

# BADANIA NAD ZASTOSOWANIEM OSADÓW ZAWIERAJĄCYCH ŻELAZO POCHODZĄCYCH Z OCZYSZCZANIA WODY JAKO ZAMIENNIKA CZĘŚCI WSADU RUDNEGO W PROCESIE SPIEKANIA RUD ŻELAZA

*W artykule przedstawiono ocenę możliwości zastosowania osadów zawierających żelazo, pochodzących z oczyszczania wody, jako zamiennika części wsadu rudnego w procesie spiekania rud żelaza. Przeprowadzono laboratoryjne próby spiekania, z udziałem do 5% osadów z oczyszczania wody w mieszance spiekalniczej. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem udziału osadów w mieszance spiekalniczej pogarsza się jej przewiewność, a w konsekwencji wydajność procesu. Udział osadów z oczyszczania wody w mieszance spiekalniczej nie powinien przekraczać 1% mas.*

*Słowa kluczowe:* osad z oczyszczania wody, ruda żelaza, proces spiekania

## STUDIES ON THE USE OF IRON-CONTAINING SEDIMENTS DERIVED FROM A WATER PURIFICATION AS A REPLACEMENT FOR A PART OF ORE IN SINTERING PROCESS

*This article presents the assessment of the possibility to use iron-containing sediments derived from a water purification as a replacement for the part of ore load in the iron ore sintering process. Laboratory sintering experiments were carried out, with up to 5% of sediments in the sintering mix. It was found that with the increase in the proportion of sediments in the sinter mix, the decrease of the permeability of sinter mix occurs and as a consequence, the process productivity decreases. The share of sediments of the water purification in the sinter mix should not exceed 1 wt.%.*

*Keywords:* sediments from a water purification, iron ore, sintering process

### 1. WPROWADZENIE

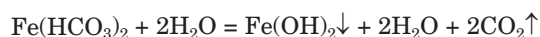
Jednym z odpadów żelazonośnych, które nie znalazły przemysłowego wykorzystania są nieorganiczne osady z oczyszczania wody, powstające podczas jej odżelaziania i odmanganiania. Oczyszczanie wody pochodzącej z ujęć powierzchniowych wiąże się z wytworzeniem dużej ilości osadów i ścieków. Proces uzdatniania wody pitnej obejmuje szereg etapów. Jednym z najistotniejszych rzutujących na skład chemiczny osadów jest dodatek koagulantów żelazowych (siarczany i chlorki żelaza) w celu wywołania flokulacji do usunięcia kwasów humusowych i zawieszanej materii stałej.

W wodzie podziemnej mogą występować formy żelaza w połączeniu ze związkami organicznymi, które usuwane są w procesie koagulacji. Wytworzone w ten sposób osady są mieszaniną osadów pokoagulacyjnych i „żelazistych”. Z wód podziemnych poza związkami żelaza usuwane są też związki manganu. Zawartość związków manganu w osadach jest zdecydowanie mniejsza niż związków żelaza, dlatego odpady powstające w układach oczyszczania wody podziemnej traktowane są jako „żelaziste”.

Powstające cząstki osadów sedymentują i są potem usuwane w osadnikach płytowych. Następnie osad jest poddawany procesowi koncentracji i pompowany na zewnątrz w celu bezpiecznego składowania i odwodnienia. W ten sposób osady po klarowaniu wody zawierają znaczne ilości związków żelaza.

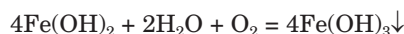
Proces odżelaziania wody polega na utlenieniu żelaza(II) do żelaza(III) i powstaniu trudno rozpuszczalnego wodorotlenku żelaza(III). Wytrącenie wodorotlenku żelaza(III) pozwala na praktycznie całkowite usunięcie związków żelaza z wody [1].

Metody odżelaziania zależą od tego, w postaci jakiego związku żelazo występuje w wodzie. W wodach podziemnych najczęściej występuje nietrwały i łatwo reagujący z wodą wodorowęglan żelaza(II):

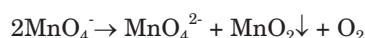
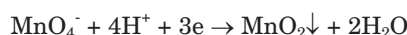


Produktem hydrolizy jest trudno rozpuszczalny wodorotlenek żelaza(II). Wskutek wydzielania się ditlenku węgla równowaga przesuwa się na prawo co może doprowadzić do prawie całkowitego rozkładu wodorowęglanu żelaza(II). Powstający wodorotlenek żelaza(II) pod wpływem tlenu w trakcie napowietrzania wody

i przy odpowiednim pH (około 8,5) utlenia się do wodorotlenku żelaza(III):



Z uwagi na fakt, że związki manganu można usunąć z wody tymi samymi metodami, co związki żelaza zazwyczaj odżelazianie i odmanganianie przeprowadza się łącznie. Związki manganu(II) tworzą wodorotlenek manganu(II) utleniany następnie tlenem z powietrza do  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ . Powstały hydrozól przechodzi w żel poddawany filtracji. Całkowite utlenienie manganu wymaga wyższego pH, niż przy usuwaniu żelaza. Aby procesy usuwania żelaza i manganu z wody przebiegały przy tym samym pH = 8,5 stosuje się katalizator w postaci błonki  $\text{MnO}_2$  naniesionej na filtr:



Po wysuszeniu zawierają one do około 40% żelaza oraz około 5% węgla, dzięki czemu są potencjalnym, częściowym zamiennikiem rudy żelaza w procesie spiekania. Ocenia się, że masa powstających osadów stanowi od 2 do 5% mas. ilości oczyszczanej wody. W Polsce roczne statystyczny obywatel zużywa ok. 37 000 kg uzdatnionej wody. Oznacza to, że rocznie na jednego obywatela powstaje od ok. 740 do 1850 kg osadów [2], czyli średnio ok. 1,3 tony. Przyjmując populację na poziomie ok. 30 mln, uzyskujemy średniorocznie ok. 30 mln ton osadów zawierających ok. 6 mln ton żelaza, i ok. 0,8 mln ton węgla.

Dotychczasowe dalsze postępowanie z osadami flokulacyjnymi powoduje, że użyte w tym procesie żelazo zostaje w znacznej ilości utracone, gdyż tylko część osadów trafia do cementowni (jako dodatek do cementu) lub przemysłu materiałów budowlanych (do wyrobu cegieł, dachówek, płytek i rur ceramicznych), gdzie wykorzystywane są jako substytut gliny (osady glinowe) lub substancja nadająca barwę. Pozostałe osady są deponowane na składowiskach, stwarzając zagrożenie ekologiczne ze względu na możliwość powolnego, ale systematycznego uwalniania substancji chemicznych. Dotyczy to między innymi jonów metali, w tym jonów żelaza.

Zagospodarowanie osadów w naszym kraju powstających podczas oczyszczania wody nie jest jednoznacznie uregulowane prawnie. W jednym ujęciu prawnym bywają traktowane jako odpady niebezpieczne, a w innym jako odpady inne niż niebezpieczne [3÷11].

## 2. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNE OSADU POCHODZĄCEGO Z OCZYSZCZANIA WODY

Materiałem do badań była próbka osadu z oczyszczania wody, która charakteryzowała się znaczną zawartością wody, miała postać „błota”, a barwę jasnobrązową (Rys. 1).

Dla oceny właściwości fizyko-chemicznych osadu z oczyszczania wody, wykonano oznaczenie składu chemicznego i fazowego oraz analizę termiczną.



Rys. 1. Osad z oczyszczania wody po wysuszeniu w atmosferze powietrza

Fig. 1. Sediment derived from a water after drying in air atmosphere

### 2.1. ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO OSADU

Oznaczenie zawartości węgla wykonano metodą kulometryczną. Pozostałe składniki oznaczono, metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem plazmowym. Wyniki po przeliczeniu na odpowiednie tlenki podano w tabeli 1.

Tabela 1. Wyniki oznaczenia składu chemicznego osadu

Table 1. Results of chemical analysis of sediment

Lp.	Składnik	Zawartość, % masy
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,43
2	C	1,88
3	CaO	4,36
4	$\text{Fe}_{\text{całkowite}}$	30,56
5	FeO	0,56
6	MgO	0,22
7	MnO	3,74
8	$\text{P}_2\text{O}_5$	1,92
9	$\text{SiO}_2$	28,41
10	Zn	0,016

Z uzyskanej analizy składu chemicznego pozyskanego osadu wynika, że sucha masa zawiera głównie żelazo i krzemionkę, w mniejszych ilościach wapń i mangan a także węgiel, glin, magnez i fosfor. Cynk w materiałach tych stanowi poniżej 0,05%. Wobec powyższego można założyć celowość wykorzystania osadu w procesie spiekania rud, przy czym możliwy udział w mieszance spiekalniczej zależeć będzie:

- od ilości wnoszonej z nim krzemionki – jej wpływu na zasadowość spieku,
- od uziarnienia i jego wpływu na proces granulacji. Jak wiadomo z literatury osady należą do materiałów o bardzo drobnym uziarnieniu nie przekraczającym 10  $\mu\text{m}$ .

### 2.2. ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO

Analizę fazową wykonano z wykorzystaniem metody dyfrakcji rentgenowskiej. Identyfikacji składu fazowego dokonano zgodnie z procedurą M1-RTG pt.: „Identyfikacja fazowa” (wydanie szóste z dn. 9.07.2012) oraz bazą International Centre for Diffraction Data PDF-4+.

wersja 2015. Analiza ilościowa została wykonana metodą Rietvelde zgodnie z akredytowaną procedurą M2-RTG pt.: „Ilościowa analiza fazowa” (wydanie szóste z dn. 9.07.2012).

Analiza fazowa próbki osadu z oczyszczania wody w stanie surowym po wysuszeniu w temperaturze 105°C nie ujawniła faz krystalicznych. W związku z tym, analizę składu fazowego powtórzono dla osadu poddanego uprzedniemu wygrzewaniu do temperatury 1000°C w atmosferze utleniającej. Takim warunkom podlegać będzie osad wprowadzony do mieszanki spiekalniczej. Wynik analizy składu chemicznego osadów po tej obróbce przedstawiono w tabeli 2, a wyniki analizy fazowej w tabeli 3.

**Tabela 2. Skład chemiczny osadów po obróbce termicznej (wygrzewanie w temperaturze do 1000°C w atmosferze utleniającej)**

**Table 2. Chemical composition of the sediment after thermal treatment (heat up to 1000°C in an oxidizing atmosphere)**

Lp.	Składnik	Zawartość, % masy
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24
2	Cl	0,031
3	CaO	9,21
4	Fe <sub>całkowite</sub>	26,63
5	FeO	33,04
6	MgO	1,19
7	Mn	0,37
8	P	0,11
9	SiO <sub>2</sub>	29,41
10	Zn	0,16

**Tabela 3. Wyniki badania jakościowego i ilościowego składu fazowego próbki osadu po obróbce termicznej**

**Table 3. The results of the quantitative and phase analysis of sample sediment after thermal treatment**

Skład fazowy	Udział, % masy
Kwarc SiO <sub>2</sub>	21,9 ± 0,5
Hematyt α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,7 ± 0,9
Jakobsyt MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	4,9 ± 0,5
MnO <sub>2</sub>	< 0,5
Ca <sub>9,975</sub> Mn <sub>0,525</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	3,7 ± 0,9
Minerały z grupy skaleni	12,4 ± 2,7
Składnik niekrystaliczny	18,1 ± 9,4

Jak wynika z analizy uzyskanych wyników, w trakcie wygrzewania osad z bezpostaciowego uległ przemianie w mieszaninę związków krystalicznych stanowiących około 80% masy.

Główne fazy krystaliczne występujące w tym materiale to: hematyt (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kwarc (SiO<sub>2</sub>) i jakobsyt (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), a występujące w mniejszej ilości to: minerały z grupy skaleni, Ca<sub>9,975</sub>Mn<sub>0,525</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> i tlenek manganu (MnO<sub>2</sub>).

### 2.3. ANALIZA TERMICZNA

Analizę termiczną TG-DTA + QMS (termogravimetrię i różnicową analizę termiczną z analizą gazów) wykonano na analizatorze termicznym STA 449 F3 Jupiter, sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowym 403 Aëolos firmy NETZSCH (Rys. 2).

Wyniki przeprowadzonych analiz termicznych osadu przedstawiono na rys. 3÷5:



**Rys. 2. Stanowisko do symultanicznej analizy termicznej TG-DTA/DSC z równoczesną analizą składu gazów QMS firmy NETZSCH (STA 449 F3 Jupiter + 403 Aëolos)**

**Fig. 2. TG-DTA/DSC thermal analysis equipment with simultaneous analysis of the gasses composition of NETZSCH (STA 449 F3 Jupiter + 403 Aëolos)**

- osad mokry; analiza TG+DTA z równoczesną analizą gazów w atmosferze obojętnej (argon) (Rys. 3),
- osad suszony na powietrzu; wykres zmian masy w funkcji temperatury (analiza TG) z analizą wydzielających się gazów; w zakresie do temperatury 920°C – atmosfera argonu, w temperaturze 920°C zmiana atmosfery na utleniającą (powietrze syntetyczne) (Rys. 4),
- osad po obróbce termicznej (po nagraniu do temperatury 1000°C w grzewczym piecu oporowym – w atmosferze utleniającej i wystudzeniu), analiza symultaniczna TG-DTA (Rys. 5).

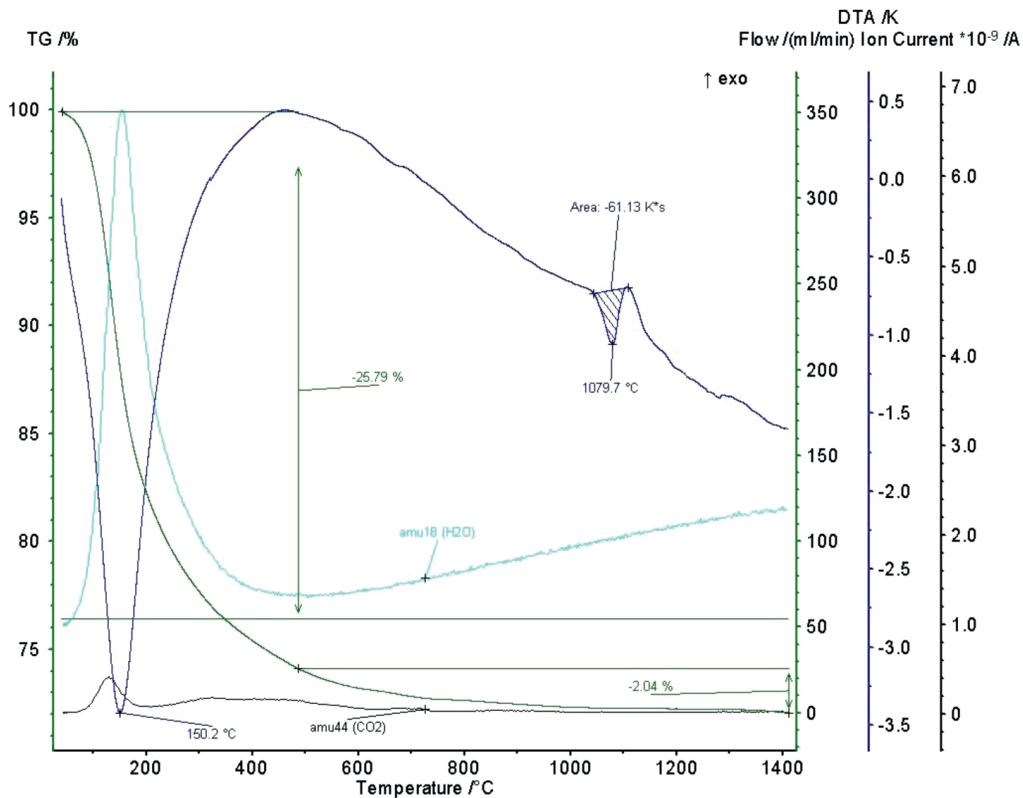
W wyniku przeprowadzonej analizy termicznej (TG-DTA + GMS) mokrego osadu w atmosferze argonu (Rys. 3) stwierdzono:

- ubytek masy z maksimum pików w temperaturze 150°C a zakończony w temperaturze około 500°C, wynoszący ok. 25,79%, za który odpowiada odparowanie wody niezwiązanej; w tym samym czasie zanotowano wydzielenie niewielkiej ilości CO<sub>2</sub>, z dalszym wzrostem temperatury, masa próbki malała w dalszym ciągu, przy czym ubytek ten był powolny i w przedziale od 500 do około 1420°C wyniósł około 2,04%,
- w temperaturze około 1079,7°C odnotowano efekt cieplny na krzywej DTA (przemiana z pochłonięciem ciepła), który prawdopodobnie jest wynikiem przemiany fazowej (wykryształowania fazy).

Z analizy powyższych danych wynika, że osad z oczyszczania wody zawiera około 26% wody niezwiązanej. W przedziale temperatur do około 750°C zachodzą rozkłady kilku węglanów, a w temperaturze 1079,7°C zachodzi przemiana fazowa związana najprawdopodobniej z wykryształowaniem jakiejś fazy.

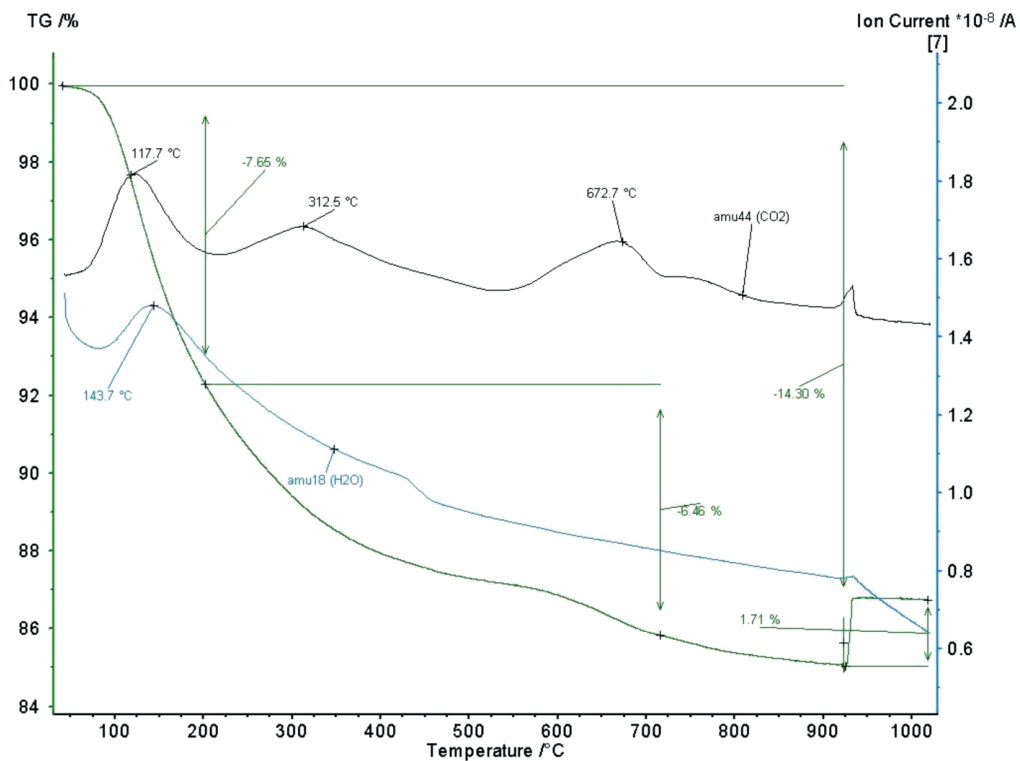
Analiza termogravimetryczna (TG) osadu suszonego na powietrzu, przeprowadzona w dwóch etapach: najpierw z ogrzewaniem do temperatury 920°C w atmosferze gazu obojętnej (argonu) a następnie ze zmianą atmosfery na utleniającą (Rys. 4), wykazała:

- cztery etapy ubytku masy:
  - pierwszy – najszybszy w przedziale do temperatury około 200°C, w którym odnotowano wydzielanie CO<sub>2</sub> z maksimum pików przypadającym na 117,7°C i wydzielanie wody (pary wodnej) z maksimum pików w temperaturze 143,7°C, co odpowiada odpa-



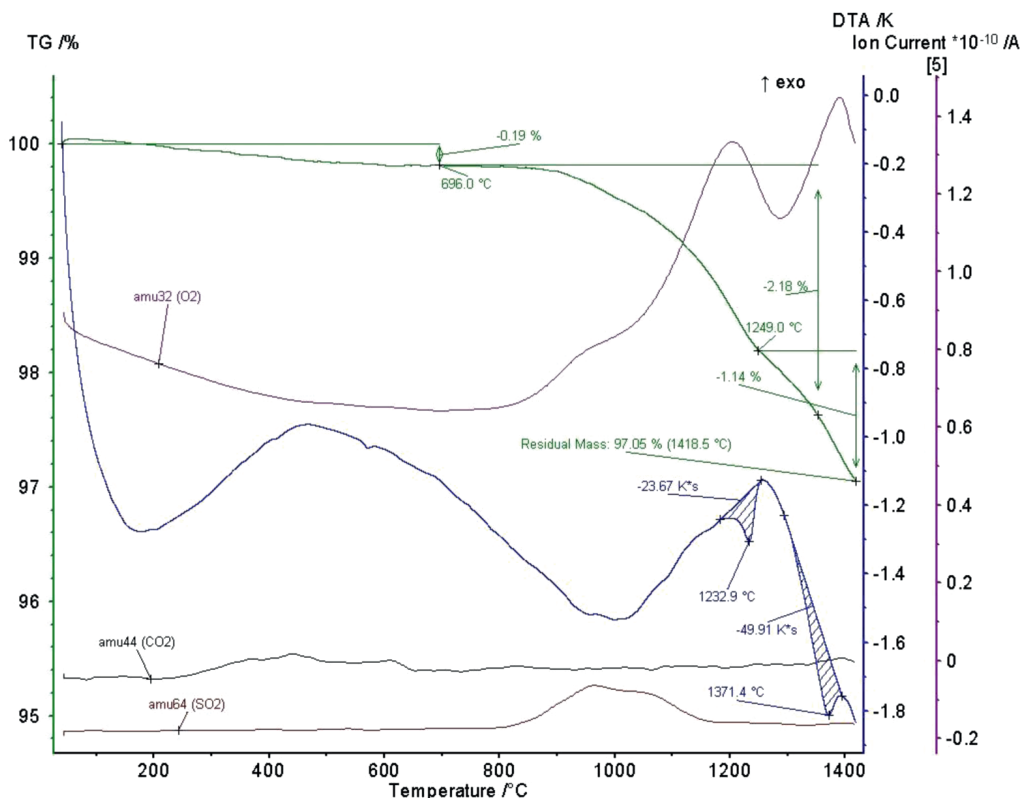
Rys. 3. Wykres TG-DTA wraz z analizą wydzielanych gazów; analiza termiczna mokrego osadu; atmosfera Ar, zakres temperatur: od około 40°C do około 1420°C; szybkość nagrzewania 10 K/min

Fig. 3. TG-DTA chart with gas analysis; Thermal analysis of wet sediment; Ar atmosphere, temperature range: from 40°C to about 1420°C; heating rate 10 K/min



Rys. 4. Wykres zmian masy w funkcji temperatury (analiza TG) wraz z analizą wydzielanych gazów; osad wysuszony na powietrzu; atmosfera Ar do temperatury 920°C, po czym zmieniono atmosferę na utleniającą (powietrze syntetyczne); szybkość nagrzewania 10 K/min

Fig. 4. Temperature-dependent mass change (TG) with evolved gasses analysis; sample of sediment on air dried; Ar atmosphere to about 920°C; then the atmosphere was changed to oxidizing (synthetic air); heating rate 10 K/min



Rys. 5. Wykres zmian masy i efektów cieplnych w funkcji temperatury (analiza TG-DTA); Osad po obróbce termicznej (po ogrzewaniu do 1000°C w atmosferze utleniającej i następnym schłodzeniu); atmosfera Ar; zakres temperatur analizy do 1420°C, szybkość nagrzewania 10°C/min

Fig. 5. Temperature-dependent mass change and heat effects (TG-DTA). Sediment after thermal treatment (after heating to 1000°C in an oxidizing atmosphere and then cooled), Ar atmosphere, temperature range up to 1420°C; heating rate 10 K/min

rowaniu wody niezwiązanej, a który wyniósł 7,65% masy całkowitej próbki,

- drugi – wolniejszy od pierwszego, przebiegający do temperatury około 550°C, związany z wydzielaniem wody związanej o czym świadczy pik wydzielanej H<sub>2</sub>O w temperaturze około 450°C, a także związany (najprawdopodobniej) z rozkładem jakiegoś węglanu w temperaturze 312,5°C,
- trzeci – przebiegający (jeszcze wolniej od poprzedniego) do temperatury około 725°C, związany z wydzielaniem CO<sub>2</sub> z maksimum pik w temperaturze 672,7°C, najprawdopodobniej związany z rozkładem kolejnego węglanu, przy czym sumaryczny efekt utraty masy etapu drugiego i trzeciego wyniósł około 6,46%,
- oraz czwarty, zdecydowanie najwolniejszy odnotowany do osiągnięcia przez próbkę temperatury 920°C, związany z wydzielaniem CO<sub>2</sub> (czyli prawdopodobnie z rozkładem kolejnego węglanu) z maksimum w temperaturze około 750°C,
- przy zmianie atmosfery z obojętnej na utleniającą nie stwierdzono żadnego ubytku masy, a widoczny ostry pik na krzywej CO<sub>2</sub> uznano za artefakt związany ze zmianą atmosfery.

Na podstawie powyższych oznaczeń można stwierdzić, że:

- proces samoistnego suszenia w bardzo sprzyjających warunkach (suche, ogrzewane pomieszczenie, niewielka grubość suszonej warstwy materiału) przebiega powoli i prawdopodobnie zatrzymuje się na wartości kilkunastu% wody,

– osad nie zawiera wolnego węgla.

Analiza termiczna (TG-DTA) osadu poddanego uprzednio obróbce cieplej w zakresie temperatur do 1000°C w atmosferze utleniającej, przeprowadzona w atmosferze obojętnej argonu (Rys. 5), wykazała:

- w zakresie od temperatury około 40°C do temperatury 1411°C sumaryczny ubytek masy wynoszący około 2,95%, a przebiegający w 3 etapach:
  - pierwszy w zakresie do temperatury około 696°C z sumarycznym efektem ok. 0,2% (rozkłady węglanów),
  - drugi w zakresie do temperatury około 1250°C o wartości 2,18%, wiąże się m.in. z wydzielaniem siarki, i początek redukcji – wydzielanie tlenu,
  - trzeci, najprawdopodobniej niezakończony w temperaturze końca analizy (1418°C) wynoszący 1,14%, następny pik tlenu,
- na krzywej DTA wyraźne efekty endotermiczne stwierdzono z maksimum w punktach odpowiadających temperaturze 1232,9°C i 1371,4°C, w niższych temperaturach przebieg krzywej DTA jest trudny do zinterpretowania nawet przy użyciu drugiej pochodnej.

Analizę przeprowadzono w zakresie do 1400°C z uwagi na temperaturę procesu spiekania rud, która nie przekracza tej wartości.

### 3. PRZEPROWADZENIE LABORATORYJNYCH PRÓB SPIEKANIA Z CZĘŚCIOWYM ZASTĄPIENIEM WSADU RUDNEGO OSADEM Z OCZYSZCZANIA WODY

#### 3.1. SYMULACJA WPLYWU DODATKU OSADU DO MIESZANKI NA ZMIANY UDZIAŁU DODATKU NOŚNIKÓW WAPNA DO MIESZANKI

Wytwarzając spiek wielkopiecowy, technolog kieruje się koniecznością zapewnienia szeregu wymogów, w tym:

- odpowiedniego bogactwa – udziału żelaza w spieku,
- wymaganej zasadowości spieku ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ),
- wymaganej zawartości MgO w spieku,
- optymalnej wydajności procesu spiekania,
- niskiego zużycia paliwa, przy zachowaniu optymalnej wytrzymałości mechanicznej spieku, co jest powiązane z redukcyjnością spieku.

Dobór składników mieszanki spiekalniczej umożliwiającą uzyskanie wymaganego poziomu zawartości MgO w gotowym spieku i założonej wartości zasadowości spieku ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ ) przy udziale osadu od 0% do 5% mas obliczono przy pomocy arkusza kalkulacyjnego. Pozwoliło to na zasymulowanie:

- zmian udziału żelaza całkowitego i żelaza  $\text{Fe}^{2+}$  w gotowym spieku,
- wielkości koniecznego dodatku nośników wapna i tlenku magnezu (kamienia wapiennego i ewentualnie dolomitu).

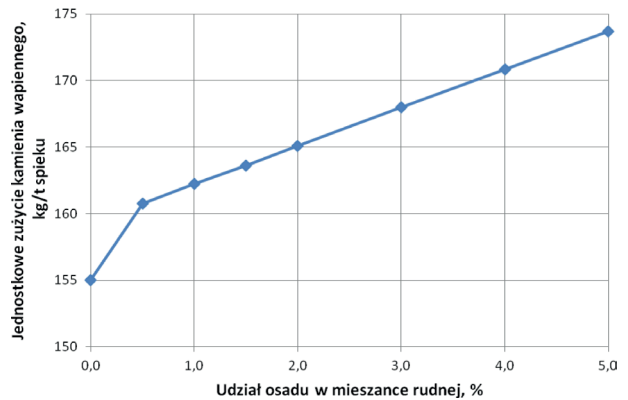
Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 4 oraz zilustrowano na wykresach (Rys. 6÷8). Mieszanekę rudną zestawiono z następujących komponentów:

- wsad rudny:
  - agloruda hematytowa + koncentrat magnetytowy,
  - osad z oczyszczania wody,
- kamień wapienny, dolomit, wapno palone,
- koksik,
- spiek zwrotny (poniżej 5 mm).

Osad z oczyszczania wody charakteryzuje się wysoką zawartością krzemionki przy znacznie niższym udziale CaO. Jest to niekorzystne, bowiem aby utrzymać stałą zasadowość spieku należy zwiększać dodatek kamienia wapiennego.

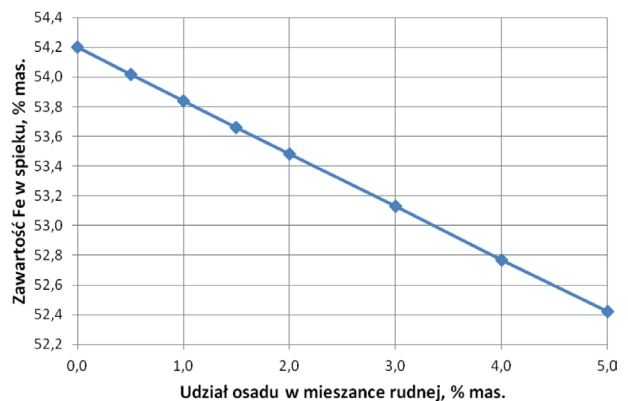
Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń można stwierdzić, że zastosowanie osadu jako składnika

mieszanki spiekalniczej jest silnie ograniczone z powodu szybkiego spadku bogactwa spieku, wraz ze wzrostem jego udziału w mieszance. Wzrost udziału osadu w mieszance spiekalniczej z 0 do 5% masy pociąga za sobą spadek udziału Fe całkowitego w spieku o 1,8% (z 54,2% do 52,4%). Równocześnie zawartość krzemionki w spieku rośnie z około 8,7% do 9,5%, co pociąga za sobą konieczność zwiększenia dodatku nośników wap-



Rys. 6. Zmiana jednostkowego zużycia kamienia wapiennego na tonę spieku w funkcji udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance rudnej

Fig. 6. Change of unit consumption of limestone per tonne of sinter as a function share of sediment from purification of water in ore mixture



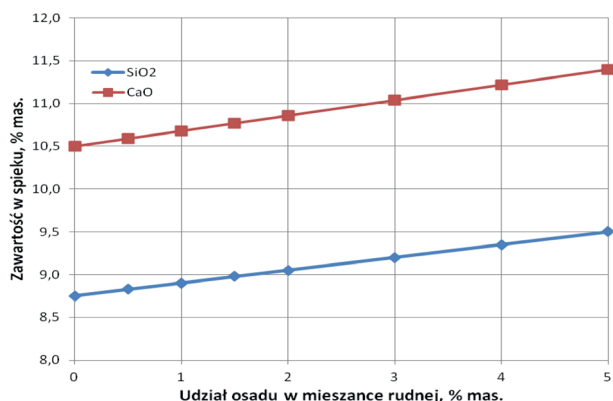
Rys. 7. Zmiana zawartości Fe w spieku w funkcji udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance rudnej

Fig. 7. Change of Fe content in sinter as a function share of sediment from purification of water in ore mixture

Tabela 4. Obliczenia zmian bogactwa spieku i wielkości wymaganego jednostkowego zużycia kamienia wapiennego w mieszance spiekalniczej w zależności od udziału osadu w mieszance

Table 4. Calculation of changes content Fe in sinter and size of required consumption of limestone in a sinter mix depending on the proportion of sediment in the mixture

Udział w miesz. rud % mas	Ilość osadu w miesz. (suchy) kg	Jednostkowe zużycie kg/t spieku	Analiza chemiczna (obliczeniowa) %							
			Osad	Fe.t	Fe <sup>++</sup>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Zas
Osad		K. wap.								
0,0	0	155,00	0,0	54,20	13,41	8,75	10,50	1,16	1,32	1,20
0,5	0,51	160,76	5,0	54,02	13,34	8,83	10,59	1,16	1,32	1,20
1,0	1,02	162,25	10,0	53,84	13,27	8,90	10,68	1,16	1,32	1,20
1,5	1,52	163,62	14,9	53,66	13,20	8,98	10,77	1,16	1,32	1,20
2,0	2,03	165,11	19,9	53,48	13,13	9,05	10,86	1,16	1,32	1,20
3,0	3,03	167,97	29,7	53,13	12,99	9,20	11,04	1,16	1,32	1,20
4,0	4,03	170,82	39,5	52,77	12,84	9,35	11,22	1,16	1,32	1,20
5,0	5,02	173,69	49,2	52,42	12,70	9,50	11,40	1,16	1,32	1,20



Rys. 8. Zmiana zawartości SiO<sub>2</sub> i wymaganej ilości CaO w spieku dla zapewnienia zasadowości spieku na poziomie 1,2 w funkcji udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance rudnej

Fig. 8. Change of SiO<sub>2</sub> content in sinter and the required amount of CaO in the sinter for ensure the sinter 1.2 basicity as a function share of sediment from purification of water in ore mixture

na – wzrost wymaganego zużycia kamienia wapiennego celem utrzymania wymaganej zasadowości spieku.

### 3.2. LABORATORYJNE PRÓBY SPIEKANIA OSADU POCHODZĄCEGO Z OCZYSZCZANIA WODY ZAWIERAJĄCEGO ŻELAZO JAKO ZAMIENNIKA CZĘŚCI WSADU RUDNEGO W PROCESIE SPIEKANIA RUD ŻELAZA

Wsad żelazonośny stanowiła mieszanka o następującym składzie: agloruda Krivbas w ilości 45% i koncentrat magnetytowy Krzywy Róg w ilości 55% mas. W mieszance jako topnik stosowano kamień wapienny i dolomit, w ilości zapewniającej uzyskanie spieku o założonej zasadowości. Wszystkie próby spiekania prowadzono do uzyskania wskaźnika równowagi spieku zwrotnego, mieszczącego się w zakresie 95÷105% [12]. Oznacza to, że ilość spieku zwrotnego dodanego do mieszanki powinna bilansować się z ilością spieku zwrotnego otrzymanego po próbie spiekania. Do mieszanki dodawano 45% mas. spieku zwrotnego o uziarnieniu 0÷5 mm. Ustalono, że ten skład mieszanki, dla częściowej zamiany wsadu rudnego osadem z oczyszczania wody będzie spiekiem referencyjnym.

Następnie, próby spiekania prowadzono w ten sposób, że dodając osad do mieszanki, proporcjonalnie zmniejszono udziały aglorudy i koncentratu magnetytowego. Dla wszystkich prób spiekania do składu mieszanki dodawano stały dodatek wapna palonego w ilości 1,5%.

Założone parametry spieku.

- zawartość Fe – 54%,
- zasadowość – 1,10,
- zawartość MgO – 1,1%,

Próby spiekania z zastosowaniem osadu zamiennika części wsadu rudnego wykonywano pod kątem określenia wpływu na:

- parametry procesu spiekania,
- skład emitowanych spalin z procesu,
- fizykochemiczne właściwości spieku.

Badania spiekania rud z zastosowaniem osadu z oczyszczania wody jako zamiennika części wsadu rudnego prowadzono w laboratoryjnym stanowisku przeznaczonym do prób spiekania rud żelaza, w konwencjonalnej misie spiekalniczej o średnicy 490 mm, przy stałej wysokości warstwy 550 mm. (Rys. 9).



Rys. 9. Laboratoryjne stanowisko spiekania rud żelaza i odpadów

Fig. 9. Laboratory equipment for the sintering iron ores and wastes

Podczas prób spiekania prowadzono ciągły pomiar składu spalin, oznaczając zawartość O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> oraz SO<sub>2</sub>. W każdej serii badań wykonywano po trzy próby spiekania, zaś przedstawione wyniki są wynikami uśrednionymi.

Symulacje fizyczne procesu spiekania rud żelaza z użyciem dodatku osadu wykonano w dwóch wariantach, przy jego udziale na poziomie 1,5% mas. i 5% mas., których wyniki porównano z próbą referencyjną, bez udziału osadu w mieszance spiekalniczej.

### 4. OCENA WPŁYWU ZASTĄPIENIA CZĘŚCI WSADU RUDNEGO W PROCESIE SPIEKANIA OSADAMI Z OCZYSZCZANIA WODY ZAWIERAJĄCYCH ŻELAZO NA PARAMETRY PROCESU SPIEKANIA I WŁAŚCIWOŚCI SPIEKU ORAZ EMISJI GAZOWO-PYŁOWYCH

Uśrednione wyniki przeprowadzonych prób spiekania zebrano w tabeli 5, oraz graficznie na rysunkach 10÷12. Na podstawie analizy tych wyników można stwierdzić, że dodatek osadu do mieszanki spiekalniczej, powoduje:

- pogorszenie przewodności mieszanki,
- obniżenie wydajności procesu spiekania (wydłuża czas spiekania),
- wzrost jednostkowego zużycia paliwa,
- wymuszone uzupełnienie wapna – zwiększa się zużycie kamienia wapiennego.

Wymuszony dodatek wapna obniża bogactwo wsadu, w związku z tym nieznacznie obniża się zawartość żelaza w spieku. Równocześnie, składnikiem, który może dodatkowo utrudniać stosowanie tego materiału w procesie spiekania jest fosfor. Potwierdzeniem tego jest wzrost zawartości fosforu w spieku (Tab. 5, Rys. 12).

Im większy jest dodatek osadu, tym bardziej ulegają pogorszeniu parametry procesu spiekania.

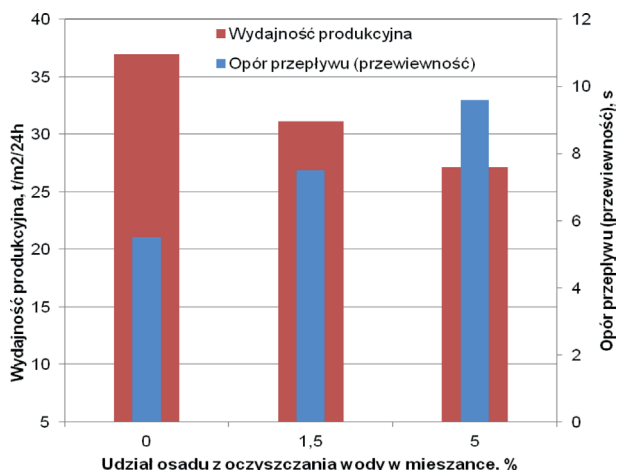
Jednak w przypadku zmiany warunków wsadowych, i stosowania rud zamorskich w mieszance, o niskiej zawartości skały płonnej, osad z oczyszczania wody może pełnić rolę zamiennika kwarcytu, stosowanego w celu obniżania zasadowości spieku, co w tym przypadku jest korzystne.

Tabela 5. Uśrednione wyniki laboratoryjnych prób spiekania z zastosowaniem osadów w mieszance spiekalniczej jako zamiennika części wsadu rudnego

Table 5. Average results of laboratory sintering experiments using sediments in the sinter mix as a replacement for a part of a ore stock

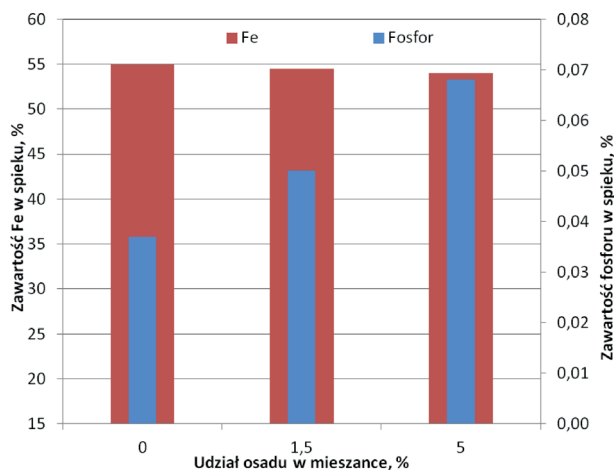
	Parametr	Jednostka	Spiek porównawczy	OSAD 1,5%	OSAD 5%
<b>Skład mieszanki</b>	Agloruda Krivbas	kg (mokry)	47,41	46,38	44,14
	Koncentrat Krzywy Róg	kg (mokry)	61,76	60,61	58,12
	Osad z oczyszczania wody	kg (mokry)	0,00	1,72	5,67
	Kamień wapienny	kg (mokry)	16,22	16,69	17,72
	Dolomit	kg (mokry)	5,45	5,43	5,43
	Wapno palone	kg	1,87	1,87	1,87
	Suma spieku zwrotnego w mieszance	kg	56,2	56,16	56,19
	Koksik	kg on (suchy)	6,24	6,43	6,31
	% udział paliwa w mieszance	% mas.	5,00	5,15	5,05
	Wilgotność mieszanki	% mas.	6,74	6,70	6,69
	Opór przepływu (przewiewność)	s	5,5	7,50	9,60
<b>Podstawowe parametry procesu spiekania</b>	Wskaźnik równowagi	%	104,20	98,11	118,84
	Czas spiekania	min.	21,83	25,11	28,00
	Wydajność produkcyjna	t/m <sup>2</sup> /24h	36,96	31,12	27,11
	Maksymalna temperatura spalin	°C	361,4	388,05	366,50
	Jednostkowe zużycie kamienia wapiennego	kg/t spieku	153,5	163,49	178,19
	Jednostkowe zużycie osadu	kg/t spieku	0,0	16,82	57,05
	Jednostkowe zużycie paliwa	kg/t spieku	59,1	63,0	63,4
<b>Analiza chemiczna spieku</b>	Fe	% mas.	54,93	54,47	54,00
	Fe <sup>++</sup>	% mas.	7,35	7,02	5,76
	SiO <sub>2</sub>	% mas.	9,67	9,97	10,27
	CaO	% mas.	10,53	10,89	11,14
	Zasadowość (CaO/SiO <sub>2</sub> )	–	1,09	1,09	1,08
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% mas.	1,25	1,17	1,19
	TiO <sub>2</sub>	% mas.	0,034	0,036	0,032
	MgO	% mas.	1,11	1,16	1,13
	Fosfor	% mas.	0,037	0,050	0,068
	Mn	% mas.	0,028	0,064	0,100
	S	% mas.	0,021	0,025	0,027
	K <sub>2</sub> O	% mas.	0,083	0,075	0,087
	Na <sub>2</sub> O	% mas.	0,069	0,073	0,077
	Cl	% mas.	0,033	0,033	0,036
<b>Analiza sitowa spieku</b>	> 40 mm	% mas.	14,3	15,67	19,53
	>25 mm	% mas.	27,2	26,68	21,31
	>15 mm	% mas.	25,8	23,72	22,75
	>10 mm	% mas.	13,2	16,13	18,76
	> 5 mm	% mas.	19,6	17,81	17,65
	Średnie ekwiwalentne ziarno	mm	16,64	16,92	16,81
<b>Wytrzymałość spieku ISO</b>	>6,3 mm: wytrzymałość	%	70,9	71,85	68,75
	<0,5 mm: ścieralność	%	5,85	5,85	6,11
<b>Zawartość w spalinach</b>	O <sub>2</sub>	%	13,59	13,53	13,68
	CO <sub>2</sub>	%	7,68	7,76	7,70
	CO	%	1,38	1,43	1,41
	CH <sub>4</sub>	ppm	22	23,07	19,63
	SO <sub>2</sub>	ppm	180	185	143
	NO <sub>x</sub>	ppm	235	242	260
	Pył	mg/Nm <sup>3</sup>	638	676	523





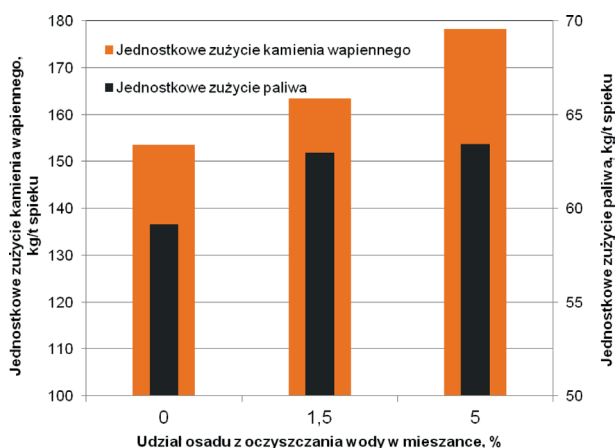
Rys. 10. Zmiana wydajności procesu spiekania i oporu przepływu powietrza przez mieszankę w zależności od udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance

Fig. 10. Change the productivity of the sintering process and permeability of the mix depend-ing on the proportion of sediment from the water treatment in the mix



Rys. 12. Zmiana zawartości żelaza i fosforu w spieku w zależności od udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance

Fig. 12. Change the content of iron and phosphorus in the sinter depending on the proportion of sediment from the water treatment in the mix



Rys. 11. Zmiana zużycia kamienia wapiennego i paliwa stałego w zależności od udziału osadu z oczyszczania wody w mieszance

Fig. 11. Changing of limestone and solid fuel consumption depending on the proportion of sediment from the water treatment in the mix

Reasumując, na podstawie dotychczas wykonanych badań i analiz należy stwierdzić, że co prawda utylizacja osadów z oczyszczania wody w procesie spiekania rud żelaza jest możliwa, to ze względu na istotne pogorszenie parametrów procesu, udział tego odpadu w mieszance spiekalniczej jest ograniczony. Określenie granicznej wielkości udziału osadu wymaga dalszych badań optymalizacyjnych, jak i weryfikacji ich wyników w skali przemysłowej.

## 5. PODSUMOWANIE

Na podstawie wykonanego zakresu badań laboratoryjnych nad zastosowaniem osadów zawierających żelazo, pochodzących z oczyszczania wody jako zamiennika części wsadu rudnego w procesie spiekania rud żelaza, można określić następujące wnioski:

1. Osady z oczyszczania wody zawierają znaczne ilości żelaza i manganu i z tego powodu stanowią potencjalny surowiec dla metalurgii żelaza, a w szczególności jako składnik mieszanek spiekalniczych. Niestety, równocześnie wykazują szereg niekorzystnych właściwości utrudniających to wykorzystanie, jak znaczne ilości krzemionki, co wymusza konieczność zwiększenia dodatku nośników wapna (kamienia wapiennego) dla zapewnienia wymaganej zasadowości spieku.
2. Do wykorzystania w metalurgii należy kierować wybrane osady, charakteryzujące się maksymalną zawartością żelaza, przy minimalnym udziale niekorzystnych składników – głównie krzemionki.
3. Przeprowadzone badania ujawniły, że wraz ze wzrostem udziału osadów w mieszance spiekalniczej pogarsza się jej przewiewność, a w konsekwencji wydajność procesu. Wzrasta jednostkowe zużycie kamienia wapiennego i paliwa. Z tych względów udział osadów w mieszance spiekalniczej nie powinien przekraczać 1% mas.
4. W przypadku zmiany warunków wsadowych i stosowania rud zamorskich w mieszance, o niskiej zawartości skały płonnej, osady mogą pełnić rolę zamiennika kwarcytu, stosowanego w celu obniżania zasadowości spieku, co w tym przypadku jest korzystne.

*Artykuł zawiera część wyników badań uzyskanych w pracy statutowej Instytutu Metalurgii Żelaza S0-0942/2016 finansowanej z dotacji MNiSW na rok 2016.*

## LITERATURA

- [1] P. Miśkowiec, M. Kot, A. Łaptaś, Usuwanie jonów żelaza i manganu z wody, Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, Zakład Chemii Środowiska, Wydział Chemii UJ.
- [2] S. Szerzyna, Możliwości wykorzystania osadów powstających podczas oczyszczania wody, s. 609-619, Konferencja naukowa dla doktorantów i młodych naukowców, Tematyka: Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2013: [www.eko-dok.pl/2013/71.pdf](http://www.eko-dok.pl/2013/71.pdf)
- [3] Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. O odpadach, Dz.U. 2013 nr 0 poz. 21.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. W sprawie katalogu odpadów, Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206.
- [5] M. Leszczyńska, M. Sozański, Szkodliwość i toksyczność osadów i popłuczyn z procesu uzdatniania wody, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 40 (2009) 575-585.
- [6] P. Krajewski, M.M. Sozański, Możliwości i metody wykorzystania osadów z uzdatniania wody, Technologia wody (5) (2010) 30-36.
- [7] T. Jaroszyński, T. Krajewski, K. Grześkowiak, Praktyczne wykorzystanie osadów żelazowych z procesów uzdatniania wody, Technologia wody (2) (2011) 26-33.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 marca 2006 r. w sprawie odzysku lub unieszkodliwiania odpadów poza instalacjami i urządzeniami, Dz. U. 2006 nr 49 poz. 356.
- [9] M. Kyncl, S. Cihalova, M. Jurokova, S. Langarova, Unieszkodliwianie i zagospodarowanie osadów z uzdatniania wody, Inżynieria Mineralna (7-8) (2012) 11-20.
- [10] K. Bartoszewski, Zagospodarowanie ścieków i odpadów z odnowy wód, Odnowa wody, Podstawy teoretyczne procesów, Wyd. II, red. A.L. Kowal. Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1996.
- [11] S. Ishikawa, N. Uedan, Y. Okumuray, Y. Iida, K. Babak, Recovery of coagulant from water supply plant sludge and its effect on clarification, Springer 9 (2) (2007) 167-172.
- [12] Miąłki rudy żelaza. Metoda przedstawiania wyników prób spiekania. PN-ISO 8263, maj 1999.