

Marcin WIĘCEK, Jan MRÓZ

## BADANIE REDUKCJI ZGORZELINY ŻELAZA Z ZASTOSOWANIEM ANALIZY TERMICZNEJ

W przemyśle stalowniczym podczas procesu produkcyjnego powstają duże ilości odpadów, wśród których znajdują się żużle wielkopiecowe, żużle stalownicze, pyły, szlamy i zgorzelina. Analiza termiczna w metalurgii może być stosowana do badań fizyko-chemicznych materiałów mineralnych, metali i ich stopów, odpadów oraz ubocznych produktów z procesu produkcyjnego. Analiza termiczna DTA (Differential Thermal Analysis – różnicowa analiza termiczna) lub DSC (Differential Scanning Calorimetry – skaningowa kalorymetria różnicowa) jest stosowana podczas badania metali oraz ich stopów. Technika ta jest stosowana do określania temperatury i efektów cieplnych występujących przemian, głównie topnienia, przemian fazowych, ciepła właściwego oraz entalpii.

*Słowa kluczowe:* zgorzelina, recycling, redukcja, analiza termiczna

## INVESTIGATION OF IRON MILL SCALE REDUCTION WITH THE USE OF THERMAL ANALYSIS

During the manufacturing process in the steel industry, large amounts of waste products are produced, among which there are blast furnace slags, steelmaking slags, dusts, sludges and mill scales. In metallurgy, thermal analysis can be used to determine physico-chemical properties of minerals, metals and their alloys, waste and by-products of the manufacturing process. Differential Thermal Analysis (DTA) or Differential Scanning Calorimetry (DSC) are used during the study of metals and their alloys. This technique is used to determine the temperature and thermal effects of these changes, mainly melting, phase transitions, specific heat and enthalpy.

*Keywords:* mill scale, recycling, reduction, thermal analysis

### 1. WPROWADZENIE

Hutnictwo żelaza i stali jest największym wytwórcą półfabrykatów oraz produktów finalnych wśród wszystkich branż na świecie. Od ponad 10 lat globalna produkcja stali przekracza 1 mld ton, a w 2014 roku wynosiła 1,65 mld ton [1, 2]. Wynikiem tak ogromnej produkcji jest powstawanie znacznych ilości odpadów produkcyjnych w postaci: żużła wielkopiecowego i konwertorowego, gazu wielkopiecowego i konwertorowego, pyłu/szlamu wielkopiecowego i stalowniczego, pyłu z odpylania hali lejniczej, pyłu/szlamu spiekalniczego, pumeksu hutniczego, zgorzeliny oraz mułków zgorzelinowych [3, 4]. Tabela 1 ukazuje ilość odpadów produkcyjnych przypadających na 1 Mg gotowej stali. Największą część stanowią żużle (wielkopiecowe, stalownicze konwertorowe, z ciągłego odlewania stali oraz stalownicze z łukowych pieców elektrycznych), następnie zgorzelina oraz pyły. Największa ilość szlamu powstaje w procesie konwertorowym, a najmniejsza w procesie wielkopiecowym [5].

Redukcja rud oraz tlenków metali jest realizowana na drodze reakcji heterogenicznych ciał stałych i fazy gazowej. Proces redukcji obejmuje zagadnienia dotyczące zjawisk zachodzących podczas przemian faz stałych z pierwotnych postaci tlenkowych w finalny stan metaliczny, bądź w tlenek o niższym stopniu utlenienia. Na

mechanizm redukcji składają się procesy powierzchniowe, które towarzyszą usuwaniu tlenu z zredukowanego tlenku oraz procesy transportowe, powiązane z doprowadzaniem i odprowadzaniem reagentów gazowych oraz wymianą masy we wnętrzu ciała stałego [6].

Celem badań jest określenie wpływu wielkości frakcji zgorzeliny oraz koksiku na procesy redukcji tlenku żelaza w zgorzelinie.

**Tabela 1. Ilość odpadów przypadająca na 1 Mg gotowej stali [1]**

**Table 1. Amount of waste per 1 Mg of finished steel [1]**

Rodzaj materiału	Ilość, kg/Mg stali
Żużel wielkopiecowy	150÷350
Żużel stalownicz konwertorowy	100÷130
Rafinacja pozapiecowa	2÷16
Żużel stalownicz z łukowych pieców elektrycznych	130÷150
Zgorzelina	10÷20
Pył ze spiekalni	10÷15
Pył z łukowych pieców elektrycznych	10÷15
Pył wielkopiecowy	1÷2
Szlam z procesu konwertorowego (miałkie frakcje)	15÷17
Szlam z procesu konwertorowego (grubsze frakcje)	5÷6
Szlam wielkopiecowy	< 1,0

## 2. ANALIZA TERMICZNA STOSOWANA W METALURGII

Analiza termiczna w metalurgii może być wykorzystywana do badań fizyko-chemicznych materiałów mineralnych, metali oraz ich stopów, odpadów i ubocznych produktów procesu produkcyjnego. Wśród materiałów mineralnych należy wyróżnić: rudy metali oraz mieszanki spiekalnicze, w grupie substancji technologicznych i eksploatacyjnych: materiały żuźlotwórcze, topniki oraz substancje zawierające węgiel wykorzystywane do nawęglania bądź jako reduktor. Analiza termiczna jest stosowana do wyznaczania m. in. ubytku masy badanej substancji, zawartości wody, strat prażenia, temperatury przemian fizycznych czy określania efektów cieplnych egzotermicznych i endotermicznych. Dzięki temu można uzyskać kluczowe informacje o badanych substancjach, które następnie są stosowane w doborze optymalnych parametrów procesów technologicznych z wykorzystaniem analizowanych materiałów. Analiza termiczna DTA (Differential Thermal Analysis – różnicowa analiza termiczna) lub DSC (Differential Scanning Calorimetry – skaningowa kalorymetria różnicowa) stosowana podczas badania metali oraz ich stopów, służy określeniu temperatur oraz efektów cieplnych zachodzących przemian, głównie topnienia, przemian fazowych, ciepła właściwego czy entalpii [7].

Omawiając diagramy można dostrzec, że dodatek obcych substancji może zmienić kształt krzywej i temperaturę, przy której występują piki odpowiadające procesowi topienia. Porównując z sobą krzywe DTA różnych próbek można na tej podstawie wnioskować o ich czystości [8]:

- bardziej zanieczyszczona próbka zaczyna topić się w niższej temperaturze, co oznacza, że krzywa DTA odchyła się od linii podstawowej już w niższej temperaturze,
- im większa jest czystość próbki, tym gwałtowniej odchyła się krzywa DTA od linii podstawowej na początku procesu topnienia,
- im bardziej zanieczyszczona próbka, tym niższa jest temperatura pików na krzywej DTA.

Zapisy z derywatografu składają się z kilku linii: TG jest krzywą masową, obrazującą zmiany masy w funkcji czasu, z kolei DTG (krzywa termogravimetrii różnicowej) jest pochodną funkcyjnej zależności ubytku masy od czasu i temperatury i obrazuje szybkość zmian

masy próbek w czasie. Krzywa DTA (termicznej analizy różnicowej) umożliwia wykrywanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom chemicznym lub fizycznym zachodzącym w próbce badanej substancji, czyli ilościowy zapis wymiany ciepła w procesach egzotermicznych [8].

## 3. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowiła odolejona zgorzelina walcownicza o zróżnicowanej ziarnistości. Do badań eksperymentalnych materiał został domielony w celu uzyskania odpowiedniej ilości wybranych frakcji. W pierwszej kolejności określono skład chemiczny metalonośnego odpadu produkcyjnego. Następnie wykonano analizę składu ziarnowego i wyznaczono krzywą ziarnową. Skład chemiczny zgorzeliney prezentuje tabela 2.

Odolejoną zgorzelinę o masie 603 g poddano przesiewaniu na sitach o wymiarach: 4, 3, 2, 1 i 0,5 mm. Na dokładność przesiewania badanego materiału wpływają następujące czynniki: szybkość ruchu materiału na sicie, kąt nachylenia i powierzchnia sita, grubość warstwy oraz własności przesiewanego materiału. Najbardziej uciążliwymi podczas przesiewania są ziarna o wielkości zbliżonej do wymiaru otworów sit. Taki materiał zakłóca prawidłową pracę, zatykając otwory oraz utrudniając oczyszczanie sita [9]. Po przesianiu udział wagowy wszystkich klas ziarnowych wyniósł 593,56 g, całościowe zestawienie analizy zgorzeliney zaprezentowano w tabeli 3 oraz w postaci histogramu na rysunku 1.



Rys. 1. Skład ziarnowy zgorzeliney

Fig. 1. Particle size of mill scale

Tabela 2. Skład chemiczny zgorzeliney użytej w badaniach  
Table 2. Chemical composition of mill-scale used in research

Oznaczenie	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>c</sub>	FeO	MgO	Mn	P <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	C	S
Ilość, %	0,36	0,68	72,92	58,78	0,46	0,97	0,063	1,003	0,33	0,024

Tabela 3. Zestawienie udziału klas ziarnowych zgorzeliney  
Table 3. Summary of the share of grain classes of mill scale

Klasa ziarnowa, mm	Udział klas ziarnowych, g	Suma udziałów klas ziarnowych, g	Udział klas ziarnowych, %	Suma udziałów klas ziarnowych, %
> 4	24	24	4,04	4,04
3÷4	54,5	78,5	9,18	13,23
2÷3	12,8	91,3	2,16	15,38
1÷2	152,49	243,79	25,69	41,07
0,5÷1	114,97	358,76	19,37	60,44
< 0,5	234,8	593,56	39,56	100,00

Analizując tabele oraz skład ziarnowy z histogramu można zauważyć, iż największy i najmniejszy udział spośród wszystkich klas ziarnowych stanowią frakcje, odpowiednio o wielkości cząstek poniżej 0,5 mm (39,56%) i 2÷3 mm (2,16%).

Analizę termiczną materiału przeprowadzono na analizatorze firmy NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter, w Zespole Procesów Surowcowych Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach. W badaniach posłużono się metodą różnicowej analizy termicznej (DTA). Analizę przeprowadzono w atmosferze obojętnej z analizą wydzielających się gazów, zastosowano kwadrupolowy spektrometr masowy NETZSCH QMS 403 Aëolos. Analizie poddano próbki o masie 150 mg, program temperaturowy realizowany był w dwóch etapach: dynamicznym (40÷1050°C, 10K/min.) oraz izotermiczny (1050°C, 30 min.). Zastosowano tygiel z trójtlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), gaz roboczy – argon (80 ml/min.) i termoelement typu S. Termoelement typu S: Pt10Rh-Pt (PlatynaRod-Platyna), posiada zakres pomiarowy: od -50°C do +1768°C [10].

Próbki materiału badawczego stanowiła mieszanina zgorzeliny oraz koksiku wielkopieczowego, który pełnił rolę reduktora. Koksik występował w nadmiarze 30% w stosunku do ilości teoretycznie niezbędnej do całkowitej redukcji tlenków żelaza – w ilości 9,55 mg. Badania wykonano w czterech wariantach, które obejmowały cztery frakcje zgorzeliny oraz dwie frakcje koksiku. Pełne zestawienie wariantów eksperymentu ukazuje tabela 4. Skład chemiczny frakcji zgorzeliny zastosowanej w eksperymentach ukazuje tabela 2.

Tabela 4. Zestawienie wariantów eksperymentu

Table 4. Summary of variants of the experiment

Eksperyment	I	II	III	IV
Frakcja zgorzeliny, mm	< 0,1	< 0,5	0,5÷1,0	1,0÷2,0
Frakcja koksiku, mm	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5

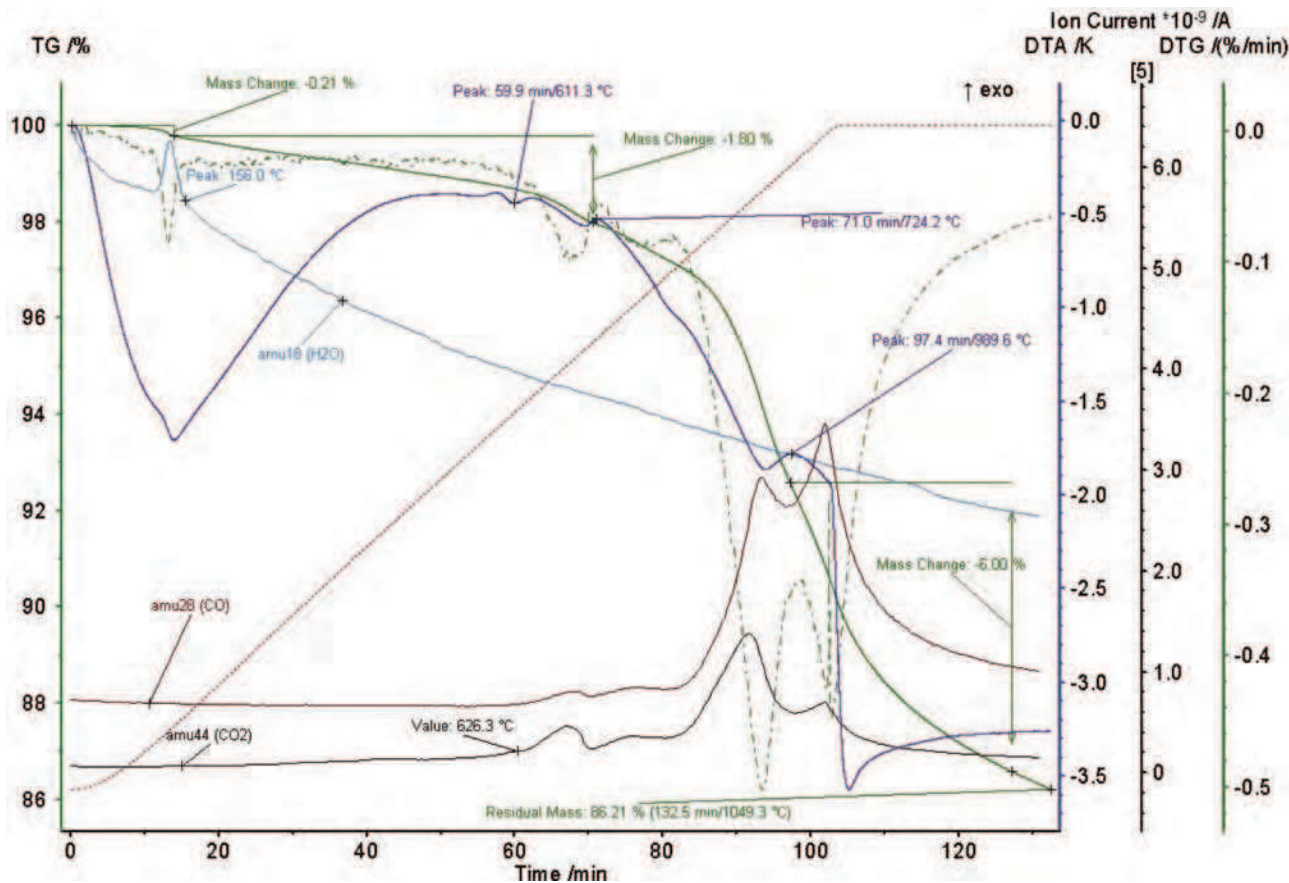
## 4. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

### 4.1. WYNIKI ANALIZY TERMICZNEJ

Wynik analizy termicznej próbki w eksperymencie I ujawnił spadek masy próbki o 13,79% (około 14%) wraz ze wzrostem temperatury. Pozostało 86,21% pierwotnej masy próbki. Na krzywej TG (Rys. 2) można wyróżnić następujące etapy zmiany masy próbki o różnej wielkości:

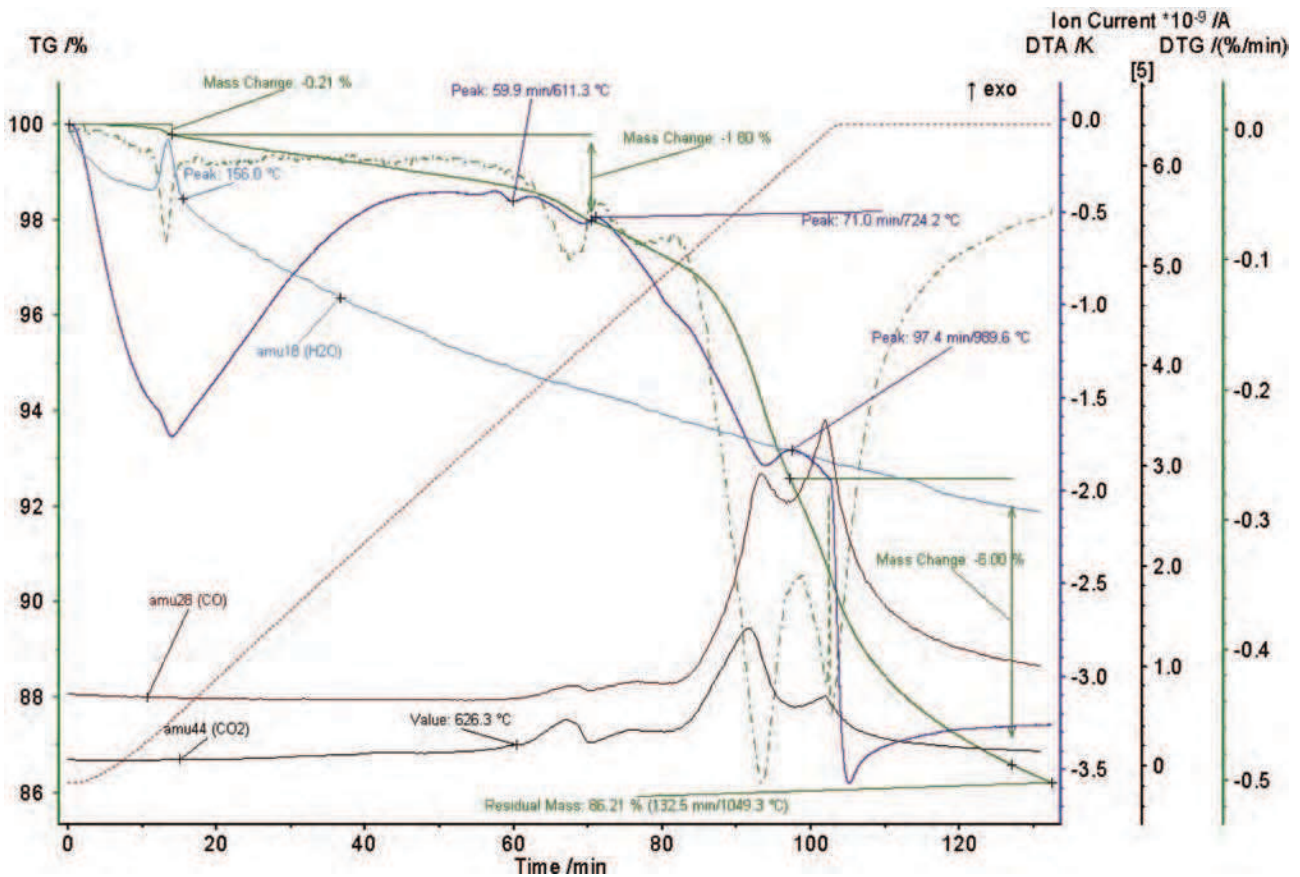
- I. Etap (-0,21%) po czasie ok. 16 min., ubytek masy w następstwie odparowania wilgoci niezwiązanej – temp. 157°C,
- II. Etap (-1,80%) po czasie ok. 70 min. – temp. 727°C,
- III. Etap (-5,78%) po czasie ok. 98 min. – temp. 1011°C,
- IV. Etap (-6,00%) po czasie ok. 133 min. – temp. 1049°C.

Ostatnie dwa ubytki masy próbki licząc od 70 min. są bardzo silne, związane jest to z procesem redukcji. Zmianom masy towarzyszą także efekty cieplne zarejestrowane na krzywej DTA. Duży pik endotermiczny obserwuje się po czasie (ok. 16 min.) 157°C, związane



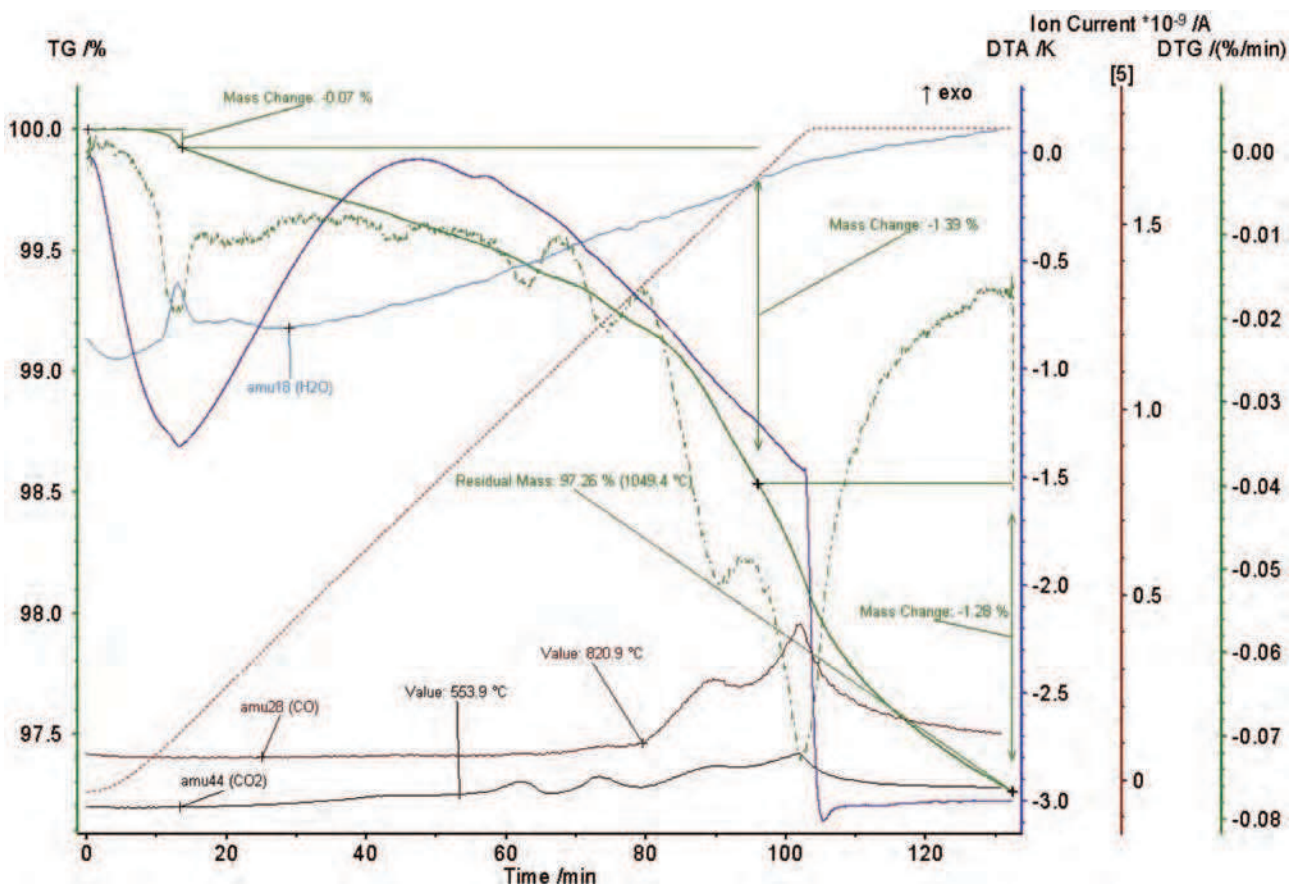
Rys. 2. Widok krzywych termogravimetrycznych w eksperymencie I

Fig. 2. View of the thermogravimetric curves in experiment I



Rys. 3. Widok krzywych termogravimetrycznych w eksperymencie II

Fig. 3. View of the thermogravimetric curves in experiment II



Rys. 4. Widok krzywych termogravimetrycznych w eksperymencie III

Fig. 4. View of the thermogravimetric curves in experiment III

jest to z odparowaniem wody. Pomiędzy temperaturą 600÷724°C następuje szereg trzech naprzemiennych małych pików endo- i egzotermicznych. Kolejny pik egzotermiczny jest widoczny w temperaturze 990°C, tj. pod koniec II etapu procesu.

Wyniki analizy termicznej próbki w eksperymencie II są identyczne jak w eksperymencie I, ujawnił się spadek masy próbki o 13,79% (około 14%) wraz ze wzrostem temperatury. Pozostało 86,21% pierwotnej masy próbki. Na krzywej TG (Rys. 3) można wyróżnić następujące etapy zmiany masy próbki o różnej wielkości:

- I. Etap (-0,21%) po czasie ok. 16 min., ubytek masy w następstwie odparowania wilgoci niezwiązanej – temp. 157°C,
- II. Etap (-1,80%) po czasie ok. 70 min. – temp. 727°C,
- III. Etap (-5,78%) po czasie ok. 98 min. – temp. 1011°C,
- IV. Etap (-6,00%) po czasie ok. 133 min. – temp. 1049°C.

Również identyczne są pozostałe efekty cieplne występujące w poszczególnych zakresach temperatur.

Wyniki analizy termicznej próbki w eksperymencie III ujawniły spadek masy próbki o 2,74% (około 3%) wraz ze wzrostem temperatury. Pozostało 97,26% pierwotnej masy próbki. Na krzywej TG (Rys. 4) można wyróżnić następujące etapy zmiany masy próbki o różnej wielkości:

- I. Etap (-0,07%) po czasie ok. 13 min., ubytek masy w następstwie odparowania wilgoci niezwiązanej, – temp. 125°C,
- II. Etap (-1,39%) po czasie ok. 96 min. – temp. 974°C

- III. Etap (-1,28%) po czasie ok. 132 min. – temp. 1049°C.

Na krzywej TG można zauważyć spadek masy od ilości 99,93% – temperatura 125°C, aż do zakończenia rejestrowania pomiaru. Zarejestrowany spadek na krzywej TG związany jest z procesem redukcji.

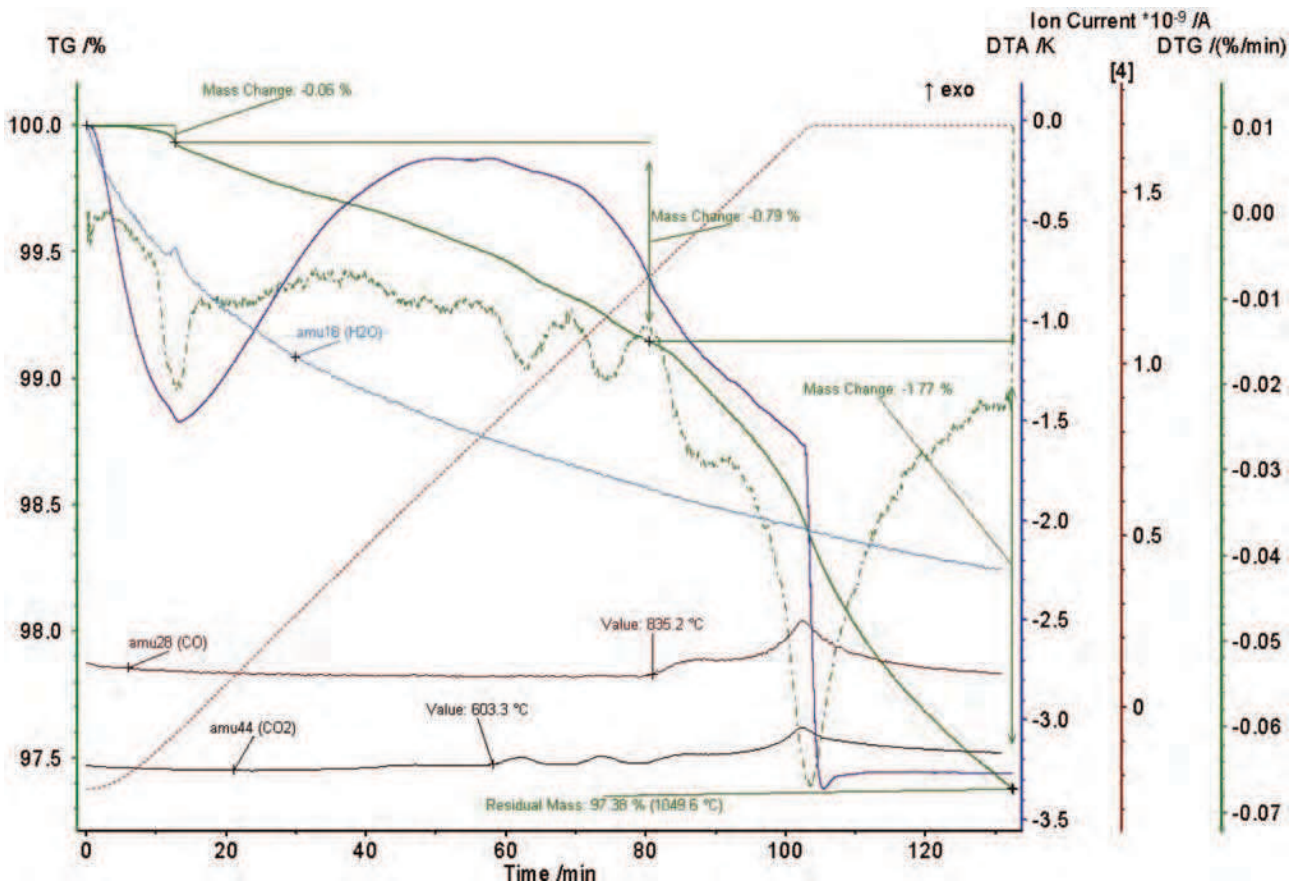
Analiza termiczna próbki w eksperymencie IV ujawniła spadek masy próbki o 2,62% (około 3%) wraz ze wzrostem temperatury. Pozostało 97,38% pierwotnej masy próbki. Na krzywej TG (Rys. 5) można wyróżnić następujące etapy zmiany masy próbki o różnej wielkości:

- I. Etap (-0,06%) ubytek masy w następstwie odparowania wilgoci niezwiązanej – temp. 123°C
- II. Etap (-0,79%) – temp. 825°C,
- III. Etap (-1,77%) – temp. 1050°C.

Krzywa TG dla eksperymentu w swojej środkowej części wykazuje łagodniejszy spadek. Ostre obniżanie się krzywej od punktu, gdzie masa próbki wynosiła 99,15% jest związane z procesem redukcji.

#### 4.2. WYNIKI BADAŃ REDUKCJI W ZALEŻNOŚCI OD WIELKOŚCI FRAKCJI ZGORZELINY I REDUKTORA

Mechanizm redukcji tlenków żelaza jest zależny od warunków prowadzenia procesu. Realizacja procesów redukcji może przebiegać z zastosowaniem redukcji pośredniej (I), gazowy produkt reakcji – CO<sub>2</sub> nie wchodzi w reakcję z węglem, bądź redukcji bezpośredniej z wykorzystaniem reakcji Boudouarda (II) (Tab. 5).



Rys. 5. Widok krzywych termogravimetrycznych w eksperymencie IV

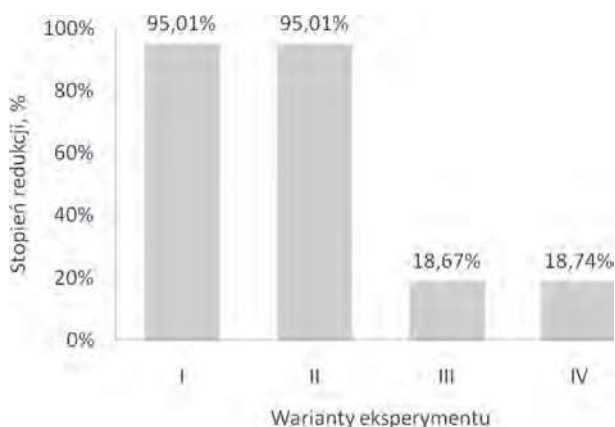
Fig. 5. View of the thermogravimetric curves in experiment IV

**Tabela 5. Mechanizm przebiegu procesu redukcji**  
**Table 5. Mechanism of the reduction process**

Lp.	Rodzaj reakcji
(I)	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 + 13,6 \text{ kJ/mol}$
(II)	$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO} - 158 \text{ kJ/mol}$ (reakcja Boudouarda)
(III)	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO} - 144 \text{ kJ/mol}$

Przyjmuje się, że reakcja redukcji bezpośredniej rozwija się w pełni począwszy od temperatury 1000°C. Przykładowo, w temperaturze 1000°C w procesie redukcji pośredniej równowaga reakcji kształtuje się na poziomie 70% CO i 30% CO<sub>2</sub>. Jeśli w układzie reakcyjnym pojawi się węgiel, to istniejące CO<sub>2</sub> w układzie zostanie zredukowane do CO, tworząc z 1 mola CO<sub>2</sub> 2 mole CO.

W tabeli 6 ukazano zestawienie ubytku masy, natomiast na wykresie (Rys. 6) stopień redukcji dla wszystkich czterech eksperymentów.



Rys. 6. Zestawienie stopnia redukcji w poszczególnych wariantach eksperymentu

Fig 6. Summary of the degree of reduction in different variants of the experiment

Porównując wyniki zestawione w tabeli 6 można stwierdzić, iż w przypadku wariantów I i II występują cztery etapy zmiany masy próbki, natomiast dla wariantów III oraz IV tylko trzy etapy. Zwiększona ilość

etapów zmian masy próbki dla najdrobniejszych frakcji zgorzeliny i koksiku, może być związana z tym, że warianty I oraz II posiadają zwiększoną ilość wilgoci, w wyniku absorpcji dodatkowej wilgoci z powietrza. Zakres temperaturowy usuwania wilgoci dla wariantów I i II to 156,5°C, a dla wariantów III i IV odpowiednio 124,5°C oraz 122,5°C. Stopień redukcji dla wariantów I i II są identyczne (95,01%) natomiast wartości dla pozostałych dwóch próbek są ponad pięciokrotnie niższe i wynoszą odpowiednio dla wariantu III (18,67%) oraz IV (18,74%). Zakres temperatur początku intensywnej redukcji dla poszczególnych wariantów przedstawia się następująco: wariant I i II – 726,9°C, wariant III – 973,6°C oraz wariant IV – 825,2°C. Natomiast zakres temperatur, w których redukcja przebiega najintensywniej to dla wariantów I oraz II (1010,9°C), dla III (973,6°C) i IV (825,2°C).

Liczba etapów cząstkowych, składających się na rzeczywisty proces redukcji, będzie zmienna w zależności od warunków przebiegu (T, P, C), czasu lub stopnia i zakresu przemiany (redukcja pojedyncza lub wielokrotna) oraz ziarnistości, porowatości i morfologii redukowanych tlenków. Przykładowo w początkowej chwili redukcji  $t_0$  reakcja chemiczna będzie zachodzić na powierzchni zewnętrznej, która dla czasów zbliżonych do  $t \approx t_0$  będzie równocześnie powierzchnią międzyfazową: mechanizm tej początkowej fazy redukcji nie będzie więc obejmował elementarnych etapów dyfuzji wewnętrznej. Występować one będą dopiero w trakcie przebiegu procesu, w miarę rozwoju przemiany redukowanego tlenku (tj. przy  $R_x > 0$ ), a wówczas powierzchnią międzyfazową staje się powierzchnia graniczna między obiema fazami stałymi. Z kolei w procesach redukcji magnetytu przy temperaturach powyżej 845 K powstawać będzie FeO jako produkt pośredni, zaś w mechanizmie procesu występować będą dwa elementarne akty reakcji chemicznej (tj. redukcji  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  i  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ): natomiast w zakresach niższych temperatur poniżej 845 K takiego stanu pośredniego nie będzie, z powodu nietrwałości wistytu [11]. Przytoczone etapy cząstkowe mechanizmu redukcji ze względu na wspólne cechy charakteryzujących je zjawisk, można zestawić w dwie grupy:

**Tabela 6. Masa początkowa i ubytek masy badanych próbek**  
**Table 6. Initial weight and weight loss of the tested samples**

Parametry eksperymentu	Nr eksperymentu			
	I	II	III	IV
Frakcja zgorzeliny, mm	< 0,1	< 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 2,0
Frakcja koksiku, mm	< 0,1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Zakres temperatury dla etapów zmiany masy próbki, °C	I Etap: 157 II Etap: 727 III Etap: 1011 IV Etap: 1049	I Etap: 157 II Etap: 727 III Etap: 1011 IV Etap: 1049	I Etap: 125 II Etap: 974 III Etap: 1049	I Etap: 123 II Etap: 825 III Etap: 1050
Ubytek masy próbki w poszczególnych etapach, %	I Etap: 0,21 II Etap: 1,80 III Etap: 5,78 IV Etap: 6,00	I Etap: 0,21 II Etap: 1,80 III Etap: 5,78 IV Etap: 6,00	I Etap: 0,07 II Etap: 1,39 III Etap: 1,28	I Etap: 0,06 II Etap: 0,79 III Etap: 1,77
Całkowity ubytek masy, %	13,79	13,79	2,74	2,62
Zmiana masy, mg	20,69	20,69	4,11	3,93
Stopień redukcji, %	95,01	95,01	18,67	18,74
Masa końcowa próbki, mg	129,32	129,32	145,89	146,07
Masa pierwotna próbki, mg	150	150	150	150

1. Adsorpcja, reakcja chemiczna i desorpcja należą do zjawisk o charakterze powierzchniowym i stąd przebiegają wspólnie.

2. Pozostałe procesy elementarne transportu masy (z wyjątkiem dyfuzji powierzchniowej) posiadają charakter objętościowy.

Dla redukcji egzotermicznej lub endotermicznych równoległe z omówionymi etapami szczytkowymi mechanizmu redukcji przebiegają procesy wymiany ciepła:

- konwekcyjny, również możliwy radiacyjny przepływ ciepła między strumieniem gazu a zewnętrzną powierzchnią zredukowanego stałego tlenku,
- przepływ ciepła na drodze przewodnictwa w obrębie fazy stałej.

Zarówno sam proces chemiczny, jak i przepływ ciepła mogą prowadzić do przemian struktury zredukowanego tlenku (np. takich jak: zmiana struktury porów, pęknięcia, spiekania się itp.), które podobnie jak szereg innych własności o charakterze makroskopowym mają istotny wpływ na całkowitą szybkość reakcji. Wszystkie powyższe efekty powinny być brane pod uwagę przy analizie tego typu reakcji. Dopiero wypadkowa tych wszystkich wpływów decydować będzie o mechanizmie procesów rzeczywistych, tj. o rodzaju i liczbie składowych procesów elementarnych oraz stanów i faz pośrednich [11].

## 5. PODSUMOWANIE

Czynniki, które sprzyjają kontroli procesu przez reakcję chemiczną, takie jak niska temperatura, czy małe wymiary ziarn, istotnie wpływają na charakter przebiegu kinetyki redukcji tlenków metali. W przypadku redukcji ziarn o małych wymiarach, przy niskich temperaturach, w warunkach swobodnego wnikania reduktora w głąb warstwy tlenku, występuje tzw. redukcja stopniowa. Stopniowość procesu redukcji polega na tym, iż redukcja przebiega kolejno według występujących stopni utlenienia: hematyt do magnetytu, następ-

nie magnetyt do wistytu, wistyt do żelaza metalicznego. Taka sytuacja zachodzi w przypadku eksperymentu I i II, dyfuzja ma mniejszy wpływ na przebieg reakcji niż reakcja chemiczna. W przypadku, kiedy w procesie redukcji występują w zredukowanym ziarnie kolejne fazy tlenkowe, wówczas przebieg redukcji określa się jako redukcję strefową. Wówczas dyfuzja ma większy wpływ na redukcję, a procesem limitującym przebieg reakcji oraz występowanie faz stałych i gazowych jest reakcja chemiczna – wariant eksperymentu III i IV. Materiał badawczy o drobniejszej ziarnistości wykazuje wysoki stopień redukcji rzędu (95% – wariant I i II). We wszystkich wariantach eksperymentu wykresy nie posiadają wyraźnych ostrych pików, co świadczy o tym, iż przemiany zachodzą w pewnym zakresie temperatur. W wariantach wykorzystujących drobniejszą frakcję zgorzeliny oraz koksiku, występuje znacznie wyższy ubytek masy badanej próbki, niż w przypadku wariantu z grubszą frakcją zgorzeliny i reduktora. Analizując wykresy termogravimetryczne zgorzeliny poddanej redukcji koksikiem, z zastosowaniem dwóch etapów dynamicznego (40÷1050°C, 10K/min.) oraz izotermicznego (1050°C, 30 min.), można stwierdzić, iż najdrobniejsze frakcje zgorzeliny i koksiku posiadają wyższe zawilgocenie niż frakcje grubsze, w wyniku absorpcji dodatkowej wilgoci z powietrza. Widoczne jest to na wykresie w postaci większych pików endotermicznych.

Potrzeba zagospodarowywania odpadów z przemysłu metalurgicznego jest niezmiernie istotna. Wymuszają to rozporządzenia, które nakazują jednostkom produkcyjnym ograniczać ilość wytwarzanych odpadów lub zagospodarowanie bądź recykling materiałów odpadowych. Działania na rzecz zagospodarowania odpadów produkcyjnych przemysłu hutniczego są prowadzone w specjalistycznych jednostkach badawczo-naukowych i wydziałach przemysłowych jednostek produkcyjnych na świecie, wpływają pozytywnie na zmniejszenie całkowitej ilości odpadów, jakie muszą podlegać składowaniu.

## LITERATURA

1. Mróz J., Francik P., Budzik R.: Niektóre problemy recyklingu materiałów odpadowych w hutnictwie żelaza i stali, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 7/2006, s. 327-332
2. World Steel Association, *Steel Statistical Yearbook 2014*, WorldSteel Committee on Economics Studies, Brussels, Belgium, 2014
3. Karwat B.: Recykling odpadów poprodukcyjnych w hucie surowcowej stali, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze*, 10/2010, s. 596-599
4. Borowski G.: Określenie właściwości fizyczno-mechanicznych materiałów drobnodziarnistych w celu ich zagospodarowania, *Postępy Nauki i Techniki*, 3/2009, s. 67-82
5. Niesler M., Paduch J.: Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Branża Produkcji i Przetwórstwa Żelaza i Stali, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, marzec 2007
6. Janowski J., Łędzki A., Klimczyk H., Sadowski A.: *Procesy redukcji tlenków żelaza*, cz. II, Wydawnictwo AGH Skrypty uczelniane 1162, Kraków, 1989
7. Stecko J., Różański P.: Przykłady wykorzystania analizy termicznej w badaniach Instytutu Metalurgii Żelaza, *Prace IMŻ*, 1/2011, s. 32-39
8. Schultze D.: *Termiczna analiza różnicowa*, PWN, 1974
9. Stec R., Mróz J., Budzik R.: Przygotowanie wsadu wielkopiecowego, Ćwiczenia laboratoryjne, Politechnika Częstochowska, Wydział Metalurgiczny, Częstochowa, 1977
10. NETZSCH STA 449 F3 Jupiter® – Jednoczesna analiza TGA-DSC, Fascinating Flexibility in Thermal Analysis, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland
11. Janowski J., Łędzki A., Klimczyk H., Sadowski A.: *Procesy redukcji tlenków żelaza*, cz. II, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Kraków, 1989