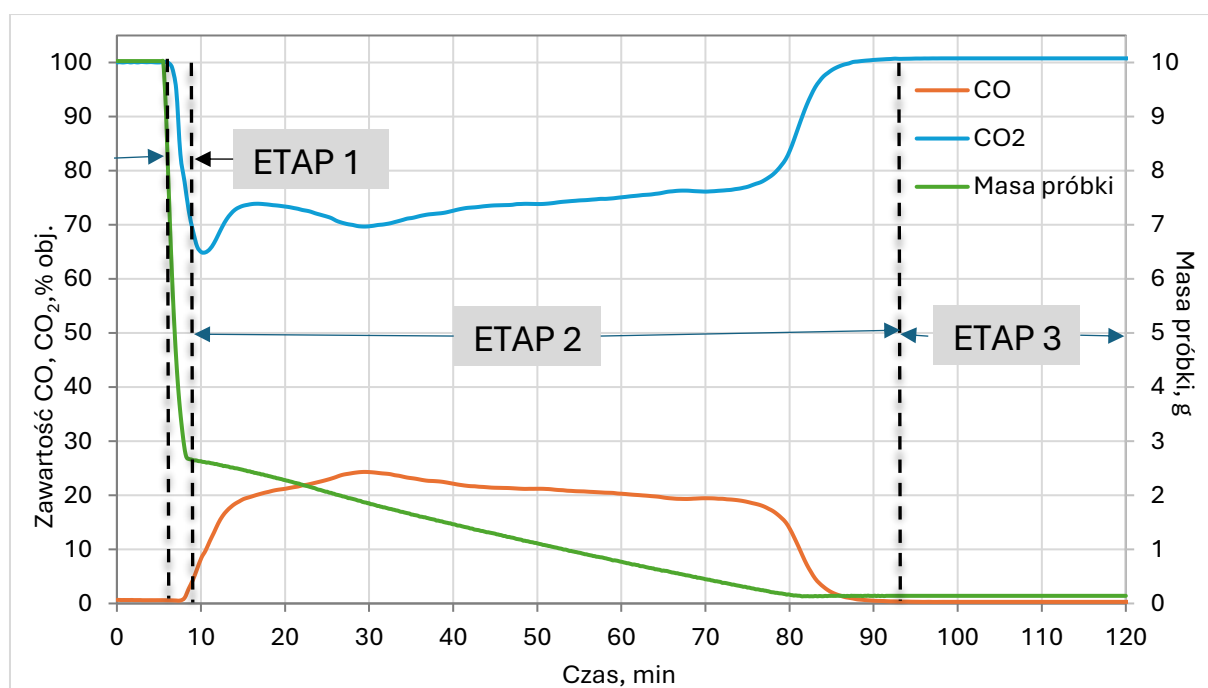
Ze względu na różnice w zawartości wilgotności w materiałach poddawanych pomiarom kalorymetrycznym, jako parametr odniesienia przyjęto ciepło spalania w stanie suchym. Najwyższą wartość tego parametru cechował się makuch rzepakowy, którego Q_s wyniosło średnio 24755 J/g, następnie ziarna kawy po ekstrakcji, dla których Q_s wyniosło 22394 J/g, trzeci materiał stanowiły szyszki sosny w przypadku, których wartość ciepła spalania wyniosła 22494 J/g. W stosunku do koksu, dla którego wartość Q_s wynosi (30730 J/g) biomasa cechuje się znacznie mniejszym ciepłem spalania. W Tab. 57 zestawiono uzyskane wyniki badań własnych ciepła spalania z danymi literaturowymi.

Tab. 57. Zestawienie wyznaczonych wartości ciepła spalania w stanie suchym wytypowanych materiałów biomasowych oraz koksu z danymi literaturowymi [96,104–111].

L.p.	Materiał	Ciepła spalania w stanie suchym Q_s , MJ/kg	Ciepła spalania w stanie suchym – dane z literatury Q_s , MJ/kg
1	Trociny bukowe	18	19 – 20
2	Trociny dębowe	18	
3	Trociny jesionowe	19	
4	Płyta meblowa I	19	16-18
5	Płyta meblowa II	19	
6	Ziarna kawy po ekstrakcji	22	20-23
7	Makuch rzepakowy	25	26
8	Łupiny orzecha włoskiego	20	19-20
9	Płyta meblowa I	19	16-18
10	Płyta meblowa II	19	
11	Łuski słonecznika	20	19
12	Szyszki sosnowe	22	20
13	Wysłodki b. niemelasowane	18	18
14	Wysłodki b. melasowane	17	
15	Koks hutniczy	31	28-30

Wyznaczone wartości ciepła spalania pozostają w dużej zgodności z wartościami prezentowanymi w literaturze. Istniejące rozbieżności (szyszki sosny) mogą wynikać z dużej różnorodności biomasy i regionu świata, z którego ona pochodzi.

Na podstawie uzyskanych wyników reaktywności stwierdzić można, iż dla wszystkich materiałów biomasowych parametr ten jest bardzo wysoki, ($> 93\%$) znacząco przewyższający reaktywność koksu hutniczego ($\sim 33\%$). Najniższe jego wartości uzyskano dla wyśłodek buraczanych melasowanych i niemelasowanych oraz makuchu rzepakowego ($93 - 95\%$), pozostałe materiały wykazują reaktywność na poziomie $97,5 - 99,5\%$. Analizując dane zestawione w postaci wykresów na Rys. 34 - Rys. 45, pod kątem zmiany masy próbek oraz stężeń CO i CO₂ w funkcji czasu stwierdzono, że w każdym z przeprowadzonych eksperymentów można wyróżnić trzy etapy. Podział przedstawiono na przykładzie próbki szyszek sosnowych na Rys. 52.



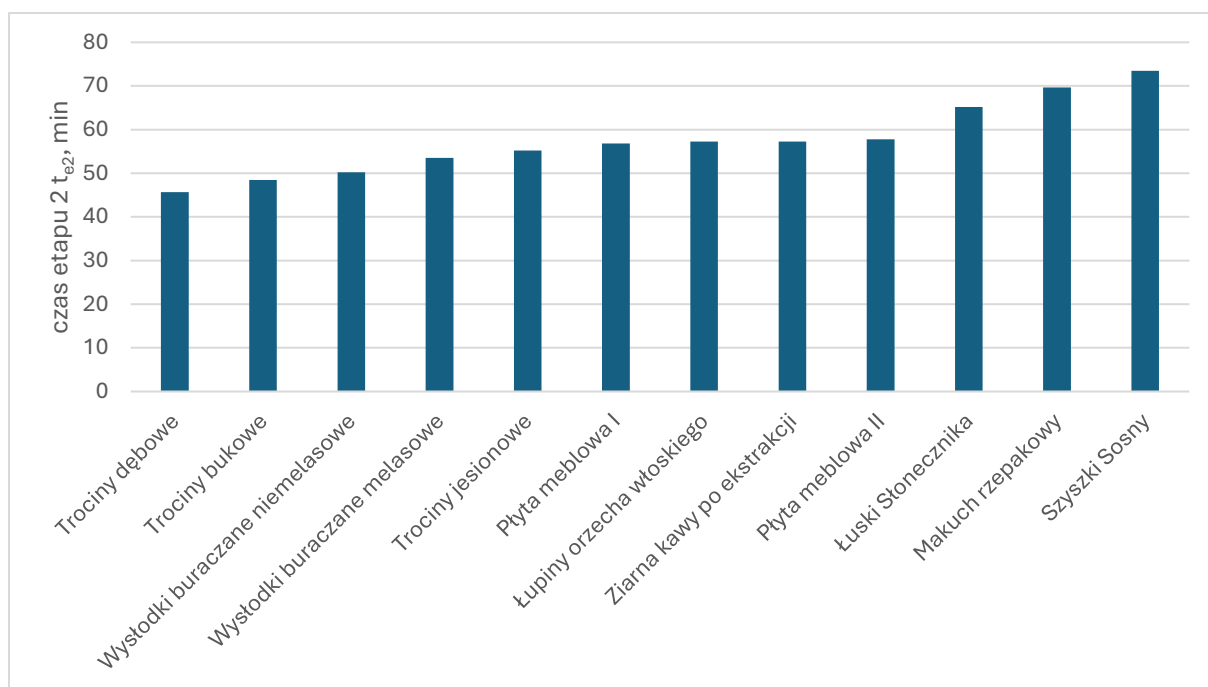
Rys. 52. Zmiana zawartości CO i CO₂ oraz masy próbki w układzie pomiarowym w czasie, z zaznaczonymi etapami eksperymentu dla szyszek sosny

Zidentyfikowany Etap 1 charakteryzuje się szybką zmianą masy, oraz gwałtownym wydzielaniem CO oraz krótkim czasem trwania względem całego eksperymentu. W zależności od rodzaju badanego materiału biomasowego czas ten wynosił od 110 do 250 sekund. W etapie tym niemalże równocześnie wraz ze zmianą masy próbek obserwowano gwałtowny spadek stężenia CO₂ w układzie oraz wzrost stężenia CO, co świadczy o zainicjowaniu reakcji utleniania danej próbki. Tak gwałtowny przebieg pierwszego etapu eksperymentów dla biomasy wynika ze znaczącej ilości zawartych w niej części lotnych, które to w wysokiej temperaturze ulegają uwolnieniu i spalaniu (utlenieniu). W zakresie przyjętego etapu 2 obserwuje się znacznie bardziej spokojny przebieg procesu gdzie zmiana masy próbki w czasie przybiera niemalże liniowy charakter. Obserwowano również stopniowy wzrost stężenia CO, osiągnięcie wartości maksymalnej, a następnie powolny jego spadek. Wykres zależności CO₂ od czasu jest praktycznie lustrzanym odbiciem zależności CO od czasu. Spadek stężenia CO₂ ma związek z przebiegiem reakcji Boudouarda, w wyniku której następuje wzrost stężenia CO w reaktorze. Z kolei, powolny spadek stężenia CO w etapie 2 (i wzrost stężenia CO₂) świadczy o wyczerpywaniu się jednego z substratów, w tym przypadku jest to węgiel pierwiastkowy zawarty w próbce.

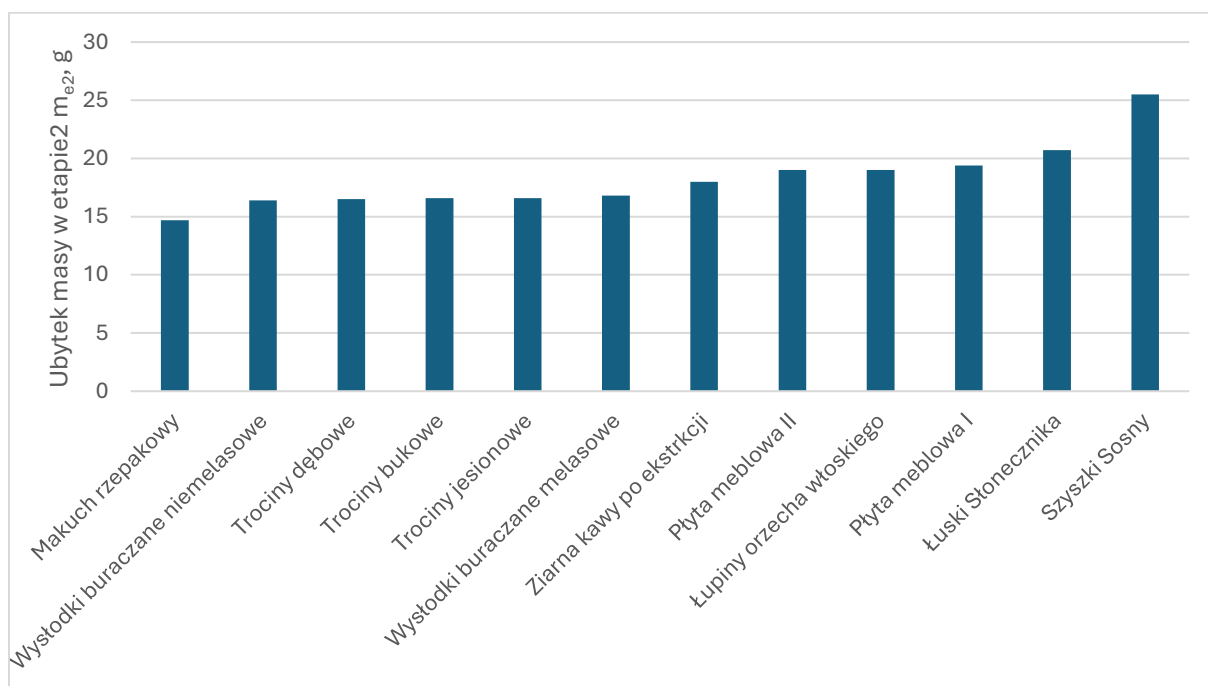
W etapie 3 obserwuje się stabilizację masy próbki, wynika to z faktu, iż węgiel został całkowicie „skonsumowany” w wyniku przebiegu reakcji Boudouarda, a pozostałość stanowią jedynie składniki nie reagujące z CO₂ np. popiół. Do zera spadało również stężenie CO oraz analogicznie do 100% wzrastało stężenie CO₂.

Odnotowana etapowość, charakterystyczna w badaniach reaktywności biomasy nie była obserwowana dla koksu hutniczego. Materiał ten po rozgrzaniu do zadanej temperatury w reaktorze (krótka pozioma linia reprezentująca ubytek masy widoczna dla pierwszych kilku minut eksperymentu) liniowo tracił swoją masę w sposób zbliżony dla ubytku masy materiałów biomasowych w etapie 2. W czasie trwania eksperymentu nie obserwowano stabilizacji masy koksu. Ta sama zależność obserwowana była dla stężenia CO w funkcji czasu.

Z punktu widzenia proponowanego w pracy zastosowania biomasy jako reduktora tlenków metali, pozwalającego na ocenę możliwości efektywnego wykorzystania w procesie jest Etap 2. W tym zakresie powstaje CO stanowiąc potencjalny czynnik redukujący dla tlenków metali zawartych w żużlach. Na Rys. 53 do Rys. 54 w postaci graficznej zestawiono podstawowe parametry charakterystyczne dla etapu 2 (tj.: czas oraz ubytek masy próbki).



Rys. 53. Uszeregowanie materiałów biomasowych wg czasu trwania Etapu 2 dla procesu



Rys. 54. Uszeregowanie materiałów biomasowych wg ubytku masy w czasie Etapu 2 dla procesu

Czasy trwania etapu 2 dla poszczególnych materiałów biomasowych różniły się od siebie w znaczącym stopniu. Najdłuższy czas trwania etapu 2 w badaniach reaktywności odnotowano dla szyszek sosny, kolejno dla makuchu rzepakowego (74, 70 min). Dla próbek płyt wiórowych czas etapu 2 wynosił odpowiednio 58 i 57 min, podobnie dla próbek łupin orzecha włoskiego (57 min), a także dla próbki ziaren po ekstrakcji kawy (57 min) czas trwania etapu 2 był bardzo zbliżony. Najkrótszy czas trwania tego etapu zanotowano dla trocin bukowych, jedynie 49 min.

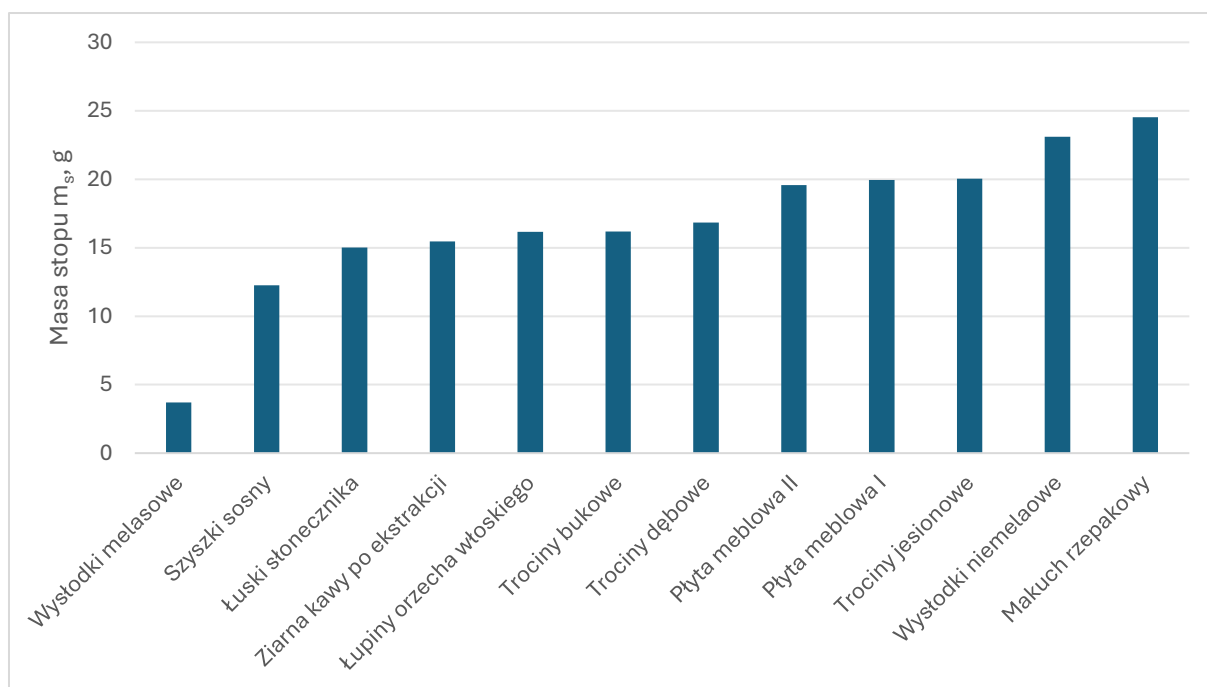
Najniższe wartości względnego ubytku masy w etapie 2 stwierdzono dla makuchu rzepakowego (15% mas.) oraz wysłodek burczanych obydwu typów (16, 17% mas.) i trocin drzewnych (17% mas.). Zbliżonymi wartościami ubytku masy cechowały się ziarna kawy po ekstrakcji (18% mas.), łupiny orzecha włoskiego oraz obydwa typy płyt meblowych (19% mas.). Najwyższymi ubytkami masy cechowały się łuski słonecznika (21% mas.) oraz szyszki sosny (26% mas.).

Ze względu na nietypowe zastosowanie metody badania reaktywności biomasy dedykowanej dla reduktorów w hutnictwie brak jest obecnie w literaturze podobnych badań, które można by porównać z uzyskanymi wynikami własnymi. Wyniki dla koksu są natomiast zgodne z danymi literaturowymi [112].

13.3 Laboratoryjne badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu – Etap I

Na podstawie właściwości fizykochemicznych żużla i biomasy przyjęto temperatury procesu redukcji w zakresie od 1200 – 1450°C, a czas wytrzymania próbki w docelowej temperaturze określono na 2 godziny. Wybór takiego zakresu temperatur uzasadnia się znacznym przekroczeniem temperatury topnienia żużla oraz lepkością zbliżoną do lepkości żużla zawiesinowego w przyjętej do badań temperaturze. Natomiast czas wytrzymania próbki oparto o analizę pomiarów reaktywności. Dla makuchu rzepakowego Etap 2 pomiaru trwał około 70 min, mając na uwadze, że oprócz samej redukcji istotne są również inne czynniki, jak np. sedymentacja, czas ten zdecydowano się wydłużyć.

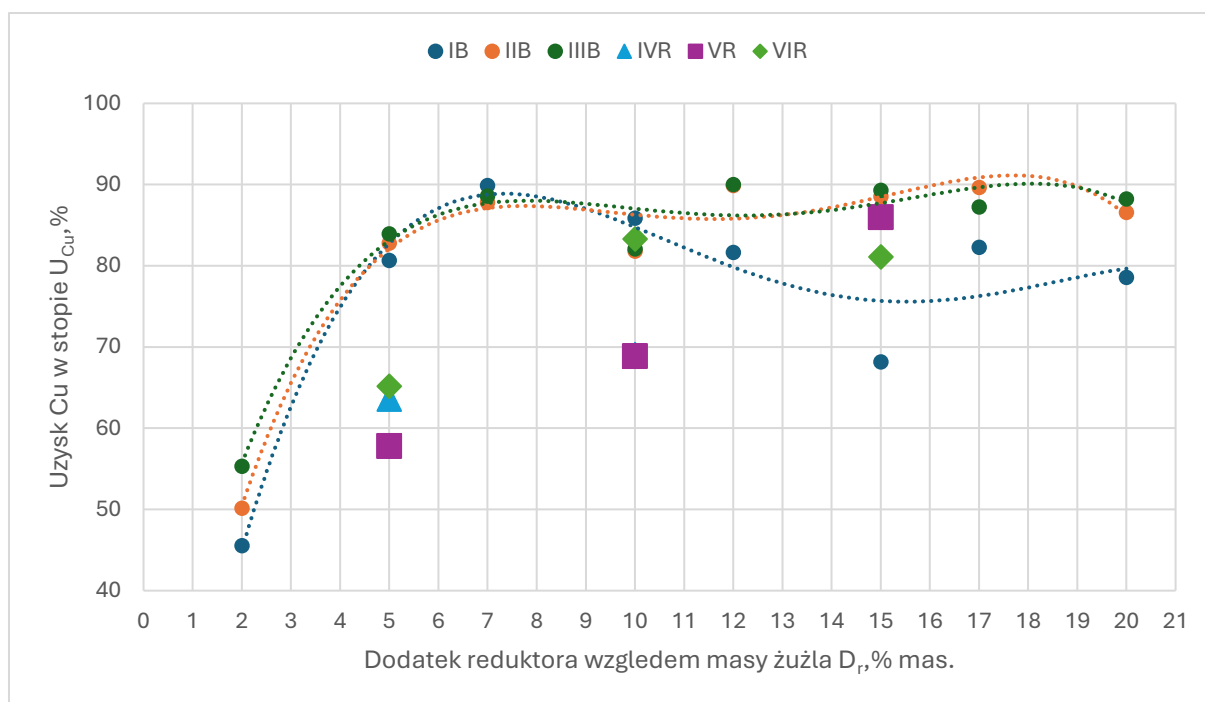
We wstępnych badaniach redukcji, na podstawie przyjętego wskaźnika jakim była masa zredukowanego stopu wytypowano najbardziej efektywny reduktor biomasowy – makuch rzepakowy. Uzyskane wyniki z masy uzyskanych stopów w zależności od zastosowanego materiału biomasowego przedstawiono na Rys. 55.



Rys. 55. Zestawienie masy uzyskanego stopu dla wstępnych badań redukcji żużla

Laboratoryjne badania redukcji żużli z wykorzystaniem biomasy oraz koksu Serie IB-VIR w Etapie I zostały omówione i porównane dla przyjętych i opisanych w rozdziale 10.2 kryteriów oceny. Wyniki w postaci uzysku metali ich zawartości w żużlu poredukcyjnym oraz stopień usunięcia Cu i Pb z żużla przedstawiono graficznie na rysunkach Rys. 56 – Rys. 61. Na wykresach punktowych dla wyników Serii IB-IIIB zamieszczono wielomianowe linie trendu celem osiągnięcia większej przejrzystości prezentowanych danych.

Ponadto zestawiono bilanse dla metali: Cu, Pb i Fe w laboratoryjnych badaniach procesu redukcji, będące parametrem pozwalającym zidentyfikować ich straty w procesie (Rys. 62 – Rys. 64).



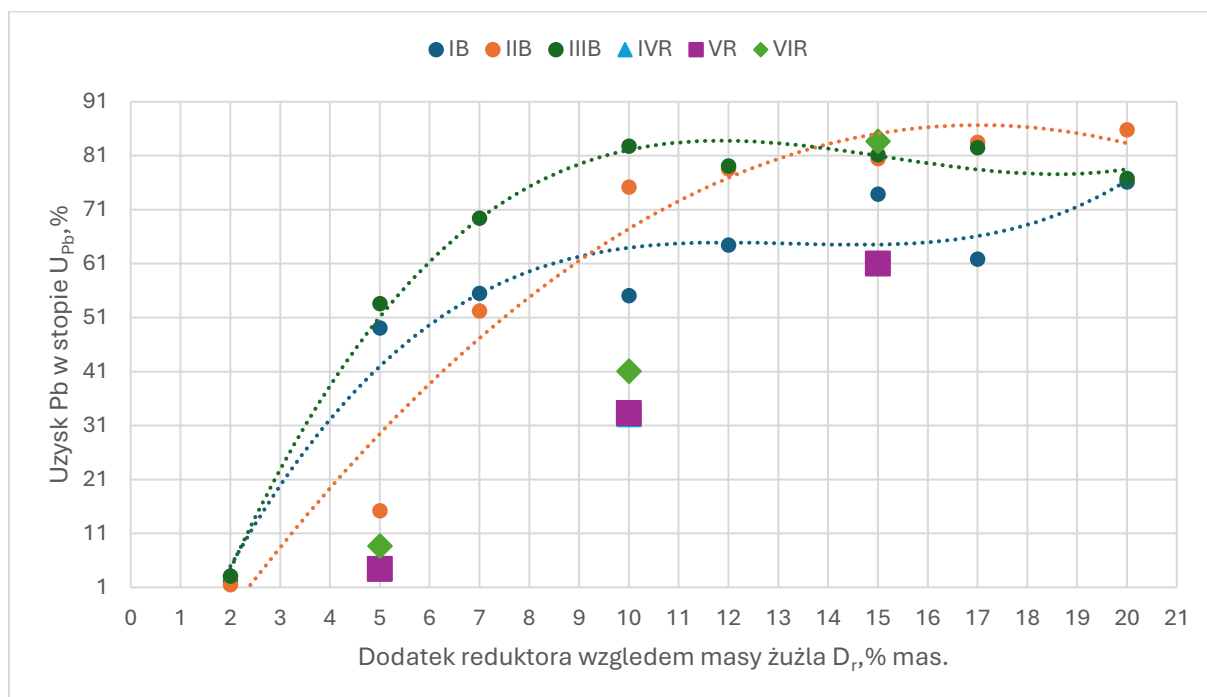
Rys. 56. Uzysk Cu w stopie w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla w Seriach IB-VIR

Wzrost udziału reduktora w zakresie od 2 do 7% mas. względem masy żużla skutkował znacznym wzrostem uzysku Cu. W Serii IB od około 46 do 80%, dla serii IIB od około 50 do 88% i w Serii IIIB od około 55 do 89%. Przy wyższych dodatkach reduktora nie obserwowano wyraźnego wzrostu tego parametru. Dla dodatku reduktora w zakresie od 12 do 20% mas. serie IIB i IIIB charakteryzowały się wyższym uzyskiem Cu w stosunku do Serii IB przy analogicznym dodatku reduktora i wynosiły:

- D_r - 12% mas.: $U_{Cu} \sim 90\%$ (IIB i IIIB),
- D_r - 15% mas.: $U_{Cu} \sim 89\%$ (IIB i IIIB),
- D_r - 17% mas.: $U_{Cu} \sim 90\%$ (IIIB), 87% (IVB)
- D_r - 20% mas.: $U_{Cu} \sim 87\%$ (IIIB) i 88% (IVB).

Najwyższy uzysk Cu (90%) zanotowano w Serii IVB przy dodatku 12% mas. reduktora względem masy żużla.

Zestawiając uzyski Cu w stopie w Seriach IB-III B względem Serii IVR-VIR dla większości porównywanych eksperymentów, wartości te były niższe w badaniach referencyjnych w stosunku do odpowiadających im Serii badań z wykorzystaniem biomasy. Jedynie dla 15% mas. dodatku reduktora w Seriach VR i IIB oraz VIR i VB odnotowano zbliżone uzyski Cu, odpowiednio 86% i 89% oraz 85% i 89%.



Rys. 57. Uzysk Pb w Stopie w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla w Seriach IB-VIR

W większości analizowanych przypadków odnotowano, że uzysk Pb rósł wraz ze zwiększającym się udziałem reduktora. W zakresie D_r 2 – 10% mas. obserwowano również wyraźny korzystny wpływ temperatury na ten parametr np. przy D_r - 10% U_{Pb} wyniósł:

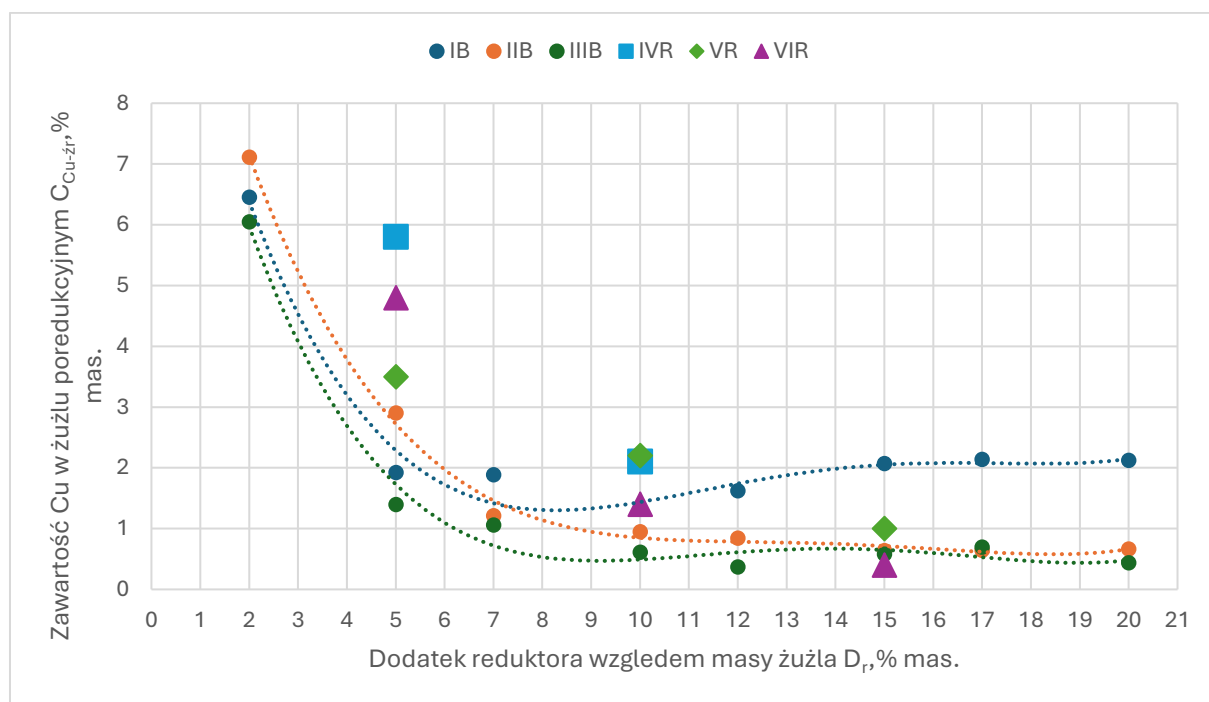
- 55% (IIB),
- 75% (IIIB),
- 83% (IVB).

W Serii IB dla udziałów reduktora 12 – 20% mas. notowano duże fluktuacje w wartościach uzysku Pb, przyjmując wartości odpowiednio 64%, 74%, 63% i 76%. Dla zakresu dodatków reduktora 12 – 17% mas., Serie IIIB i IVB cechowały się zbliżonymi wartościami omawianego parametru:

- D_r – 12% mas. L_{Pb} - 79% (Seria IIIB i IVB),
- D_r – 15% mas.: L_{Pb} - 81% (Seria IIIB i IVB),
- D_r – 17% mas.: L_{Pb} - 84% (Seria IIIB), 83% (Seria IVB).

Najwyższy uzysk Pb (86%) stwierdzono dla D_r - 20% mas. w Serii IIIB.

W odniesieniu do badań referencyjnych ich analiza wykazała, że we wszystkich wariantach Serie realizowane z użyciem biomasy charakteryzowały się wyższą efektywnością w stosunku do Serii referencyjnych. Najwyższy uzysk Pb w badaniach prowadzonych z użyciem koksu odnotowano dla największego w zestawieniu udziału reduktora w Serii VIR (U_{Pb} - 74%).

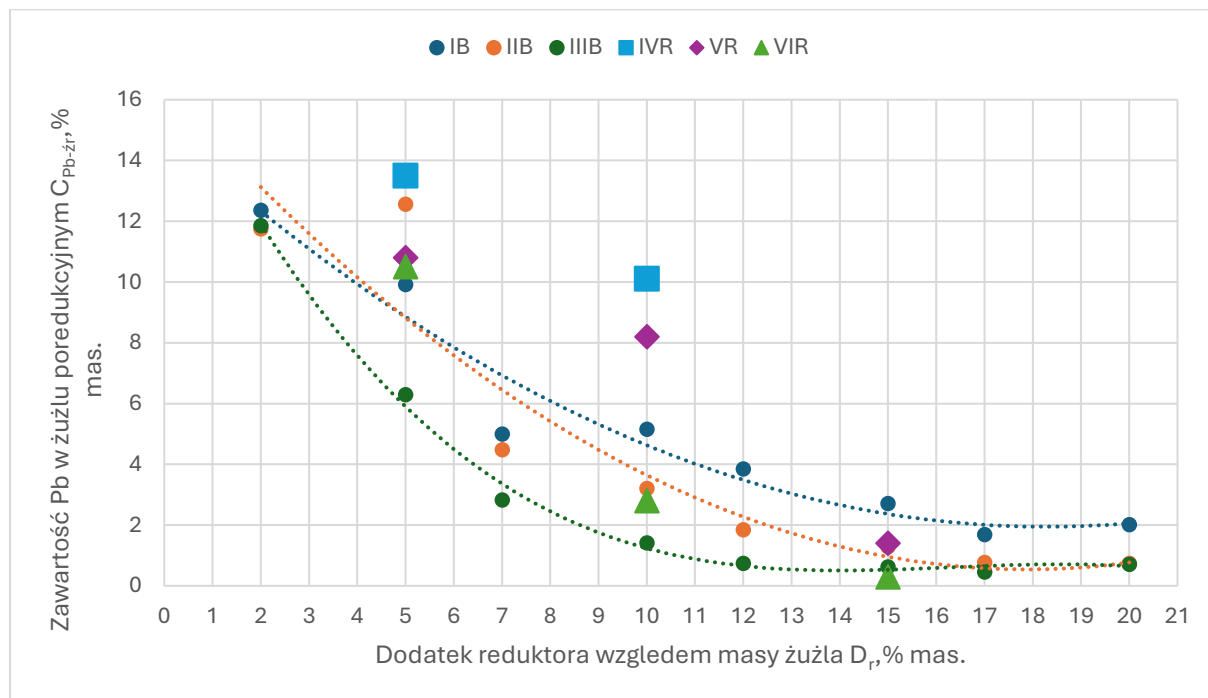


Rys. 58. Zmiana zawartości Cu w żużlu poredukcyjnym w zależności od wielkości dodatku reduktora względem masy żużła dla Serii IB-VIR

Zgodnie z przyjętymi kryteriami oceny efektywności biomasy jako reduktora tlenków metali z żużla, za spełniające oczekiwania wyniki przyjęto zawartości Cu i Pb w żużlach poredukcyjnych $\leq 1\%$ mas. dla każdego z pierwiastków.

W seriach IB-III B wraz ze wzrostem ilości reduktora w zakresie 2 – 7% mas. zawartość Cu w żużlu dynamicznie spadała. Przy większych dodatkach reduktora zależność ta była już mniej dynamiczna. W Serii IB obserwuje się nieznaczny wzrost zawartości Cu przy dodatkach makuchu rzepakowego w przedziale 7 – 20% mas. Wyższa temperatura procesu również sprzyjała redukcji. Zawartości Cu w żużlu na $\leq 1\%$ mas., odnotowano dla dodatków reduktora w przedziale 10 – 20% mas. względem masy żużla zarówno dla Serii IIB oraz III B. Najniższą końcową zawartość Cu (0,4% mas.) w żużlu poredukcyjnym stwierdzono w Serii III B przy 12% mas. dodatku reduktora względem masy żużla.

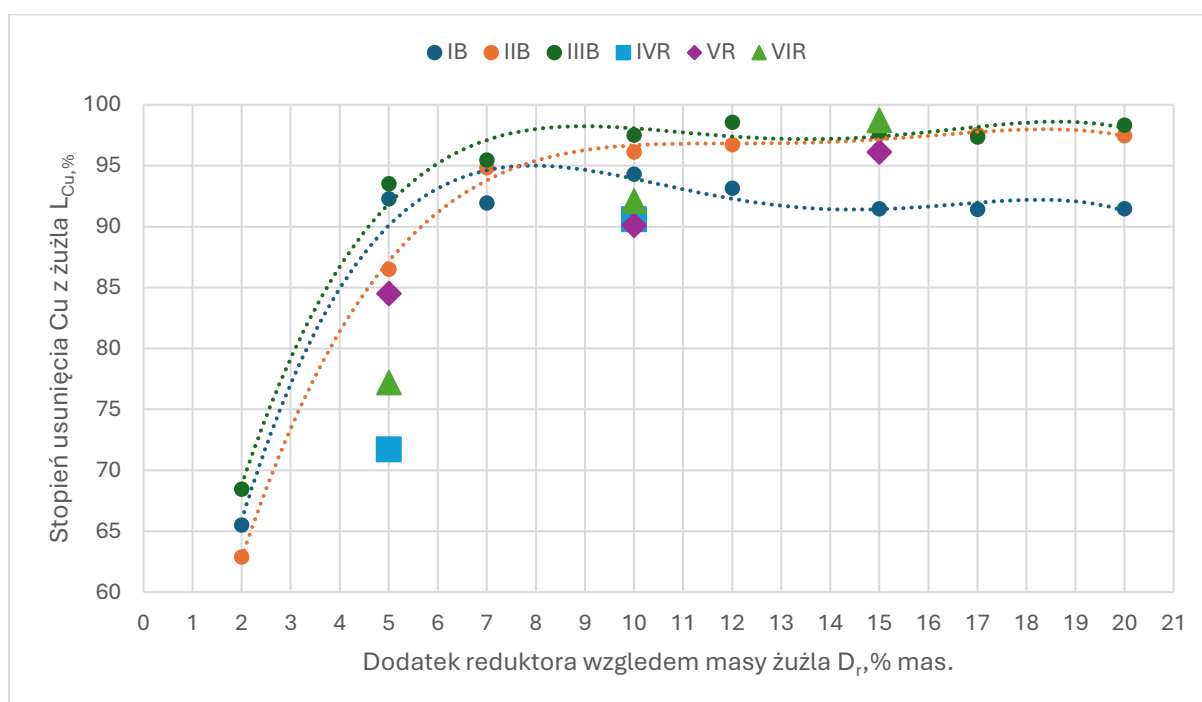
W stosunku do Serii IVR-VIR zawartości Cu w żużlach poredukcyjnych były niemalże w każdym z porównywanych przypadków niższe dla serii zrealizowanych z udziałem biomasy. Jedynie nieznacznie niższa zawartość Cu w żużlu poredukcyjnym została odnotowana dla Serii VIR i Serii VR serii przy D_r - 15% mas. (0,4 i 0,6% mas. Cu)



Rys. 59. Zmiana zawartości Pb w żużlu poredukcyjnym w zależności od wielkości dodatku reduktora względem masy żużla dla Serii IB-VIR

Zawartość Pb malała gwałtownie w zakresie D_r 2 – 12% mas. Przy wyższych dodatkach reduktora spadek zawartości Pb w żużlu był już znacznie mniej dynamiczny. Na przedłożony parametr pozytywnie wpływa również wzrost temperatury. Zawartość Pb spełniającą przyjęte w pracy kryteria uzyskano przy dodatku 20% mas. reduktora względem masy żużla w Serii IIB oraz 12 – 20% mas. dodatku reduktora w serii IIIB. Najniższą zawartości Pb w żużlu poredukcyjnym, (0,7% mas. Pb) stwierdzono przy D_r - 17% mas. dla Serii IVB.

W badaniach referencyjnych uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że Serie IVR-VIR poza jednym przypadkiem (Seria VIR - 15% mas. dodatek koksu) cechowały się wyższymi zawartościami Pb w żużlach poredukcyjnych. Dla wyników badań uzyskanych z dodatkiem koksu podobnie jak dla Serii IB-IIB wyraźny jest pozytywny wpływ zarówno wzrostu temperatur jak i dodatku reduktora na końcową zawartość Pb w żużlu.



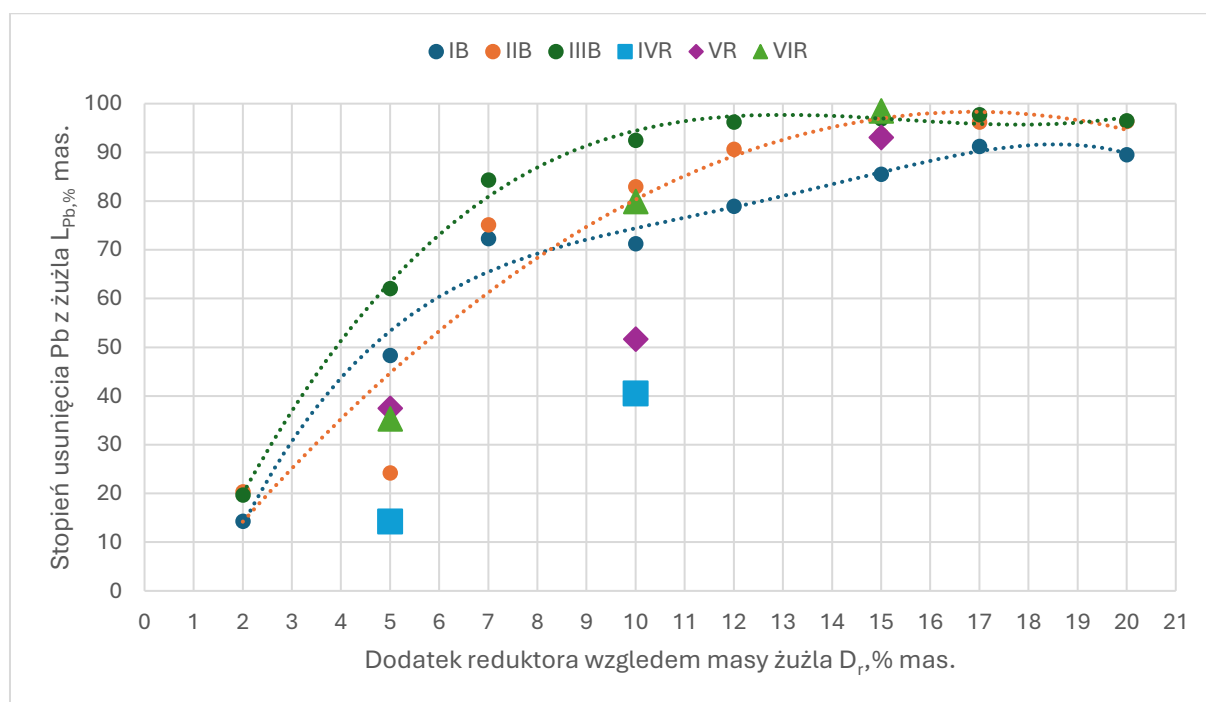
Rys. 60. Stopień usunięcia Cu z żużla w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla.

Stopień usunięcia Cu z żużla w zależności od ilości reduktora kształtował się w większości dominacją Serii IIIB nad IIB, a IIB nad IB czyli pozytywnym wpływem temperatury na ten parametr. W przedłożonych Seriach, powyżej 5% mas. dodatku reduktora stopień usunięcia Cu był zbliżony dla wszystkich Serii i wynosił:

- 91 – 94%, w serii IB,
- 95 – 98%, w Serii IIB,
- 96 – 99%, w Serii IIIB.

Najwyższą wartość L_{Cu} (99% mas.) odnotowano dla Serii III i D_r – 12% mas.

Wszystkie wyniki w Seriach IVR-VIR poza jednym przypadkiem (15% mas. dodatek koksu w Serii VIR) cechowały się niższymi wartościami stopnia usunięcia Cu z żużla względem odpowiadających im serii realizowanych z biomasą jako reduktorem.



Rys. 61. Stopień usunięcia Pb z żużla w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla.

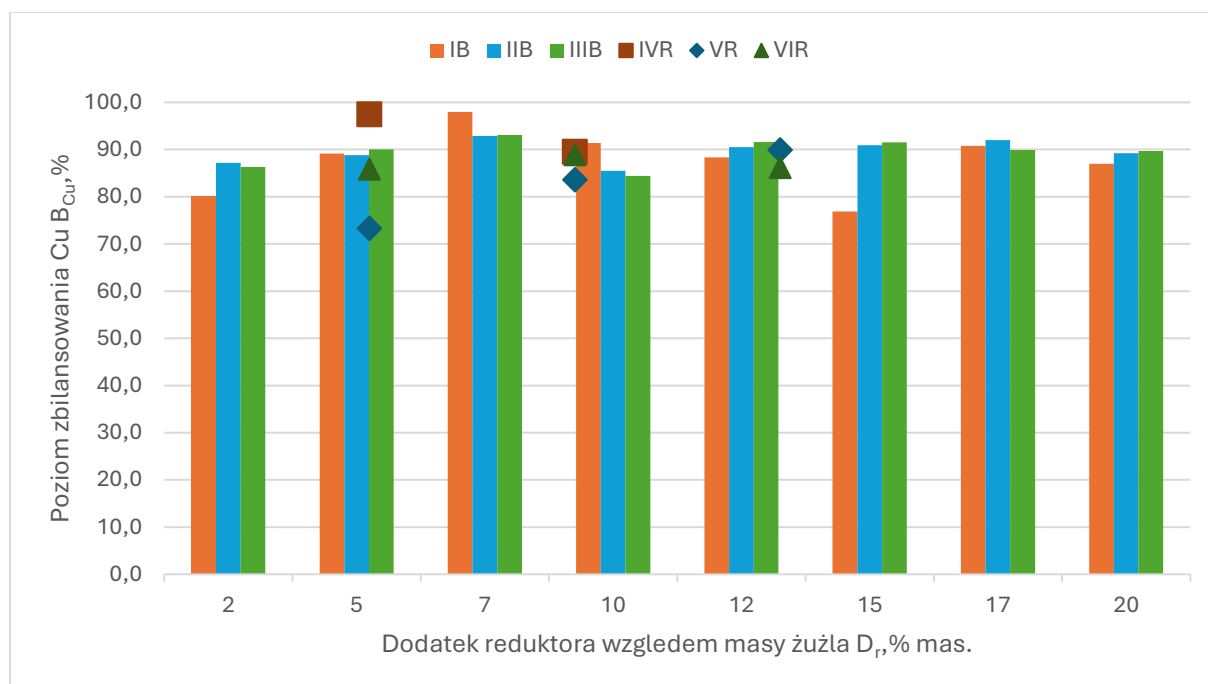
Stopień usunięcia Pb z żużli w zależności od dodatku reduktora był tym wyższy im wyższa była temperatura procesu. Tendencja ta była szczególnie widoczna dla dodatków reduktora w zakresie 2- 12% mas. Dla wyższych dodatków stopnie usunięcia Pb w Serii IIB i IIIB były do

siebie zbliżone jednak nadal dominowały nad Serią IB. W zakresie D_r 12 – 20% stopień usunięcia Pb wyniósł:

- 79 – 90%, w serii IB,
- 90 – 96%, w Serii IIB,
- 96 – 97%, w Serii IIIB.

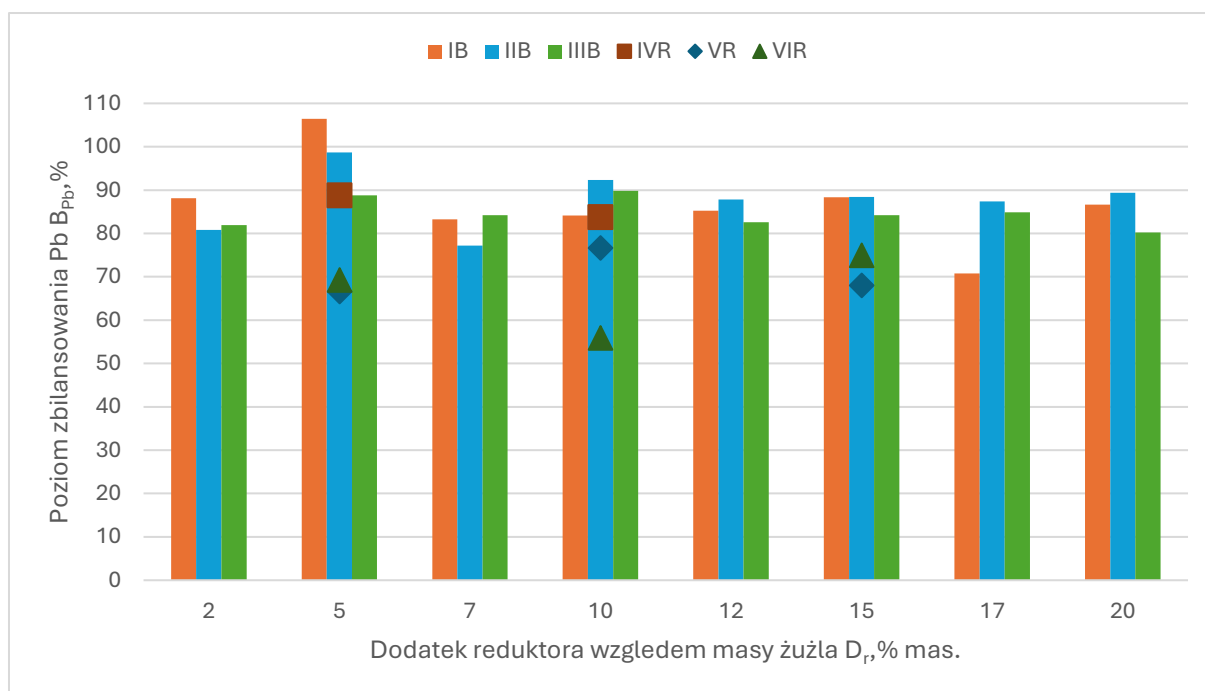
Najwyższą wartość L_{Pb} (98% mas.) odnotowano dla Serii IIIB i D_r – 12% mas.

Analogicznie jak w przypadku stopnia usunięcia Cu, we wszystkich eksperymentach w Seriach IVR-VIR poza jednym przypadkiem (15% mas. dodatek koksu w Serii VIR) uzyskane wartości stopnia usunięcia Pb z żużla były niższe względem serii IB-IIIB.



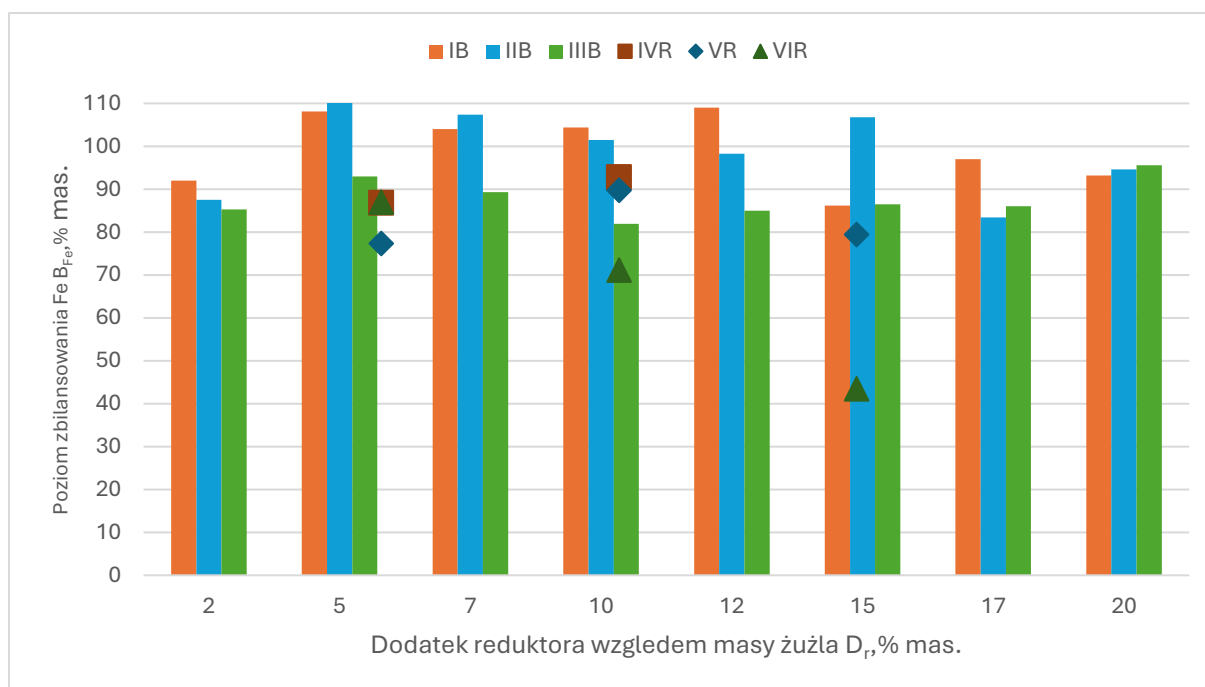
Rys. 62. Bilans masowy Cu w Seriach IR-VIR

Poziom zbilansowania Cu określony dla wszystkich trzech serii eksperymentów w większości przypadków oscylował w przedziale 80 – 90%. W kilku przypadkach odnotowano odchylenia od tych wartości (np. Seria IIB, D_r - 7%). B_{Cu} dla prób referencyjnych nie odbiegał w zasadniczy sposób od prób, w których zastosowano makuch rzepakowy i wyniósł od około 73 do 97%.



Rys. 63. Zestawienie Bilansu masowego Pb dla Serii IB-VIR

Przeprowadzona analiza bilansu Pb wskazuje zbliżony stopień zbilansowania jak dla Cu. Odnotowano wartości od 70 do 110%, natomiast w większości przypadków bilans mieści się w przedziale 80 do 90%. Tu również obserwowano odchylenia od wiodącej tendencji (np. dla 5% dodatku reduktora dla serii IIB i IIB). Próby referencyjne w odniesieniu do B_{Pb} cechowały się większymi fluktuacjami aniżeli serie IB-IIIB (56-89%).



Rys. 64. Bilans masowy Fe w Seriach IB-VIR

Wartości poziomu zbilansowania Fe były znacząco zróżnicowane dla poszczególnych Serii. Większość wyników oscylowała w przedziale od 85 do 90%, jednakże dla dużej części eksperymentów zanotowano B_{Fe} przekraczający 100% (szczególnie w Serii IB). Serie referencyjne nie odbiegały w odniesieniu do tego parametru od serii IB-IIIB z wyjątkiem Serii VIR i D_r – 15% mas.

W Seriach referencyjnych zostało zaobserwowane zjawisko w postaci pozostałości nieprzereagowanego reduktora, którego nie stwierdzono dla żadnych innych Serii eksperymentalnych (Tab. 58). Znajdował się on w luźnej postaci na powierzchni przetopionej próbki dlatego też możliwe było jego oddzielenie od pozostałych produktów.

Tab. 58. Zestawienie masy nieprzereagowanego reduktora dla Serii IVR-VIR

Dodatek reduktora D_r % mas.	Nieprzereagowany reduktor, g		
	Seria IVR	Seria VR	Seria VIR
5	2,09	0	1,34
10	11,0	11,83	8,69
15	-	18,41	16,11

Dla Serii zrealizowanych z dodatkiem najmniejszej ilości reduktora, pozostałość nieprzereagowanego koksu była stosunkowo niska i wyniosła dla Serii IVR i VIR – 1,3 i 2,1 g, co odpowiada około 1% mas. udziału w stosunku do masy żużla (dla analogicznego D_r w Serii VR nie zaobserwowano obecności nieprzereagowanego reduktora). Natomiast w przypadku prób z dodatkiem reduktora 10% oraz 15% mas. wartości te były znacząco wyższe. Pozostałość nieprzereagowanego koksu stanowiła odpowiednio: 4 – 6% mas. oraz 8 – 9% mas. pierwotnego wsadu węglem masy żużla. Przekłada się to na rzeczywisty stopień wykorzystania koksu w reakcji redukcji na poziom 4 – 6% mas. z wprowadzonych 10% mas. oraz 6 – 7% mas. z wprowadzonych 15% mas. Masa nieprzereagowanego koksu była tym niższa im wyższa była temperatura redukcji.

14. Omówienie wyników badań – Etap II

14.1 Pilotowe badania redukcji żużla z wykorzystaniem biomasy i koksu Etap II

Zestawienie wyników uzyskanych w Serii laboratoryjnych prób IB-IIIB wykazało, że założony w pracy cel w postaci wysokich uzysków Cu i Pb w stopie, zawartości Cu i Pb w żużlu poredukcyjnym $\leq 1\%$ mas. oraz wysokie stopnie usunięcia tych dwóch pierwiastków zostały osiągnięte dla części eksperymentów. Odpowiednio niską zawartość Cu i Pb w żużlu poredukcyjnym odnotowano przy dodatku reduktora 15–20% mas. w Serii IIB oraz 12–20% mas. w Serii IIIB. Należy podkreślić fakt, że zastosowanie wyższej temperatury (1450°C) pozwoliło na uzyskanie akceptowalnych wyników przy niższym dodatku bioreduktora. W związku z powyższym do przeprowadzenia badań pilotowych przyjęto D_r - 12% mas. natomiast za docelową optymalną temperaturę procesu uznano 1450°C.

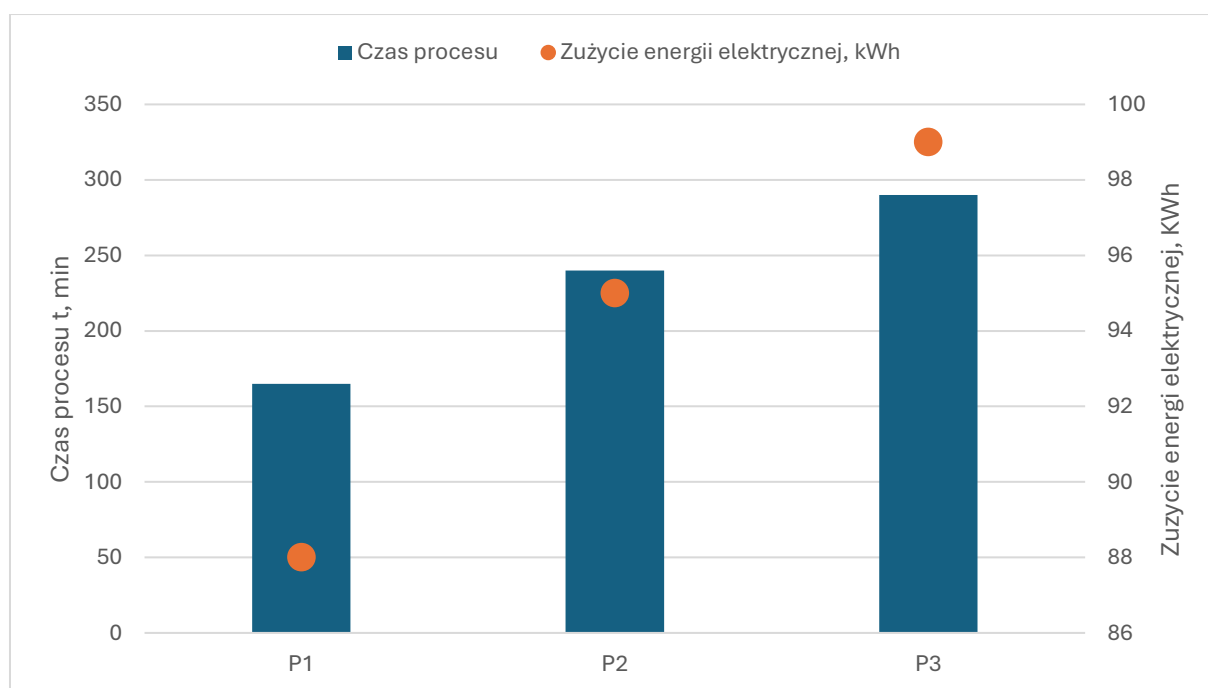
Aby efektywnie wykorzystać reduktor biomasowy w badaniach pilotowych opracowano metodę aglomeracji biomasy z żużlem. Testy aglomeracji pozwoliły na opracowanie optymalnej mieszanki biomasy, żużla i dodatków spajających. Aglomeracja mieszanek zawierających 10 i 20% mas. makuchu rzepakowego w stosunku do żużla z dodatkiem bentonitu jako lepiszcza nie pozwoliła na uzyskanie dobrych rezultatów. Aglomeraty cechowały się niską wytrzymałością mechaniczną. Z tego też względu kolejne mieszanki wzbogacono o ług posulfitowy stanowiący aktywator bentonitu.

Mieszanki zawierające dodatkowo ług posulfitowy badano w wariantach z 20, 24 oraz 30% mas. dodatku biomasy względem żużla. Zarówno dla 20 i 24% mas. dodatku makuchu rzepakowego właściwości mechaniczne aglomeratów były wystarczająco dobre. Dla 30% mas. dodatku makuchu rzepakowego aglomeraty nie spełniły natomiast założonych oczekiwań. Ostatecznie do testów w skali pilotowej wytypowano wariant zawierający 24% mas. makuchu rzepakowego w stosunku do masy żużla. Taki dobór mieszanki spowodował również, że równo połowa żużla stanowiącego nośnik tlenków Cu i Pb była wprowadzana do procesu w postaci luźnej, a druga połowa w postaci brykietów. Łącznie do każdej z prób pilotowych z osobna wykorzystano po 14 kg żużla wytypowanego w Etapie I pracy.

Wyniki badań pilotowych poddano analizie pod kątem zużycia energii i elektrod a także masy uzyskanych produktów i zawartości w nich Cu, Pb i Fe.

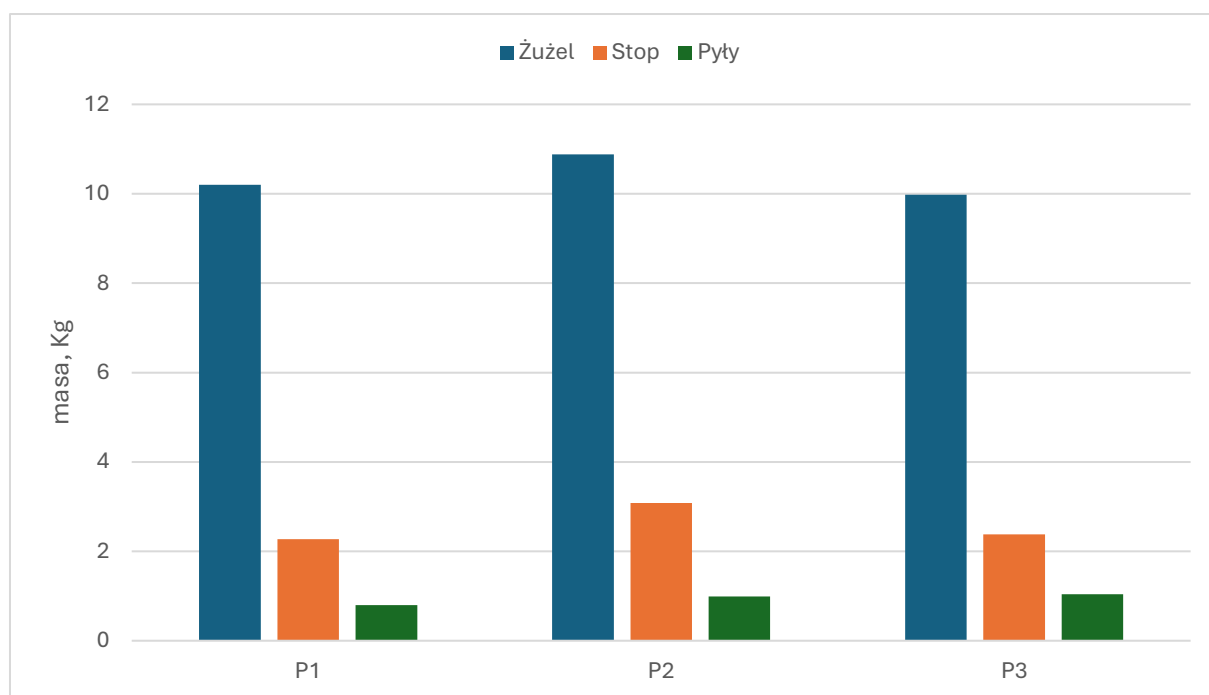
Czasy nagrzewania i topienia wsadu dla próby P1 oraz P2 warunkowały parametrami technicznymi agregatu i wyniosły 70 minut. W przypadku próby 3 czas ten był dłuższy o 20 min ponieważ całą masę żużla topiono jednocześnie. Zróżnicowanie czasów trwania procesu redukcji w poszczególnych próbach wynikało z odmiennego sposobu dozowania wsadu, dostosowanego do użytego reduktora i parametrów technicznych pieca elektrycznego.

Czas odstawiania topu dla wszystkich prób był jednakowy i wyniósł 20 minut. Temperatury topu w piecu mierzone za pomocą pirometru przed rozpoczęciem redukcji były na zbliżonym poziomie i wyniosły 1483°C (P1), 1493°C (P2) i 1458°C (P3). Podczas spustu zmierzone temperatury dla prób P1 oraz P3 były zbliżone i wynosiły odpowiednio 1420 oraz 1412°C. W przypadku próby P2 zmierzona temperatura była wyraźnie niższa i wyniosła 1323°C. Zarówno zużycie energii elektrycznej jak i elektrod wzrastało z czasem trwania próby. Graficzne zestawienie parametrów zrealizowanych prób przedstawiono na Rys. 65.



Rys. 65. Czas trwania przetopów i zużycie energii elektrycznej w próbach pilotowych P1-P3

Dla wszystkich trzech prób masy żużla poredukcyjnego były zbliżone, a różnice między nimi nie przekraczały 10%. Znaczne rozbieżności odnotowano dla mas uzyskanych stopów. Różnice między próbkami, w których wykorzystano biomasę wyniosły ponad 0,8 kg. Masa stopu w próbie 3 była bardzo zbliżona do wyniku uzyskanego w próbie 1. Masy pyłów dla wszystkich trzech prób były zbliżone i wyniosły od 0,8 kg do około 1 kg. Graficzne zestawienie wyników w postaci uzyskanej masy produktów dla każdej z Serii przedstawiono na Rys. 66.



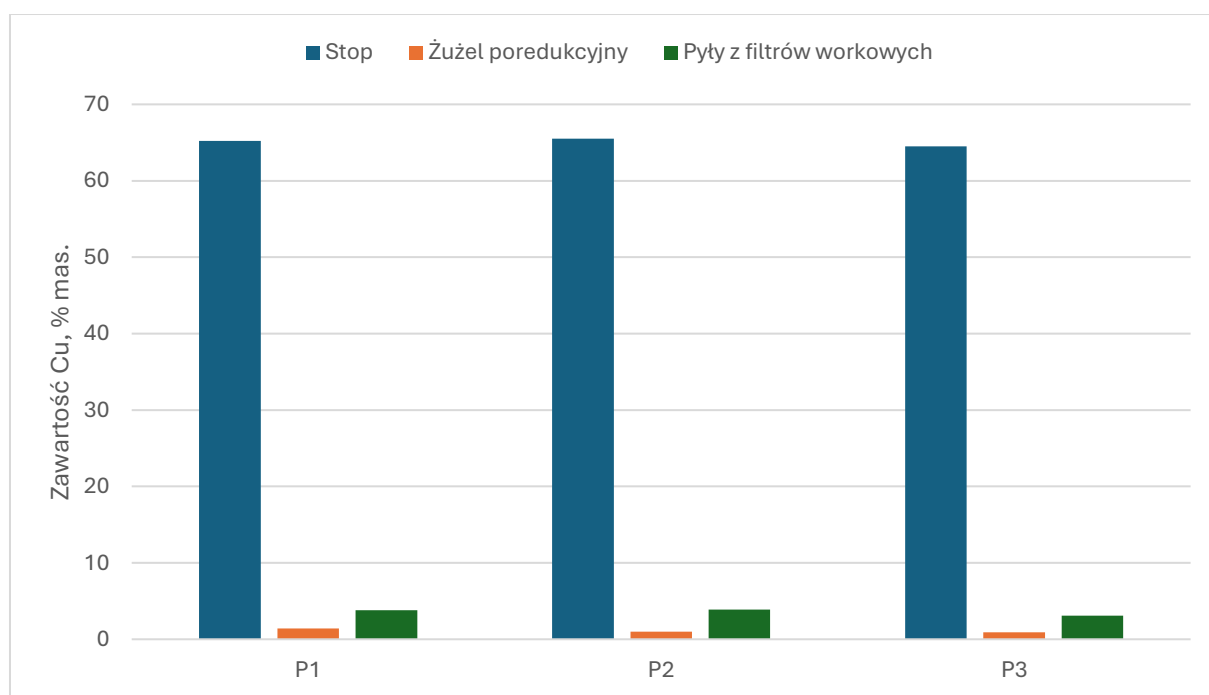
Rys. 66. Zestawienie mas produktów przetopów w próbach pilotowych P1-P3

Zawartość Cu w żużlach po przeprowadzonych próbach mieściła się w przedziale do 0,9% do 2,0% mas. Najniższą zawartość Cu odnotowano dla próby referencyjnej P3 (0,9% mas.), nieco wyższą w próbie P2, gdzie zawartość Cu w żużlu wyniosła 1% mas. natomiast najwyższą stwierdzono w wariantcie P1, wyniosła ona 2,0% mas. Zawartość Pb w próbie P1 wyniosła 0,8% mas. W kolejnych próbach zawartość uległa znacznemu obniżeniu, osiągając odpowiednio poziom 0,2% mas. i 0,1% mas. Zawartość Fe w żużlach dla pierwszych dwóch prób była niemalże identyczna (10,2 i 10,3% mas.) z kolei w próbie referencyjnej (P3) była znacząco niższa i wyniosła 4,3% mas.

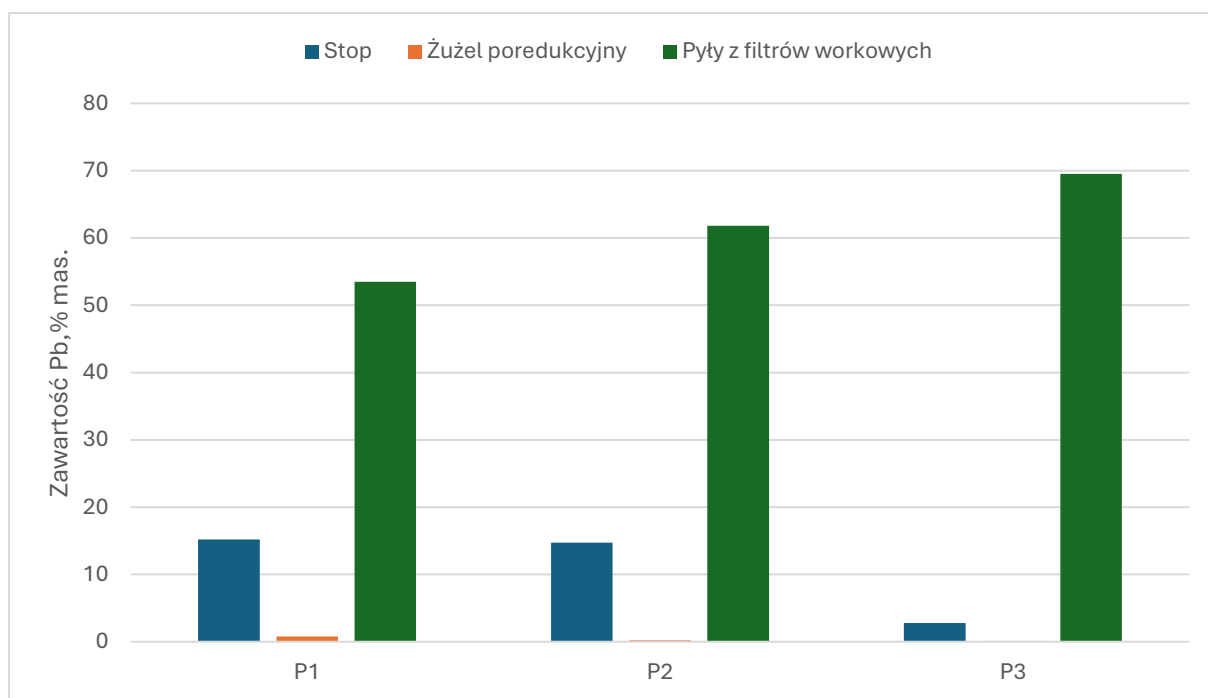
Analizy składu chemicznego uzyskanych stopów w próbach wykazały, że zawartość Cu we wszystkich stopach była na zbliżonym poziomie i wyniosła około 65% mas. Zawartość Pb w próbach, w których wykorzystano biomasę była praktycznie taka sama i wyniosła odpowiednio 15,2 i 14,7% mas., natomiast w próbie referencyjnej (P3) zdecydowanie niższa, wynosząca niespełna 3% mas. Analogiczną zależność odnotowano w przypadku wyników zawartości Fe. W dwóch pierwszych próbach jego zawartość w stopach była zbliżona (9,6% mas. i 11,2% mas.) natomiast w próbie P3 znacząco wyższa > 20% mas.

Pyły wychwycone na filtrach workowych cechowały się porównywalną i stosunkowo niską zawartością Cu niezależnie od próby, która wahała się w zakresie od 3 do 4% mas. Zawartość Pb w pyłach była z kolei stosunkowo wysoka i wzrastała wraz z każdą kolejną próbą (54%, 62%, 70% mas.).

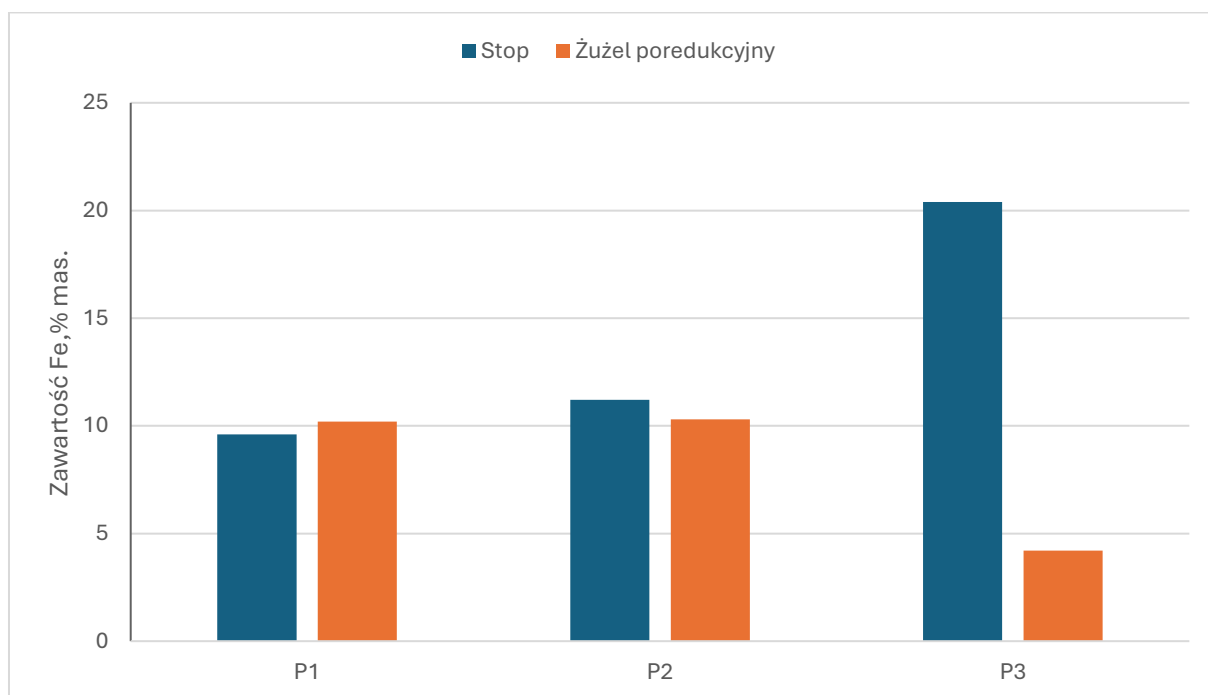
Graficznie zestawienie zawartości Cu, Pb i Fe w poszczególnych próbach pilotowych przedstawiono na Rys. 67 – Rys. 69.



Rys. 67. Zestawienie zawartości Cu w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3

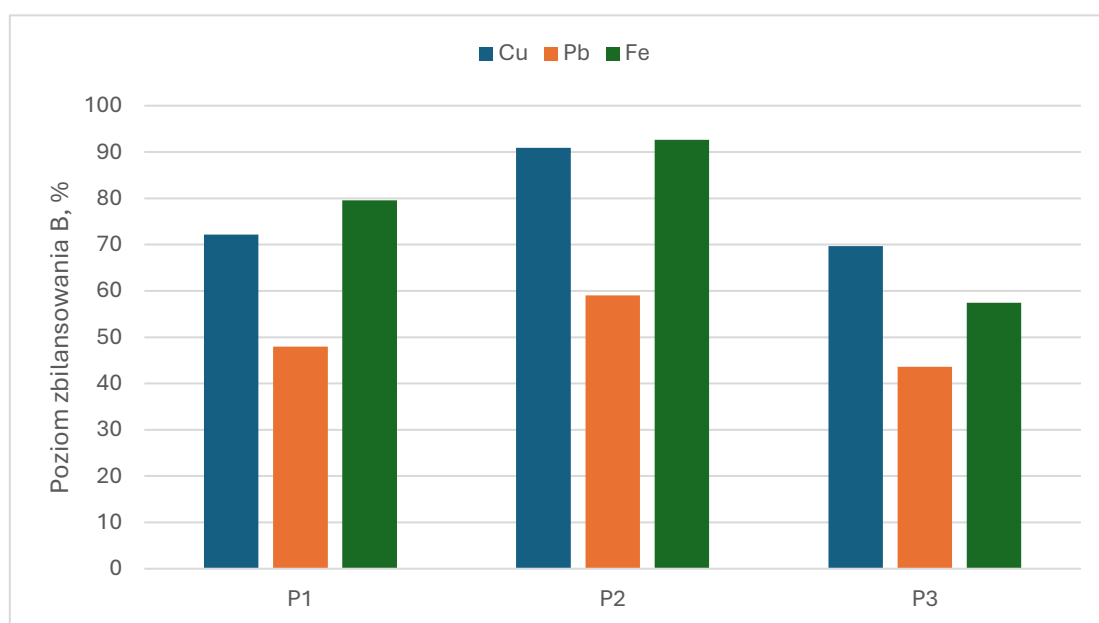


Rys. 68. Zestawienie zawartości Pb w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3



Rys. 69. Zestawienie zawartości Fe w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3

Dla przeprowadzonego bilansu Cu wyniki dla próby P1 plasował się na poziomie około 70%. W przypadku próby P2 odnotowano bilansowanie się Cu – 90% . W próbie trzeciej bilans dla Cu wyniósł 70% mas. W przypadku Pb zbilansowanie plasowało się na poziomie 48% dla próby P1, 59 % mas. dla próby drugiej oraz 44% mas. dla P3. Fe bilansowało się w 80, 93 i 57% mas. odpowiednio dla prób P1, P2 i P3. Graficzne zestawienie poziomów zbilansowania Cu, Pb i Fe przedstawiono na Rys. 70.



Rys. 70. Poziom zbilansowania Cu, Pb i Fe dla prób pilotowych P1- P3

15. Dyskusja wyników badań

Analiza właściwości fizykochemicznych materiałów biomasowych do realizacji procesu redukcji wtórnych tlenkowych surowców metalonośnych wykazała, że pomimo znacznej różnorodności morfologicznej tych materiałów podstawowe parametry fizykochemiczne pozostają zbliżone. Zawartość węgla pierwiastkowego oscylowała w przedziale 39 – 48% mas., co oznacza, że maksymalna rozpiętość pomiędzy skrajnymi wartościami wyniosła niespełna 10%.

Wyraźniejsze różnice zaobserwowano w odniesieniu do wartości ciepła spalania w zależności od rodzaju biomasy. W materiałach drewnopochodnych wartości ciepła spalania były do siebie zbliżone i mieściły się w przedziale 17,6 – 19,5 MJ/kg. W przypadku biomasy pochodzenia rolniczego wielkość ciepła spalania była zróżnicowana np. dla wyśodek buraczanych melasowych wynosiła 16,8 MJ/kg, natomiast dla makuchu rzepakowego było to 24,7 MJ/kg. Reaktywność dla wszystkich badanych materiałów była bardzo wysoka sięgająca 93 – 99%.

Żaden z badanych materiałów biomasowych nie wyróżnił się na tyle swoimi właściwościami fizykochemicznymi oraz składem chemicznym by bez dodatkowych badań uznać go za najlepszy reduktor. Brak jednoznacznego wyróżniającego się materiału podkreślił konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań, pozwalających na eksperymentalne określenie, który materiał biomasowy jest najbardziej obiecujący jako reduktor tlenków metali z żużli.

Przyjęte na wstępie badania miały na celu weryfikację i wytypowanie biomasy, która w najlepszym stopniu pozwoli na realizację procesu redukcji, ocenę przeprowadzono w oparciu o przyjęty wskaźnik efektywności jakim była masa wyredukowanego stopu. Wytypowany najbardziej efektywny reduktor biomasowy - makuch rzepakowy, charakteryzował się najlepszymi parametrami i został zastosowany w badaniach redukcji w ramach Etapu I oraz Etapu II.

Serie badawcze IB-VIR zostały zrealizowane w ramach badań laboratoryjnych Etapu I, w których analizowano zawartości Cu, Pb i Fe we wszystkich produktach przetopów redukcyjnych. Dane te pozwoliły wyznaczyć istotne parametry charakteryzujące poszczególne eksperymenty takie jak uzyski Cu i Pb w stopach oraz ich poziomy usunięcia z żużli.

Sporządzone bilanse masowe stanowiły z kolei wskaźniki poprawności i powtarzalności zrealizowanych eksperymentów.

Najistotniejszym z przyjętych parametrów pozwalających ocenić eksperymenty redukcji była zawartość Cu i Pb w żużlach poredukcyjnych. Przyjęto, że zawartość Cu i Pb powinna wynosić $\leq 1\%$ mas. dla każdego z tych pierwiastków.

Dla zrealizowanych prób w ramach Serii IB-IIIB charakteryzujących się dodatkiem reduktora (makucha rzepakowego) względem masy żużla od 2 do 20% mas., temperaturą procesu 1300 do 1450°C oraz czasem jego trwania na poziomie 2 godz. uzyskano wyniki zawartości Cu w żużlu od 7,1 do 0,4% i Pb od 12,4 do 0,5. Spełniające oczekiwania wyniki w tym zakresie osiągnięto dla dwóch największych dodatków reduktora w serii IIB (1400°C) oraz dla dodatków reduktora 12 do 20% mas. w serii IV (1450°C).

Bezpośrednio wynikającymi z zawartości Cu i Pb w żużlu były poziomy usunięcia tych pierwiastków. Maksymalnie wartości te osiągały około 98% dla Cu i 96 do 98% dla Pb i odpowiadały tym samym eksperymentom, dla których zanotowano odpowiednio niskie zawartości Cu i Pb w żużlach poredukcyjnych.

W oparciu o analizy składu chemicznego uzyskanych stopów wyznaczono również uzysk Cu i Pb w stopach. Najwyższe wartości uzysku dla Cu kształtowały się na poziomie 87 – 90%, natomiast dla Pb uzysk wynosił od 83% do 85%. Najwyższe wyniki uzysku Cu korelowały z jej niskimi zawartościami w żużlu. W przypadku uzysku Pb obserwowano pewne odchylenia i rozbieżności. Ich przyczyn należy upatrywać się w wysokiej prężności par tego pierwiastka w temperaturach w jakich realizowany był proces, a tym samym jego ucieczki do frakcji pyłowej, która nie była przedmiotem analiz w eksperymentach laboratoryjnych.

Wykonane bilanse masowe dla Cu, Pb i Fe we wszystkich Seriach badawczych eksperymentów laboratoryjnych cechowały podobne wartości. Dla Cu obserwowano różnice bilansowe, które zazwyczaj oscylowały w granicach 10 – 20%. Dla kilku eksperymentów zaobserwowano większe odchylenia. Podobne wartości zanotowano dla poziomów zbilansowania Pb. Najbardziej zróżnicowane wartości stwierdzono dla Fe. Niezbilansowanie przybierało zarówno wartości ujemne jak i dodatnie. Przyczyn różnic bilansowych należy szukać w kilku czynnikach. Najistotniejszymi z nich są trudności w precyzyjnym poborze próbki reprezentacyjnej dla stopów Cu-Pb-Fe. Naturalną cechą tego stopu jest rozwarstwianie się wynikające z niskiej

rozpuszczalności Pb w Cu w stanie stałym [113]. Co prawda w prowadzonych eksperymentach temperatura procesu była wysoka, co powodowało, że redukująca się faza metaliczna była homogeniczna, natomiast ze względu na stosunkowo wolne chłodzenie próbki stop ulegał wtórnemu rozwarstwieniu [114]. Do pozostałych czynników należy zaliczyć niejednorodność żużla, którego średni skład był znany, ale poszczególne porcje wykorzystane w eksperymentach mogły różnić się nieznacznie między sobą, przyczyną mogło być również nieprecyzyjne ważenie stopu po redukcji spowodowane niekiedy silnym przerastaniem fazy metalicznej żużlem, uniemożliwiającym całkowite mechaniczne rozdzielanie.

Przeprowadzone serie badań referencyjnych (IVR-VIR) miały za zadanie umożliwić porównanie efektywności zastosowania jako reduktora makuchu rzepakowego względem koksu. Niemalże we wszystkich przypadkach makuch rzepakowy okazywał się być bardziej efektywnym bądź też porównywalnym do koksu reduktorem. Zawartości Cu i Pb $\leq 1\%$ zostały osiągnięte jedynie dla jednego z eksperymentów referencyjnych - Seria VIR i 15% mas. dodatek koksu względem masy żużla. W tym przypadku koks pozwolił na uzyskanie nieznacznie lepszych rezultatów niż makuch rzepakowy. Analogiczną zależność odnotowano dla poziomów usunięcia Cu i Pb. Tu również porównywalne wyniki uzyskano dopiero przy najwyższej temperaturze procesu i największym dodatku reduktora.

Przyczyną gorszych wyników badań redukcji koksem względem biomasy nie jest jednak prawdopodobnie niski potencjał koksu jako reduktora, a zbyt krótki czas procesu o czym świadczyły pozostałości nieprzereagowanego reduktora stwierdzone niemalże w każdym z eksperymentów. Intensywność redukcji biomasą ze względu na swoją bardzo dużą reaktywność i zawartość części lotnych jest bardzo wysoka. Z kolei koks, jako materiał trwały w wysokich temperaturach, niemal zupełnie pozbawiony części lotnych oraz nisko reaktywny znacznie wolniej redukuje tlenki metali niż biomasy. Można zatem przypuszczać, że przy wydłużeniu czasu trwania wytopu koks mógłby okazać się bardziej efektywnym reduktorem.

Poziomy zbilansowania Cu dla referencyjnych eksperymentów redukcji były bardzo zbliżone do siebie oraz do serii, w których reduktorem był makuch rzepakowy. Dla Pb natomiast zaobserwowano spore rozbieżności nie notowane dla badań, w których wykorzystywana była biomasa. Poziomy zbilansowania Fe były zbliżone i nie odbiegały od tych obserwowanych dla Serii IB-IIIB. Duże rozbieżności w bilansach dla Pb można próbować wyjaśnić bardzo wysoką kalorycznością koksu. Przy stosunkowo dużych dodatkach koksu do procesu materiał ten mógł

dostarczać znacznych ilości ciepła, które przyczyniły się do wzmożonego parowania Pb z układu.

Ostatnim z etapów badawczych zrealizowanych w ramach pracy był Etap II - próby pilotowe redukcji żużla za pośrednictwem biomasy oraz koksu w piecu elektrycznym łukowo-oporowym. W oparciu o uzyskane w części laboratoryjnej wyniki dobrano kluczowe parametry procesów w postaci dodatku reduktora oraz temperatury procesu. Odpowiednie z punktu widzenia celów pracy wyniki badań laboratoryjnych uzyskano dla części eksperymentów w serii IIIB i IVB. W serii IVB satysfakcjonujące rezultaty osiągnięto jednak przy niższych dodatkach reduktora (już od 12% mas.) dlatego też docelową temperaturę procesu określono na 1450°C. Jako optymalny dodatek reduktora został przyjęty 12% mas. makuchu rzepakowego względem masy żużla.

Dobre parametry technologiczne brykietowania takie jak wilgotność i dodatek lepiszczy były odpowiednie gdyż pozwoliły na bezproblemowy ich transport czy też wsadowanie do pieca. Sezonowanie na poziomie jednej doby pozwoliło na znaczne odpędzenie wody i osiągnięcie niskich wartości wilgotności (około 2,5% mas.).

Obydwie z prób pilotowych, w których zastosowanym reduktorem była biomasa, a wsad stanowił sypki żużel oraz aglomeraty (brykiety), z punktu widzenia samych operacji topienia i zlewania topu po procesie nie odbiegały zasadniczo od próby referencyjnej. Materiał topił się szybko i stabilnie. Żużel nie pieniał się. Jedynym ograniczeniem była szybkość wsadowania brykietów ponieważ po ich dostarczeniu do reaktora intensywnie wydzielały się gazy, które spalały się jeszcze w samym reaktorze. Zbyt szybkie wsadowanie brykietów mogłoby spowodować niekontrolowane „wybijanie” gazów i płomieni przez otwór załadowniczy pieca. Po zakończeniu procesu, zlewano top do wlewnicy, na wymurówce reaktora, a w szczególności w jego narożnych częściach nie obserwowano narostów niestopionego wsadu.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że czas procesu dla testów, w których wykorzystywana była biomasa był krótszy względem próby referencyjnej. Wiąże się to z niższym zużyciem energii elektrycznej oraz elektrod. Temperatury topu mierzone przed rozpoczęciem procesu

redukcji były bliskie założeniom przyjętym w oparciu o badania laboratoryjne wykonane na Etapie I.

W pierwszych dwóch próbach składy stopów były do siebie bardzo zbliżone natomiast w próbie referencyjnej zaobserwowano znaczne różnice w zawartościach zarówno dla Pb jak i Fe. Dla pierwszych dwóch prób wyniosły one dla Pb po około 15% mas. natomiast dla Fe odpowiednio 9,6 i 11,2 % mas. Z kolei w próbie 3, stężenie Pb wyniosło jedynie niespełna 3% mas., a Fe przekroczyło 20%. Zjawisko to można próbować wyjaśnić wyższą temperaturą występującą lokalnie w obszarach gdzie znajdował się koks i tym samym większą intensyfikacją parowania Pb z topu względem prób realizowanych z biomasą, co obserwowano już podczas laboratoryjnych badań referencyjnych. Tym samym jeżeli Pb nie ulegał kondensacji w stopie zwiększało się w nim stężenie Fe.

Pyły z filtra workowego dla każdej z prób zawierały w sobie znaczne ilości Pb (54-70% mas.). Wynikało to z faktu jego wysokiej prężności par tlenków ołowiu. Zawartość Cu w pyłach była niewielka i wyniosła 3-4%.

Zawartości metali tj.: Cu, Pb i Fe w żużłach poprocesowych plasowały się na różnych poziomach. Założony poziom Cu w żużlu odnotowano dla próby P2, gdzie oprócz biomasy stosowany był dodatek koksu (1% mas.) oraz dla próby referencyjnej (0,9% mas.). Dla wszystkich prób odnotowano niskie, spełniające przyjęte założenia, stężenia Pb w żużłach, odpowiednio 0,8% mas. (P1), 0,2% mas. (P2) i 0,1% mas. (P3). Zawartości Fe w żużłach malały z każdą kolejną próbą, co oznaczało, że Fe w każdej z kolejnych prób było redukowane z żużła w coraz to większym stopniu. Potwierdza to analogicznie rosnąca zawartość tego pierwiastka w stopach.

Analiza wyników uzyskanych dla zrealizowanych prób w Etapie I (laboratoryjnym) i Etapie II (pilotowym), w kontekście bilansów masowych powstałych produktów względem substratów oraz Cu, Pb i Fe w substratach i produktach wykazała sporo rozbieżności, szczególnie wyraźnych dla uzyskanego w wyniku redukcji stopu. Istnieje kilka kluczowych czynników, które na to wpłynęły.

- Pochłanianie stopu przez wymurówkę pieca: Wysoka porowatość otwarta cegieł wymurówki reaktora spowodowała, że część zredukowanego stopu została wchłonięta, co bezpośrednio wpłynęło na bilans masowy.
- Brak możliwości całkowitego opróżnienia komory roboczej pieca podczas spustu: Ze względu na konstrukcję agregatu w postaci pilotowego pieca łukowo-oporowego, a szczególności mały otwór spustowy, ograniczone wychylenie reaktora oraz nierówną powierzchnię jego dna, część materiału, zwłaszcza gęstszy od żużła stop, osadzał się na dnie i nie mógł być w pełni usunięty podczas operacji spustu.
- Ubytek metali na drodze unosu do frakcji pyłowej: Pierwiastki o wysokiej prężności par, takie jak Pb, ulatniały się w formie gazowej z reaktora. To zjawisko było potęgowane przez podciśnienie w reaktorze, wynikające z zastosowanego odciągu gazów procesowych. W rezultacie znaczne ilości ołowiu zgromadziły się w pyłach z filtra workowego oraz całej objętości rurociągu, co zaburzyło bilans masowy tego pierwiastka. Cu bilansowała się najlepiej ze względu na swoją niską aktywność i mniejszy potencjał do przechodzenia do frakcji pyłowej.

Wszystkie rozbieżności i nieścisłości wyraźnie wskazują, że agregat w postaci pieca łukowo-oporowego nie jest urządzeniem typowo badawczym, a uzyskanie identycznych parametrów procesu ze względu na jego charakterystykę, a w szczególności fakt, że w pełni sterowany jest przez operatora jest rzeczą trudną do osiągnięcia. Niemniej stężenie Cu i Pb w żużlu stanowiące najważniejszy parametr z punktu widzenia pracy pozwalają stwierdzić, że w warunkach prowadzenia procesu stosując wyłącznie biomasę i podając ją w sposób w jaki opisano w pracy nie osiągnięto zadowalającego wyniku ze względu na zbyt wysokie stężenie Cu w żużlu po procesie. Natomiast zastosowanie metody łączącej biomasę i koks pozwoliło osiągnąć pożądane wyniki. Wykazano również, że zbliżone rezultaty uzyskano stosując koks w ilości 10% mas. względem masy żużła. Należy podkreślić, że próba referencyjna cechowała się dłuższym czasem realizacji oraz większym zużyciem energii i elektrod.

16. Wnioski

Wnioski z niniejszej pracy pogrupowano w trzy kluczowe bloki tematyczne. Pierwsza część odnosi się do właściwości fizykochemicznych biomasy oraz jej składu chemicznego, kolejna stanowi syntezę badań laboratoryjnych redukcji żużla za pośrednictwem biomasy, natomiast ostatnia część stanowi podsumowanie prób pilotowych redukcji żużla.

16.1 Skład oraz właściwości fizykochemiczne biomasy i koksu

- Pomimo zróżnicowanego pochodzenia materiałów biomasowych cechuje je duża homogeniczność w odniesieniu do zawartości węgla pierwiastkowego. Stwierdzono jedynie niewielkie odchylenia zawartości C dla poszczególnych próbek w stosunku do średniej wynoszącej około 44%.
- Ciepło spalania stanowiło parametr, który w największym stopniu różnicował wytypowane w pracy materiały biomasowe. Zależność ta jest szczególnie wyraźna dla biomasy pochodzenia rolniczego. Materiały pochodzenia drzewnego cechowała kaloryczność o znacznie mniejszej zmienności.
- Wszystkie materiały biomasowe cechuje bardzo duża reaktywność (93 – 99%). Świadczy ona zarówno o wysokim potencjale do redukcji, ale jednocześnie niskiej trwałości w wysokich temperaturach zwłaszcza tych charakterystycznych dla procesów metalurgicznych.
- Koks hutniczy jest materiałem zdecydowanie bogatszym w węgiel (80% mas.), bardziej kalorycznym (~30 MJ/g) oraz cechującym się niższą reaktywnością (~30%) w stosunku do materiałów biomasowych.

16.2 Badania laboratoryjne redukcji żużla - Etap I

- Wstępne badania redukcji na podstawie przyjętych kryteriów oceny pozwoliły jednoznacznie wytypować makuch rzepakowy jako materiał o największej efektywności w odniesieniu do badanych procesów.
- Usunięcie z żużla Cu i Pb tak by zawartość tych pierwiastków z osobna w produkcie stanowiącym żużel poredukcyjny wyniosł $\leq 1\%$ mas. wymaga zastosowania dodatku reduktora co najmniej 17% mas. dla temperatury 1400°C i co najmniej 12% mas. dla 1450°C.
- Wysokie temperatury procesu pomimo sprzyjaniu redukcji powodują niższe niż dla miedzi uzyski Pb, co wynika z wysokiej prężności par tego pierwiastka.
- Rozwarstwienie stopu Cu-Pb-Fe wynikające z powolnego chłodzenia stopu powstałego po procesie redukcji wpływało negatywnie na uzyskanie idealnych bilansów masowych oraz zwraca szczególną uwagę na metodykę pobierania próbek do analiz chemicznych.
- Zestawienie wyników redukcji żużla za pomocą makuchu rzepakowego z wynikami redukcji żużla za pomocą koksu wykazały, że odpowiednio dobrany biomasowy reduktor pozwala na uzyskanie wyników porównywalnych lub nawet korzystniejszych w stosunku do tradycyjnie stosowanego w tych procesach koksu.

16.3 Badania pilotowe redukcji żużla - Etap II

- Próby zrealizowane w skali pilotowej potwierdziły możliwość przeskalowania wyników badań laboratoryjnych do warunków zbliżonych rzeczywistym procesom hutniczym. Wykorzystanie biomasy w reaktorze pilotowym pozwoliło na stabilne prowadzenie procesów redukcji tlenków metali z żużla.
- Prowadzenie efektywnego procesu w skali pilotowej wymagało utrzymania odpowiednich temperatur (1450 °C), a w szczególności sposobu podawania biomasy do procesu (aglomeracja z żużlem)
- Wykorzystanie samego bioreduktora w postaci makuchu rzepakowego nie pozwoliło na uzyskanie zakładanych w pracy rezultatów (około 2% mas. Cu i 1% mas. Pb w żużlu poredukcyjnym). Do osiągnięcia tych celów konieczne było wzbogacenie procesu o niewielką ilość koksu (ok 2% mas.).
- Badanie referencyjne pilotowej redukcji żużla za pomocą koksu pozwoliło na osiągnięcie porównywalnej efektywności procesu co zastosowanie makuchu rzepakowego z dodatkiem koksu, jednakże czas procesu redukcji był dłuższy, a co za tym idzie również zużycie energii elektrycznej i elektrod grafitowych było większe.
- Pozytywne wyniki prób pilotowych (Próba P2) stanowią podstawę do opracowania założeń technologicznych do wdrożenia metod redukcji żużla za pomocą biomasy i koksu warunkach przemysłowych.

Bibliografia

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2014/94/UE z dnia 22 października 2014 r. w sprawie rozwoju infrastruktury paliw alternatywnych Tekst mający znaczenie dla EOG, vol. 307. 2014. Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/dir/2014/94/oj/pol>
- [2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE (Tekst mający znaczenie dla EOG), vol. 140. 2009. Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/28/oj/pol>
- [3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2018/2001 z dnia 11 grudnia 2018 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych (przekształcenie) (Tekst mający znaczenie dla EOG.), vol. 328. 2018. Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj/pol>
- [4] "lecture1428643089.pdf." Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: https://www.vssut.ac.in/lecture_notes/lecture1428643089.pdf
- [5] "wcUUcf8475uGKz8G6tzyegqRfTTFKJJ1gWvUrlhX.pdf." Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: <https://www.koksownianowa.pl/store/files/wcUUcf8475uGKz8G6tzyegqRfTTFKJJ1gWvUrlhX.pdf>
- [6] W. Gowland, *The Metallurgy of the Non-Ferrous Metals*. Camp Press, 2009.
- [7] "Ceny uprawnień do emisji CO2 EU ETS," energy.instrat. Accessed: Jan. 11, 2026. [Online]. Available: <https://energy.instrat.pl/ceny/eu-ets/>
- [8] Ó. D. Pérez and C. A. García, "Gospodarka o obiegu zamkniętym".
- [9] "EUROPEJSKI ZIELONY ŁĄD".
- [10] "Circular_Economy_UNIDO_0.pdf." Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: https://www.unido.org/sites/default/files/2017-07/Circular_Economy_UNIDO_0.pdf
- [11] M. E. Schlesinger, *Aluminum Recycling*, 0 ed. CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420006247.
- [12] S. K. Jena, H. Sahoo, S. S. Rath, D. S. Rao, S. K. Das, and B. Das, "Characterization and Processing of Iron Ore Slimes for Recovery of Iron Values," *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 36, no. 3, pp. 174–182, May 2015, doi: 10.1080/08827508.2014.898300.
- [13] M. Cruells, A. Roca, and C. Núnñez, "Electric arc furnace flue dusts: characterization and leaching with sulphuric acid," *Hydrometallurgy*, vol. 31, no. 3, pp. 213–231, Nov. 1992, doi: 10.1016/0304-386X(92)90119-K.

- [14] "079_ROS_V20_R2018.pdf." Accessed: May 20, 2025. [Online]. Available: https://ros.edu.pl/images/roczniki/2018/079_ROS_V20_R2018.pdf
- [15] J. Sitko, "Technologie utylizacji żużli metalurgicznych – studium literaturowe," Syst. Wspomagania W Inż. Prod., vol. z. 2 (8), 2014, Accessed: May 20, 2025. [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-449a03c9-12d1-4a12-952c-372183d77dc8>
- [16] P. S. Prasad and G. V. Ramana, "Imperial smelting furnace (zinc) slag as a structural fill in reinforced soil structures," Geotext. Geomembr., vol. 44, no. 3, pp. 406–428, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.geotexmem.2016.01.009.
- [17] K. Shu and K. Sasaki, "Occurrence of steel converter slag and its high value-added conversion for environmental restoration in China: A review," J. Clean. Prod., vol. 373, p. 133876, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133876.
- [18] F. Bellmann and J. Stark, "Activation of blast furnace slag by a new method," Cem. Concr. Res., vol. 39, no. 8, pp. 644–650, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.05.012.
- [19] J. Kierczak, A. Potysz, and A. Pietranik, "Żużel hutniczy – niebezpieczny odpad, wartościowy surowiec czy źródło cennych informacji?," Przegląd Geol., vol. 73, no. 9, pp. 829–836, Sep. 2025, doi: 10.7306/2025.89.
- [20] M. Kucharski, Pirometalurgia miedzi. Kraków: Wydawnictwa AGH, 2003.
- [21] R. Benesch, J. Janowski, and E. Mazanek, Proces wielkopiecowy. Wyd. Śląsk, 1973.
- [22] "ef93ddb0-8abd-4635-a9d0-8f8cc2daa34e." Accessed: Feb. 06, 2026. [Online]. Available: https://chemia.uj.edu.pl/documents/41638/134403076/redoks_wprowadzenie.pdf/ef93ddb0-8abd-4635-a9d0-8f8cc2daa34e
- [23] C. Mazanek, Hutnictwo ogniowe metali nieżelaznych. Wydawnictwo Szkolne i pedagogiczne, 1976.
- [24] S. Chodkowski, Metalurgia metali nieżelaznych, Wyd. 2 przer. i rozsz. Śląsk, 1971.
- [25] H. Mariusz, Procesy metalurgiczne i odlewnicze stopów żelaza : podstawy fizykochemiczne. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [26] T. Hofman, "Tablice Termodynamiczne dla Studentów 2024."
- [27] DerSilberspiegel, English: The Ellingham diagram is giving the free energy of formation of metal oxides and the corresponding oxygen partial pressure at equilibrium. Labels in English. 2016. Accessed: May 08, 2025. [Online]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ellingham_Richardson-diagram_english.svg

- [28] K. Fitzner, "An extension of Krupkowski's method of interpreting thermodynamic properties of multicomponent compound-forming alloys," *Calphad*, vol. 5, no. 4, pp. 239–253, Jan. 1981, doi: 10.1016/0364-5916(81)90007-9.
- [29] Z. Śmieszek, "Redukcja tlenku miedziawego w procesie odmiędiowania żużła zawieszinowego w piecu elektrycznym," vol. 31(4), pp. 661–679, 1986.
- [30] "Smelting Science - 5. Smelting Details 2." Accessed: May 07, 2025. [Online]. Available: http://web.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/iss/kap_a/illustr/sa_2_1f.html#!Straube
- [31] A. Singh, A. Gupta, Rakesh N., A. M. Shivapuji, and S. Dasappa, "Syngas generation for methanol synthesis: oxy-steam gasification route using agro-residue as fuel," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 12, no. 5, pp. 1803–1818, May 2022, doi: 10.1007/s13399-021-02128-y.
- [32] "Metalurgia proszkow1.pdf." Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.pg.gda.pl/mech/kim/Metalurgia%20proszkow1.pdf>
- [33] A. Jarosiński and L. Madejska, "Wybrane zagadnienia otrzymywania miszmetalów i innych metali ziem rzadkich," *Inż. Miner.*, vol. R. 17, nr 1, 2016, Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-9aabea63-cbcb-49d2-a749-7a6bd6b6cafc>
- [34] S. Luidold and H. Antrekowitsch, "Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology," *JOM*, vol. 59, no. 6, pp. 20–26, Jun. 2007, doi: 10.1007/s11837-007-0072-x.
- [35] F. Wan, J. Li, Y. Han, and X. Yao, "Research of the Impact of Hydrogen Metallurgy Technology on the Reduction of the Chinese Steel Industry's Carbon Dioxide Emissions," *Sustainability*, vol. 16, no. 5, Art. no. 5, Jan. 2024, doi: 10.3390/su16051814.
- [36] C. van der Eijk, H. Dalaker, and J. Safarian, "Possibilities and Limitations of the Use of Hydrogen in Different Metallurgical Sectors," *Mater. Proc.*, vol. 15, no. 1, Art. no. 1, 2023, doi: 10.3390/materproc2023015063.
- [37] F. Patisson, O. Mirgaux, and J.-P. Birat, "Hydrogen steelmaking. Part 1: Physical chemistry and process metallurgy," *Matér. Tech.*, vol. 109, no. 3–4, Art. no. 3–4, 2021, doi: 10.1051/mattech/2021025.
- [38] D. Attah-Kyei, L. Klemettinen, R. Michallik, J. Salminen, P. Taskinen, and D. Lindberg, "Hydrogen as Carbon-Free Reducing Agent in Non-ferrous Slag Fuming," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 53, no. 6, pp. 3775–3792, Dec. 2022, doi: 10.1007/s11663-022-02640-0.
- [39] J. Tang, M. Chu, F. Li, C. Feng, Z. Liu, and Y. Zhou, "Development and progress on hydrogen metallurgy," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 27, no. 6, pp. 713–723, Jun. 2020, doi: 10.1007/s12613-020-2021-4.

- [40] "FAQ_final_PL.pdf." Accessed: May 11, 2025. [Online]. Available: https://ien.com.pl/images/struktura/pion-cieplny/CPE/FAQ_final_PL.pdf
- [41] G. Simbolotti, "Hydrogen Production and Storage".
- [42] "(PDF) Fluxing options in the direct-to-blister copper smelting," in ResearchGate, Accessed: May 20, 2025. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/278030216_Fluxing_options_in_the_direct-to-blister_copper_smelting
- [43] M. Wędrychowicz and A. W. Bydałek, "Wpływ żużla zawiesinowego z jednostadialnego procesu otrzymywania miedzi na eksploatację materiałów ceramicznych," Apr. 2018.
- [44] T. Pomianek, L. Adamkiewicz, and S. Bratek, "Analiza termodynamiczna procesu odmiedziowania żużla z pieca zawiesinowego," Pr. Inst. Met. Nieżelaz., no. 5–11, 1980.
- [45] M. Kucharski, "Effect of Thermodynamic and Physical Properties of Flash Smelting Slags on Copper Losses during Slags Cleaning in an Electric Furnace," Arch. Hut., no. 32, pp. 307–323, 1987.
- [46] D. L. Klass, "Biomass for Renewable Energy and Fuels," in Encyclopedia of Energy, Elsevier, 2004, pp. 193–212. doi: 10.1016/B0-12-176480-X/00353-3.
- [47] P. Drożyner, W. Rejmer, P. Starowicz, A. Klasa, and K. A. Skibniewska, "Biomass as a renewable Source of energy," Tech. Sci., vol. 16, no. 3, pp. 211–220, Sep. 2013.
- [48] "The Carbon Cycle - NASA Science." Accessed: Feb. 07, 2026. [Online]. Available: <https://science.nasa.gov/earth/earth-observatory/the-carbon-cycle/>
- [49] Directive (EU) 2023/2413 of the European Parliament and of the Council of 18 October 2023 amending Directive (EU) 2018/2001, Regulation (EU) 2018/1999 and Directive 98/70/EC as regards the promotion of energy from renewable sources, and repealing Council Directive (EU) 2015/652. 2023. Accessed: Feb. 07, 2026. [Online]. Available: <http://data.europa.eu/eli/dir/2023/2413/oj>
- [50] EASAC – the European Academies' Science Advisory Council, "Multi-functionality and sustainability in the European Union's forests," Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Feb. 2025. doi: 10.1553/EASAC_Report_Multi-functionality_2017.
- [51] M. P. Johnson, "Photosynthesis," Essays Biochem., vol. 60, pp. 255–273, Oct. 2016, doi: 10.1042/EBC20160016.
- [52] T. Mirowski, E. Mokrzycki, and A. Uliasz-Bocheńczyk, Energetyczne wykorzystanie biomasy. Kraków: Wydawnictwo IGSMiE PAN, 2018.
- [53] "Ustawa z dnia 7 czerwca 2018 r. o zmianie ustawy o odnawialnych źródłach energii oraz niektórych innych ustaw." Accessed: Apr. 30, 2025. [Online]. Available: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20180001276>

- [54] J. Flizikowski, T. Topoliński, J. Jasiński, and D. Wełnowski, "Inżynieria energomechaniczna biomasy. Cz. III: Zasoby," *Inż. Apar. Chem.*, no. 2, pp. 40–41, 2013.
- [55] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, and T. J. Morgan, "An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass," *Fuel*, vol. 94, pp. 1–33, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.030.
- [56] "An overview of the chemical composition of biomass | Request PDF," *ResearchGate*, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [57] ISIS Draw 2.3.
- [58] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, and H. Yao, "Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification," *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 8, pp. 903–909, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.09.014.
- [59] G. Várhegyi, M. J. Antal, E. Jakab, and P. Szabó, "Kinetic modeling of biomass pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 42, no. 1, pp. 73–87, Jun. 1997, doi: 10.1016/S0165-2370(96)00971-0.
- [60] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [61] B. Jagustyn, N. Batorek-Giesa, and B. Wilk, "Evaluation of properties of biomass used for energy purposes," *Chem.* 11, vol. 65, no. 6, pp. 557–563.
- [62] "Do 2030 r. podaż biomasy drzewnej wzrośnie trzykrotnie? Lasy spalane w imię rozwoju OZE," *Teraz-Środowisko*. Accessed: Apr. 28, 2025. [Online]. Available: <https://www.teraz-srodowisko.pl/aktualnosci/biomasa-drzewna-globalnie-energetyka-raport-biomass-action-network-environmental-paper-network-16126.html>
- [63] "elektroenergetyka_nr_06_08_e2.pdf." Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: https://elektroenergetyka.pl/upload/file/2006/8/elektroenergetyka_nr_06_08_e2.pdf
- [64] A. Lenartowska, "Raport „Biomasa w Polsce 2022/2023” – pobierz za darmo! - Magazyn Biomasa." Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: <https://magazynbiomasa.pl/raport-biomasa-w-polsce-2022-2023-premiera-publicacji-pobierz-za-darmo/>
- [65] Dorota Pikula, "Wpływ wieloletniego nawożenia słomą na plonowanie roślin i żyzność gleby," 2015, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa Państwowy Instytut Badawczy. doi: 10.26114/SIR.IUNG.2015.45.05.
- [66] GUS, "Energia ze źródeł odnawialnych w 2021 roku," *stat.gov.pl*. Accessed: Apr. 28, 2025. [Online]. Available: <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/energia/energia-ze-zrodel-odnawialnych-w-2021-roku,3,16.html>

- [67] V. Avitabile et al., "Biomass production, supply, uses and flows in the European Union," JRC Publications Repository. Accessed: Apr. 29, 2025. [Online]. Available: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC132358>
- [68] M. Wieruszewski and K. Mydlarz, "The Potential of the Bioenergy Market in the European Union—An Overview of Energy Biomass Resources," *Energies*, vol. 15, no. 24, Art. no. 24, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15249601.
- [69] "Sustainable biomass availability in the EU, to 2050," Concawe. Accessed: May 27, 2025. [Online]. Available: <https://www.concawe.eu/publication/sustainable-biomass-availability-in-the-eu-to-2050/>
- [70] European Commission. Joint Research Centre., Brief on biomass for energy in the European Union. LU: Publications Office, 2019. Accessed: Apr. 28, 2025. [Online]. Available: <https://data.europa.eu/doi/10.2760/49052>
- [71] R. J. Henry, "Evaluation of plant biomass resources available for replacement of fossil oil," *Plant Biotechnol. J.*, vol. 8, no. 3, pp. 288–293, Apr. 2010, doi: 10.1111/j.1467-7652.2009.00482.x.
- [72] J. Heinimö and M. Junginger, "Production and trading of biomass for energy – An overview of the global status," *Biomass Bioenergy*, vol. 33, no. 9, pp. 1310–1320, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.biombioe.2009.05.017.
- [73] State of the world's forests, 2007. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2007.
- [74] M. Wieruszewski and K. Mydlarz, "The Potential of the Bioenergy Market in the European Union—An Overview of Energy Biomass Resources," *Energies*, vol. 15, no. 24, Art. no. 24, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15249601.
- [75] B. Gaza, "Redukcja ilości zanieczyszczeń pochodzących z konwersji energetycznej odpadów rolniczych." Rozprawa Doktorska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wrocław 2021.
- [76] Technologie rynkowe przetwarzania biomasy lignocelulozowej do biopaliw stałych, ciekłych i gazowych. Olsztyn: Wydawnictwo Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, 2020.
- [77] A. Kożuch, "Perspektywy wykorzystania biomasy leśnej na potrzeby bioenergii w warunkach zmieniającego się otoczenia geopolitycznego UE, NOWOCZESNE ZARZĄDZANIE GOSPODARKĄ LEŚNĄ W ŚWIETLE KRYZYSU ENERGETYCZNEGO," Kołobrzeg 20-22.11.2024 r.,.
- [78] L. Ye et al., "Use of Biochar for Sustainable Ferrous Metallurgy," *JOM*, vol. 71, no. 11, pp. 3931–3940, Nov. 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03766-4.

- [79] S. Ptak et al., "Determination of potential replacement of natural carbon raw materials with walnut waste in the reduction process of metal recovery," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 121, no. 1, pp. 174–183, 2023, doi: 10.5604/01.3001.0054.3223.
- [80] S. Ptak, T. Matuła, L. Blacha, J. Łabaj, A. Smalcerz, and M. Półka, "Reduction of Metallurgical Slags Using Sunflower Pellets," *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 55, no. 3, pp. 1690–1699, Jun. 2024, doi: 10.1007/s11663-024-03059-5.
- [81] Z. Zuo, Q. Yu, H. Xie, F. Yang, and Q. Qin, "Thermodynamic analysis of reduction in copper slag by biomass molding compound based on phase equilibrium calculating model," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 2, pp. 1277–1289, May 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7015-3.
- [82] Z. Zuo et al., "Thermogravimetric study of the reduction of copper slag by biomass," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 126, no. 2, pp. 481–491, Nov. 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5570-z.
- [83] H. Suopajarvi, E. Pongrácz, and T. Fabritius, "The potential of using biomass-based reducing agents in the blast furnace: A review of thermochemical conversion technologies and assessments related to sustainability," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 511–528, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.05.005.
- [84] HSC Chemistry 8.
- [85] "Światowa produkcja orzecha włoskiego według kraju," AtlasBig. Accessed: Jul. 08, 2025. [Online]. Available: <https://pl.atlasbig.com/kraje-wedlug-produkcji-orzecha-wloskiego>
- [86] "raport_o_stanie_lasow_2019.pdf." Accessed: Jul. 08, 2025. [Online]. Available: https://www.bdl.lasy.gov.pl/portal/Media/Default/Publikacje/raport_o_stanie_lasow_2019.pdf
- [87] "Polskie lasy," Lasy Państwowe. Accessed: Jul. 08, 2025. [Online]. Available: <https://www.lasy.gov.pl/pl/nasze-lasy/polskie-lasy>
- [88] "https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Archive:Manufacture_of_furniture_statistics_-_NACE_Rev._2&oldid=249682#Further_Eurostat_information."
- [89] M.-A. Perea-Moreno, F. Manzano-Agugliaro, Q. Hernandez-Escobedo, and A.-J. Perea-Moreno, "Peanut Shell for Energy: Properties and Its Potential to Respect the Environment," *Sustainability*, vol. 10, no. 9, Art. no. 9, Sep. 2018, doi: 10.3390/su10093254.
- [90] "Coffee Consumption in Europe," Landgeist. Accessed: Sep. 15, 2025. [Online]. Available: <https://landgeist.com/2022/04/19/coffee-consumption-in-europe/>
- [91] "vovO0DuwJlZ3QFVphDurXc4nKbgC5iS3lvcmf3Z1.pdf." Accessed: Jul. 11, 2025. [Online]. Available:

<https://www.koksownianowa.pl/store/files/vovO0DuwJlZ3QFVphDurXc4nKbgC5iS3lvcmf3Z1.pdf>

- [92] L. Jeníček, B. Tunklová, J. Malaťák, M. Neškudla, and J. Velebil, "Use of Spent Coffee Ground as an Alternative Fuel and Possible Soil Amendment," *Materials*, vol. 15, no. 19, p. 6722, Sep. 2022, doi: 10.3390/ma15196722.
- [93] E. Çulcuoğlu, E. Ünay, and F. Karaosmanoğlu, "Rapeseed Cake as a Biomass Source," *Energy Sources*, vol. 24, pp. 329–336, Apr. 2002, doi: 10.1080/00908310252888709.
- [94] T. E. Oladimeji, B. O. Odunoye, Francis. B. Elehinafe, O. Obanla R., and O. Odunlami A., "Production of activated carbon from sawdust and its efficiency in the treatment of sewage water," *Heliyon*, vol. 7, no. 1, p. e05960, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e05960.
- [95] S. Khalili, B. Khoshandam, and M. Jahanshahi, "Optimization of production conditions for synthesis of chemically activated carbon produced from pine cone using response surface methodology for CO₂ adsorption," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 114, pp. 94115–94129, 2015, doi: 10.1039/C5RA18986A.
- [96] T. Turzyński, J. Kluska, M. Ochnio, and D. Kardaś, "Comparative Analysis of Pelletized and Unpelletized Sunflower Husks Combustion Process in a Batch-Type Reactor," *Materials*, vol. 14, no. 10, p. 2484, May 2021, doi: 10.3390/ma14102484.
- [97] "Instrukcja obsługi kalorymetru KL-12Mn, Precyzja-Bit."
- [98] "Paliwa Biomasowe Stałe, uzupełnienie do instrukcji do kalorymetrów KL12Mn/KL12Mn2."
- [99] PN-EN ISO 1928:2002. Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.
- [100] PN-C-04312: Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie reaktywności koksu wobec ditlenku węgla i wytrzymałości po reaktywności.
- [101] European Commission. Joint Research Centre., Best available techniques (BAT) reference document for the non-ferrous metals industries: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). LU: Publications Office, 2017. doi: 10.2760/8224.
- [102] S. Szuba and inni, "Badania nowego lepiszcza do brykietowania koncentratów." Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, 2005.
- [103] S. Czarnecki and inni, "Opracowanie innowacyjnego rozwiązania technologicznego do procesu odmiędlania żużla w procesie zawieszinowym otrzymywania miedzi." Gliwice, 2016.
- [104] M. Stolarski, S. Szczukowski, and J. Tworkowski, "Charakterystyka wybranych biopaliw z biomasy stałej," *Probl. Inż. Rol.*, vol. R. 15, nr 4, no. 4, pp. 21–26, 2007.

- [105] A. Szczurek, M. Maciejewska, and Ż. Zajiczek, "Wykrywanie zanieczyszczeń lotnych pochodzących ze spalania płyt wiórowych z wykorzystaniem różnicowej spektrometrii ruchliwości jonów," *Ochr. Śr.*, vol. 40, no. 2, pp. 31–38, 2018.
- [106] P. Sołowiej and M. Neugebauer, "Impact of coffee grounds addition on the calorific value of the selected biological materials," *Agric. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 177–183, 2016.
- [107] L. Jeníček, B. Tunklová, J. Malaťák, M. Neškudla, and J. Velebil, "Use of Spent Coffee Ground as an Alternative Fuel and Possible Soil Amendment," *Materials*, vol. 15, no. 19, p. 6722, Sep. 2022, doi: 10.3390/ma15196722.
- [108] B. Kubik and J. Zuchowski, "Badania wybranych właściwości wyśłodków buraczanych jako paliwa alternatywnego," *Zesz. Probl. Postępów Nauk Rol.*, vol. 486, no. 1, 2002, Accessed: Jul. 10, 2025. [Online]. Available: <http://agro.icm.edu.pl/agro/element/bwmeta1.element.agro-7b63f7ba-d793-448e-8479-72acc98d351e>
- [109] I. Jelonek and Z. Jelonek, "Ocena jakości paliw na przykładzie węgla kamiennych i pelletów drzewnych," *Gór. Odkryw.*, vol. R. 59, nr 3, 2018, Accessed: Jul. 10, 2025. [Online]. Available: <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-ca418e3c-fff5-4dc9-867c-ef098d4cb973>
- [110] E. Klugmann-Radziemska, W. Lewandowski, K. Ciunel, P. Meler, and M. Ryms, "Bilans energetyczny cyklu produkcji i eksploatacji RME w indywidualnym gospodarstwie rolnym," *Nafta-Gaz*, pp. 586–590, 2010.
- [111] "Walnut Shell Pretreatment in Regard to Its Combustion Properties." Accessed: Jul. 10, 2025. [Online]. Available: <https://www.mdpi.com/1996-1944/18/6/1208>
- [112] "Variability in Metallurgical Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR): An Experimental Study | ACS Omega." Accessed: Jul. 10, 2025. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c04270>
- [113] P. Madej, "Wpływ temperatury, dodatku Fe₂O₃ oraz powierzchni reduktora na kinetykę procesu odmiedziowania żużla zawiesinowego." *Rozprawa doktorska*, Akademia Górniczo - Hutnicza, Kraków 2015.
- [114] B. Onderka and J. Wypartowicz, "Rozwarstwienie w fazie ciekłej w układzie Cu-Pb-Fe-As", w *Polska metalurgia w latach 1998 - 2002.*

Spis ilustracji

Rys. 1. Ceny opłat ETS na przestrzeni lat 2012-2026 [7]	10
Rys. 2. Schemat struktury żużli a) bez uwzględnienia procesu modyfikacji; b) z uwzględnieniem modyfikacji kationami metali [21]	14
Rys. 3. Schemat reakcji redoks (utlenianie i redukcja)	15
Rys. 4. Diagram Elinghama-Richardsona – zależność zmiany Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji tworzenia tlenków od temperatury [27]	17
Rys. 5. Schemat redukcji bezpośredniej tlenku metalu [29]	19
Rys. 6. Schemat redukcji pośredniej tlenku metalu [29]	19
Rys. 7. Wykres zależności stężeń CO i CO ₂ dla reakcji Buduarda w zależności od temperatury [30].	20
Rys. 8. Ogólny schemat jednostadialnego procesu produkcji miedzi Outocumpu [42].....	23
Rys. 9. Różne rodzaje biomasy a) pellet z łusek słonecznika, b) makuch rzepakowy (odpad z produkcji oleju rzepakowego), c) pellet z odpadów tartacznych, d) karbonizat po pirolizie łupin orzecha włoskiego	28
Rys. 10. Wzory strukturalne fragmentów cząstek a) celulozy, b) hemicelulozy oraz c) ligniny [57].	29
Rys. 11. Krzywe TG uzyskane dla procesu rozkładu termicznego wybranych rodzajów biomasy [48].	30
Rys. 12. Potencjał obszarowy biomasy w krajach UE w 2021r [69].....	33
Rys. 13. Zakładany globalny potencjał biomasy (EJ/rok) [65]	34
Rys. 14. Zależność Entalpii swobodnej (ΔG°) reakcji redukcji Cu ₂ O, PbO i F ₂ O ₃ za pomocą C, CO, CH ₄ i C ₂ H ₆ od temperatury [84].	39
Rys. 15. Schemat planu badań	43
Rys. 16. Morfologia wytypowanych materiałów biomasowych	46
Rys. 17. Stanowisko do badań temperatury mięknienia i topnienia próbki	49
Rys. 18. Schemat stanowiska do badań lepkości.....	51
Rys. 19. Stanowisko do pomiarów lepkości żużli.....	51
Rys. 20. Schemat budowy kalorymetru KM 12mn	53
Rys. 21. Przykładowy wykres z pomiaru ciepła spalania za pomocą kalorymetru [98]	54
Rys. 22. Schemat reaktora do pomiaru reaktywności	56
Rys. 23. Widok tygla alundowy z próbką do badań umieszczony w uchwycie z drutu kanthalowego (a) i zawieszony nad reaktorem pomiarowym przed eksperymentem (b)	56
Rys. 24. Schemat komory pieca do laboratoryjnych badań redukcji.....	58
Rys. 25. Laboratoryjny piec firmy IZO	59
Rys. 26. Maszyna wytrzymałościowa EDZ-40	64
Rys. 27. Stanowisko do oceny wytrzymałości aglomeratów na zrzut	64
Rys. 28. Mieszarka turbinowa MTL5.....	66
Rys. 29. Pilotowa prasa walcowa.....	66
Rys. 30. Schemat pilotowego pieca łukowo-oporowego.....	67
Rys. 31. Zależność zmiany wysokości próbki od temperatury wraz z zaznaczonymi temperaturami początku mięknienia, mięknienia oraz topnienia	72
Rys. 32. Zmiana lepkości żużla przeznaczonego do badań w funkcji temperatury	73

Rys. 33. Zestawienie wyników ciepła spalania Q_s w stanie suchym dla materiałów biomasowych oraz koksu.....	74
Rys. 34. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin bukowych	75
Rys. 35. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin jesionowych.....	76
Rys. 36. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla trocin dębowych	76
Rys. 37. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla płyty meblowej I	77
Rys. 38. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla płyty meblowej II	77
Rys. 39. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla szyszek sosny	78
Rys. 40. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla łusek słonecznika	78
Rys. 41. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla łupin orzecha włoskiego	79
Rys. 42. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla ziaren z ekstrakcji kawy	79
Rys. 43. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla wyśłodek buraczanych melasowych	80
Rys. 44. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla wyśłodek buraczanych niemelasowych	80
Rys. 45. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla makuchu rzepakowego	81
Rys. 46. Zmiany zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w funkcji czasu w temperaturze 1100°C dla koksu hutniczego	81
Rys. 47. Morfologia rozdzielonych produktów przetopu w postaci stopu metalicznego i żużła poredukcyjnego	83
Rys. 48. Widok produktów eksperymentu dla Serii VIR i D _r - 15% mas.....	87
Rys. 49. Morfologia brykiotu otrzymywanego po prasowaniu mieszanki głównych substratów z lepiszczem za pomocą prasy laboratoryjnej	100
Rys. 50. Morfologia brykiotu otrzymywanego po prasowaniu mieszanki głównych substratów z lepiszczem za pomocą pilotowej prasy walcowej	100
Rys. 51. Zestawienie lepkości żużła wytypowanego do badań redukcji oraz żużła zawiesinowego względem temperatury [103].	103
Rys. 52. Zmiana zawartości CO i CO ₂ oraz masy próbki w układzie pomiarowym w czasie, z zaznaczonymi etapami eksperymentu dla szyszek sosny	105
Rys. 53. Uszeregowanie materiałów biomasowych wg czasu trwania Etapu 2 dla procesu ..	107
Rys. 54. Uszeregowanie materiałów biomasowych wg ubytku masy w czasie Etapu 2 dla procesu	107
Rys. 55. Zestawienie masy uzyskanego stopu dla wstępnych badań redukcji żużła.....	109

Rys. 56. Uzysk Cu w stopie w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla w Seriach IB-VIR	110
Rys. 57. Uzysk Pb w Stopie w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla w Seriach IB-VIR	111
Rys. 58. Zmiana zawartości Cu w żużlu poredukcyjnym w zależności od wielkości dodatku reduktora względem masy żużla dla Serii IB-VIR.....	112
Rys. 59. Zmiana zawartości Pb w żużlu poredukcyjnym w zależności od wielkości dodatku reduktora względem masy żużla dla Serii IB-VIR.....	113
Rys. 60. Stopień usunięcia Cu z żużla w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla.....	114
Rys. 61. Stopień usunięcia Pb z żużla w zależności od dodatku reduktora względem masy żużla.....	115
Rys. 62. Bilans masowy Cu w Seriach IR-VIR	116
Rys. 63. Zestawienie Bilansu masowego Pb dla Serii IB-VIR.....	117
Rys. 64. Bilans masowy Fe w Seriach IB-VIR.....	118
Rys. 65. Czas trwania przetopów i zużycie energii elektrycznej w próbach pilotowych P1-P3	121
Rys. 66. Zestawienie mas produktów przetopów w próbach pilotowych P1-P3.....	122
Rys. 67. Zestawienie zawartości Cu w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3	123
Rys. 68. Zestawienie zawartości Pb w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3	124
Rys. 69. Zestawienie zawartości Fe w produktach przetopów w próbach pilotowych P1-P3	124
Rys. 70. Poziom zbilansowania Cu, Pb i Fe dla prób pilotowych P1- P3	125

Spis tabel

Tab. 1. Wybrane właściwości fizykochemiczne różnych rodzajów biomasy [61]	31
Tab. 2. Wyniki obliczeń Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji 13-18 dla temperatur 1000-1500°C [84].	37
Tab. 3. Wyniki obliczeń Entalpii Swobodnej Gibbsa reakcji 23-28 dla temperatur 1000-1500°C [84].	38
Tab. 4. Skład chemiczny żużla wytypowanego do badań	44
Tab. 5. Zawartość poszczególnych składników materiałów biomasowych.....	47
Tab. 6. Zawartość węgla w materiałach biomasowych i w koksie w porównaniu z danymi literaturowymi [91–96].	48
Tab. 7. Wyniki kalibracji kalorymetru	55
Tab. 8. Parametry Serii badań laboratoryjnych redukcji żużla w Etapie I.....	61
Tab. 9. Właściwości fizykochemiczne wyłożenia ogniotrwałego zastosowanego w reaktorze pieca łukowo-oporowego	68
Tab. 10. Wyniki pomiarów temperatury topnienia metodą Bunte-Bauma-Reerinka	71
Tab. 11. Wyniki pomiarów lepkości żużla przeznaczonego do badań	72
Tab. 12. Wyniki badań ciepła spalania materiałów biomasowych i koksu	73
Tab. 13. Zestawienie wyników badań reaktywności wytypowanych materiałów biomasowych oraz koksu.....	75
Tab. 14. Zestawienie wyników w postaci mas substratów i produktów we wstępnych przetopach redukcyjnych.....	82
Tab. 15. Zestawienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla w ramach Etap I dla Serii IB-IIIB	85
Tab. 16. Zestawienie wyników laboratoryjnych badań redukcji żużla w ramach Etap II dla Serii IVR-VIR.....	86
Tab. 17. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2% mas. względem masy żużla (seria IB)	88
Tab. 18. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IB)	88
Tab. 19. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7% mas względem masy żużla (seria IB)	88
Tab. 20. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IB).....	89
Tab. 21. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12% mas względem masy żużla (seria IB).....	89
Tab. 22. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria IB).....	89
Tab. 23. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17% mas. względem masy żużla (seria IB).....	90
Tab. 24. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20% mas. względem masy żużla (seria IB).....	90
Tab. 25. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2% mas. względem masy żużla (seria IIB)	90

Tab. 26. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IIB)	91
Tab. 27. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7% mas. względem masy żużla (seria IIB)	91
Tab. 28. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IIB).....	91
Tab. 29. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12% mas względem masy żużla (seria IIB).....	92
Tab. 30. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas względem masy żużla (seria IIB).....	92
Tab. 31. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17 % mas. względem masy żużla (seria IIB).....	92
Tab. 32. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20 % mas. względem masy żużla (seria IIB).....	93
Tab. 33. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 2 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)	93
Tab. 34. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 5 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)	93
Tab. 35. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 7 % mas. względem masy żużla (seria IIIB)	94
Tab. 36. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IIIB).....	94
Tab. 37. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 12 % mas. względem masy żużla (seria IIIB).....	94
Tab. 38. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria IIIB).....	95
Tab. 39. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 17% mas. względem masy żużla (seria IIIB).....	95
Tab. 40. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla makuchem rzepakowym w ilości 20% mas. względem masy żużla (seria IIIB).....	95
Tab. 41. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria IVR)	96
Tab. 42. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria IVR)	96
Tab. 43. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria VR)	96
Tab. 44. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 10% mas. względem masy żużla (seria VR)	97
Tab. 45. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VR)	97
Tab. 46. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 5% mas. względem masy żużla (seria VIR)	97
Tab. 47. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VIR)	98

Tab. 48. Bilans masowy dla eksperymentu redukcji żużla koksem w ilości 15% mas. względem masy żużla (seria VIR)	98
Tab. 49. Zestawienie wariantów składników brykietów oraz wyniki testów wytrzymałości mechanicznej.....	99
Tab. 50. Całkowity skład aglomeratów stanowiących część wsadu dla prób pilotowych P1 i P2	100
Tab. 51. Parametry procesowe dla pilotowych prób redukcji żużla	101
Tab. 52. Zestawienie mas substratów i produktów pilotowych prób redukcji żużla	101
Tab. 53. Zawartości Cu, Pb i Fe w poszczególnych produktach pilotowych prób redukcji żużla	101
Tab. 54. Bilans masowy dla próby pilotowej P1	101
Tab. 55. Bilans masowy dla próby pilotowej P2	102
Tab. 56. Bilans masowy dla próby pilotowej P3	102
Tab. 57. Zestawienie wyznaczonych wartości ciepła spalania w stanie suchym wytypowanych materiałów biomasowych oraz koksu z danymi literaturowymi [96,104–111].	104
Tab. 58. Zestawienie masy nieprzereagowanego reduktora dla Serii IVR-VIR	118