

Tabela 4. Zmiany potencjału energetycznego mułów węglowych w poszczególnych osadnikach jako wynik wzbogacania w spirali Reicherta i metodą flotacji

Osadnik	Stan surowy osadnika			Spirala Reicherta, 400g/l				Flotacja, odczynnik 2			
	pojemność	wart. opałowa	potencjał E <sub>gr</sub>	uzysk	wart. opałowa	potencjał E <sub>gr</sub>	strata pot.	uzysk	wart. opałowa	potencjał E <sub>gr</sub>	strata pot.
	[Mg]	[kJ/kg]	[GJ]	[-]	[kJ/kg]	[GJ]	[%]	[-]	[kJ/kg]	[GJ]	[%]
K13	1 000 000	15096	15095667	0,29	18825	5459250	64	-	-	-	-
K14	300 000	15646	4693800	0,41	20271	2493333	47	-	-	-	-
K12	1 000 000	14813	14812667	0,18	21523	3874140	74	-	-	-	-
K18/1	100 000	9325	932547	0,04	21042	92585	90	-	-	-	-
K18/2	100 000	10073	1007325	-	-	-	-	-	-	-	-
K11/1	640 000	13297	8509964	0,15	20760	1992960	77	-	-	-	-
K3/1	1 521 000	9265	14092825	0,23	25843	9040657	36	-	-	-	-
K3/2	176 000	14877	2618308	0,06	24258	150564	94	0,45	24 687	1955210	25
K2	1 117 000	12304	13743987	0,50	24335	12602267	9	0,41	20 670	9466240	31
K17	155 000	22807	3535074	0,09	19136	266947	92	0,74	27 620	3168014	10
K1	153 000	23293	3563810	0,14	24241	519000	85	0,80	27 120	3319488	7
K4/1	345 600	22941	7928525	0,30	24459	2535909	68	0,81	26 880	7524680	5
K4/2	163 000	15813	2577600	0,50	23763	1936684	25	0,65	21 525	2280574	11
K4/3	460 000	20828	9581173	0,52	24333	5820454	39	0,41	24 520	4624472	51
K5/1	130 000	12051	1566590	0,30	23352	910728	42	-	-	-	-
K5/2	228 000	17802	4058928	0,27	23666	1456879	64	0,58	24 670	3262361	20
K5/3	106 000	19402	20566631	0,30	24035	764313	63	0,72	25 875	1974780	4
K5/4	102 000	20351	2075761	0,27	24195	666330	68	0,71	25 810	1869160	10
K11/2	176 000	19672	3462345	0,07	18756	231074	93	0,70	25 845	3184104	8
K6	236 000	18887	4457435	0,14	24256	801000	82	0,72	25 465	4327013	3
śr.	-	16427	-	0,25	22687	-	64	0,64	25057	-	15

który wyniósł średnio 53% wartość opałowa produktu wyniosła średnio 16950 kJ/kg i niewiele wzrosła w stosunku do ciepła spalania mułów surowych wynoszącego 16427 kJ/kg.

Przeprowadzone badania upoważniają do stwierdzenia, że istnieje możliwość wzbogacania mułów zdeponowanych w osadnikach. Należy liczyć się jednak ze znacznymi stratami potencjału energetycznego tych materiałów.

Pamiętać również należy, że każda z metod wzbogacania wymaga rozmycia mułów, a więc dostarczenia znacznych ilości wody, na co wskazują zagęszczenia mieszaniny wodno-węglowej, niezbędne dla efektywności procesu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że przemysłowe wykorzystanie mułów będzie w pełni efektywne w przypadku zastosowania metody pozbawionej konieczności dodatkowych zabiegów wzbogacających materiał.



mgr inż. Jarosław Stankiewicz, dr Stefan Góralczyk

## Kierunki gospodarczego wykorzystania odpadów po procesach wzbogacania depozytów mułów węglowych

### Streszczenie

*W artykule zaprezentowano jeden z potencjalnych kierunków gospodarczego wykorzystania odpadów powstających w trakcie procesów wzbogacania depozytów mułów węglowych wraz z wytycznymi technologicznymi.*

Opracowane w ramach projektu pt. „Identyfikacja potencjału energetycznego depozytów mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategia rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania” technologie wzbogacania nagromadzonych depozytów mułów węglowych na paliwo dla energetyki zawodowej będą generowały pewne ilości substancji odpadowych w postaci

bardzo drobnych frakcji. Z tego też względu w ramach realizacji projektu określone zostały potencjalne kierunki ich gospodarczego wykorzystania wraz z wytycznymi technologicznymi.

Ocena makroskopowa wybranych próbek odpadów wykazała, że jest to materiał bardzo drobny, ilasty barwy od ciemnoszarej do czarnej. Czasami występuje w formie

agregatów o średnicy do 4 mm, łatwych do rozkruszenia pod wpływem niewielkiej siły lub wody. Widok przykładowej próbki odpadów przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Odpad po wzbogacaniu mułów z widocznymi zlepionymi agregatami

Przeprowadzone w ramach projektu rozeznanie literaturowe oraz badania wykazały możliwość wykorzystania generowanych substancji odpadowych jako:

- materiału mineralnego przy produkcji kruszyw sztucznych z osadów ściekowych i szkła odpadowego,
- wypełniacza przy produkcji mieszanek związanych hydraulicznie,
- dodatku lub składnika wyrobów ceramicznych.

Przedmiotowy artykuł prezentuje wyniki prac związanych z wykorzystaniem generowanych substancji odpadowych jako materiału mineralnego przy produkcji kruszyw sztucznych.

W ramach prac doświadczalnych prowadzonych w IMBiGS w ubiegłych latach opracowano sposób termicznej przeróbki osadów ściekowych, polegający na obróbce termicznej mieszaniny wykonanej z ww. odpadów, pyłów mineralnych z zawartością krzemionki i odpadowego szkła. Z uwagi na fakt, że w odpadach po procesie wzbogacania występuje krzemionka w ilościach ok. 75%, mogą stanowić one dodatek lub substytut pyłów mineralnych szczególnie, że skład ziarnowy odpadów sprzyja efektywnemu przebiegowi reakcji w fazie stałej, która prowadzi do utworzenia w procesie syntezy termicznej kruszywa sztucznego, o właściwościach kruszywa lekkiego. Kruszywo lekkie uzyskane w procesie syntezy termicznej jest bezpieczne dla środowiska i charakteryzuje się właściwościami zbliżonymi do keramzytu.

W ramach przeprowadzonych prac badawczych określono w pierwszym rzędzie parametry technologiczne procesu przemiany termicznej dla zastosowanych dotychczas składników gwarantujące uzyskanie produktu o właściwościach umożliwiających zastosowanie jako kruszywo budowlane. Należą do nich: rodzaj topnika, stosunek wa-

gowy: odpad mineralny/szkło/odpad organiczny, uziarnienie surowców sypkich (zwykle poniżej 0,250 mm) oraz temperatura i czas spiekania. Powyższe parametry nie są uniwersalne, gdyż dla każdego rodzaju odpadów należy dobrać indywidualne parametry procesu.

Metoda otrzymywania sztucznych kruszyw polegała na:

- wstępnym ustaleniu proporcji mieszaniny surowców (odpad mineralny, szkło, osad ściekowy i odpad po wzbogacaniu mułów węglowych). Założono 3 rodzaje składu mieszaniny, pierwsza – w której składnikiem mineralnym jest wyłącznie odpad po wzbogacaniu, drugi – w którym zastosowano mieszaninę odpadu po wzbogacaniu i odpadu mineralnego w proporcji 1:1 i trzecia – w którym zastosowano mieszaninę odpadu po wzbogacaniu i odpadu mineralnego w proporcji 1:2,
- ujednorodnieniu mieszanin składników w mieszarce,
- granulowaniu mieszaniny celem uzyskania granul,
- spiekaniu granulatu w piecu komorowym. Zgodnie z dotychczasowymi doświadczeniami w zakresie procesu spiekania przewidziano badanie procesu w trzech temperaturach spiekania: 1000, 1100 i 1200°C oraz przy czasie rozgrzewu pieca 2,5 godziny i czasie spiekania 1 godziny.

W procesie wypalania przewidziano jednakowe czasy nagrzewania i czasy wypalania. Zmiennym czynnikiem była temperatura wypalania. Surowcami użytymi w badaniach były:

- odpad mineralny o zawartości krzemionki – 98,7%,
- osad ściekowy uwodniony o zawartości suchej masy – 20%,
- odpad szklany,
- odpad po wzbogacaniu mułów węglowych.

W ramach prac badawczych przygotowano trzy mieszaniny zawierające:

#### **Mieszanina I**

- odpad po wzbogacaniu mułów węglowych – 50%
- osady ściekowe – 45%
- topnik, pył szklany – 5%

#### **Mieszanina II**

- odpad po wzbogacaniu mułów węglowych – 25%
- osady ściekowe – 45%
- odpad mineralny – 25%
- topnik, pył szklany – 5%

#### **Mieszanina III**

- odpad po wzbogacaniu mułów węglowych – 17%
- osady ściekowe – 45%
- odpad mineralny – 33%
- topnik, pył szklany – 5%

Założono, że rezultatem procesu syntezy termicznej powinny być stabilne, jednorodne spieki, o cechach kruszywa lekkiego. Zakres badań ograniczono do jedynie kilku wyznaczników, a mianowicie tych, które pozwoliły na sprawdzenie, w jakim zakresie temperatur możliwe będzie otrzymanie z mieszaniny odpadów wydobywczyc jakościowo nowego produktu – jednorodnych spieków o strukturze kruszyw lekkich.

Wyznacznikami prawidłowości i kompletności reakcji syntezy termicznej otrzymywania sztucznych kruszyw lekkich są właściwości chemiczne i fizyczne uzyskanych spieków, m. in.:

- zawartość podstawowych metali ciężkich w wyciągach wodnych z otrzymanego kruszywa. Badanie to jest wskaźnikiem, czy tlenki metali, które powstają w przemianach termicznych z węglanów, obecnych w odpadach po wzbogacaniu mułów węglowych, w pełni wbudowały się w strukturę krystaliczną kruszywa.
- badanie nasiąkliwości spieków jest wskaźnikiem ich porowatości, będącej skutkiem wypalenia się składników organicznych

Oceny procesu syntezy termicznej mieszanin zawierających odpady po wzbogacaniu mułów węglowych dokonano według następujących wyznaczników:

- ocena organoleptyczna twardości i barwy,
- ocena wymywalności substancji niebezpiecznych,
- badanie gęstości nasypowej,
- badanie nasiąkliwości,
- badanie właściwości mechanicznych.

Wyniki badania organoleptycznego poszczególnych mieszanin przedstawiono w tablicach 1, 2 i 3.

Jak wynika z przedstawionych rezultatów dla założonego składu mieszaniny I w temperaturach 1000 – 1100°C proces reakcji nie był wystarczająco kompletny, aby uzyskać produkt o właściwościach kruszywa. W temperaturze 1200°C reakcja była kompletna natomiast produkt charakteryzuje się bardzo niskimi właściwościami wytrzymałościowymi i dalsze badania nad poprawą jakości przy całkowitym zastosowaniu odpadu po wzbogacaniu jako zamiennika odpadu mineralnego są niecelowe.

Tablica 1. Rezultaty reakcji termicznej mieszaniny I

Lp.	Temp. syntezy termicznej [°C]	Czas rozgrzewania pieca [h]	Czas syntezy termicznej [h]	Ocena spieku	Wnioski
1	1000	2,5	1	Spiek miękki, niespójny rozsypujący się przy lekkim nacisku, zabarwienie ciemne, niejednolite.	Reakcja syntezy niekompletna. Pozostałości nie wypalonego węgla wewnątrz spieku.
2	1100	2,5	1	Spiek miękki, porowaty, niespójny rozsypujący się przy lekkim nacisku, zabarwienie jasne.	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla
3	1200	2,5	1	Spiek średnio twardy, porowaty ale niespójny przy mocnym nacisku rozsypujący się, zabarwienie najjaśniejsze w tej serii pomiarowej, barwa zewnętrzna jednolita, wewnętrzna ciemna.	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla

Tablica 2. Rezultaty reakcji termicznej mieszaniny II

Lp.	Temp. syntezy termicznej [°C]	Czas rozgrzewania pieca [h]	Czas syntezy termicznej [h]	Ocena spieku	Wnioski
1	1000	2,5	1	Spiek twardy niespójny, ale rozsypujący się, zabarwienie jasne.	Reakcja syntezy niekompletna. Pozostałości nie wypalonego węgla wewnątrz spieku.
2	1100	2,5	1	Spiek twardy, porowaty, po rozkruszeniu barwa wewnątrz ciemniejsza	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla
3	1200	2,5	1	Spiek bardzo twardy, porowaty, zabarwienie najjaśniejsze w tej serii pomiarowej, barwa zewnętrzna jednolita, wewnętrzna ciemna.	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla

Tablica 3. Rezultaty reakcji termicznej mieszaniny III

Lp.	Temp. syntezy termicznej [°C]	Czas rozgrzewania pieca [h]	Czas syntezy termicznej [h]	Ocena spieku	Wnioski
1	1000	2,5	1	Spiek twardy, ale rozsypujący się, zabarwienie nieco jaśniejsze.	Reakcja syntezy niekompletna. Pozostałości nie wypalonego węgla wewnątrz spieku.
2	1100	2,5	1	Spiek twardy, porowaty, po rozkruszeniu barwa wewnątrz ciemniejsza, wytrzymałość zadawalająca,	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla
3	1200	2,5	1	Spiek bardzo twardy, porowaty, zabarwienie najjaśniejsze w tej serii pomiarowej, barwa zewnętrzna jednolita, wewnętrzna ciemna.	Reakcja syntezy kompletna, warstwa zewnętrzna wypalona, wewnątrz ślady węgla

Badania dla mieszaniny II wskazują na właściwy kierunek zmian. Otrzymane kruszywo ma zdecydowanie lepszą strukturę. Organoleptycznie stwierdzono poprawę właściwości wytrzymałościowych. Podobnie jak w poprzednim przypadku poprawę barwy spieków i istotną poprawę ich twardości zaobserwowano dla temperatury 1100°C. Założone warunki procesu termicznego można więc przyjąć za optymalne, natomiast dla wdrożenia technologii wytwarzania kruszywa lekkiego na bazie m.in. odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych, konieczna jest weryfikacja w skali technicznej. Parametry wyjściowe: temperatura 1100°C i czas rozgrzania pieca 2,5 godz.

W przypadku mieszaniny III nie stwierdzono większych różnic w produkcji, jak i przebiegu całego procesu. Spieki wykonane w temperaturze 1100°C miały odpowiednią twardość, ale w dalszym ciągu zawierały niewypalony węgiel, co może niekorzystnie wpłynąć na wytrzymałość mechaniczną takiego kruszywa. Natomiast spieki uzyskane w 1200°C były bardzo twarde, zewnętrznie jednolicie zabarwione. Można więc przyjąć, że optymalna temperatura dla technologii otrzymywania kruszyw lekkich z odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych i osadów ściekowych powinna się mieścić w zakresie 1100 – 1200°C a czas rozgrzania pieca wynosi 2,5 h.

Uzyskane wyniki badań pozwalają stwierdzić, że dodatek w ilości 30 – 50% odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych jest optymalny dla produkcji kruszyw sztucznych. Na rys. 2 przedstawiono widok przykładowej próbki otrzymanego kruszywa lekkiego.

Odpady po wzbogacaniu mułów węglowych w stanie nieprzetworzonym nie są odpadem niebezpiecznym, natomiast ich obróbka termiczna może spowodować przekształcenie się obecnych w nich skał wapiennych w postać tlenkową. Tlenki te są silnie alkaliczne i jeśli nie zostaną wbudowane w strukturę krystaliczną krzemianu, mogą spowodować pojawienie się substancji szkodliwych i niebezpiecznych w wyciągach wodnych z kruszywa. Badanie wyciągów wodnych umożliwia więc, ocenę czy wszystkie tlenki metali zostały wbudowane w strukturę krystaliczną kruszywa krzemianowego. Ocenę wymywalności substan-



Rys. 2. Kruszywa sztuczne lekkie otrzymane z zastosowaniem odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych, spiekane w temperaturze 1100°C

cji niebezpiecznych wykonano dla próbek kruszywa spieczonych w 1110°C dla mieszaniny II i III. Ilość próbek i ich wielkość wynikała z warunków określonych w odpowiednich normach PN-EN. Otrzymane rezultaty przedstawiono w tablicy 4.

Analizując wyniki badań wymywalności substancji niebezpiecznych z otrzymanego sztucznego kruszywa stwierdzono brak wymywania metali ciężkich powyżej dopuszczalnych normatywnych. Oznacza to, że poprzez realizację operacji syntezy termicznej kruszywa lekkiego z mieszanin zawierających odpady po wzbogacaniu mułów węglowych otrzymuje się produkt w pełni bezpieczny dla środowiska naturalnego.

Zbadano także nasiąkliwość otrzymywanych spieków wg metody określonej w PN-EN 1097-6:2002

Otrzymane rezultaty przedstawiono w tablicy 5.

Przeprowadzenie badań własności mechanicznych próbek zawężono do wykonania badania wytrzymałości na miazdzenie. Otrzymane rezultaty badań kruszyw, przedstawia tablica 6.

Tablica 4. Wyniki badanie wymywalności Cr, Cd, Cu, Ni, Pb i Zn ze spieków uzyskanych po syntezie termicznej odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych, chalcedonitu, osadów ściekowych i szkła

L.p.	Rodzaj mieszaniny odpadów	Rodzaj badania	Metoda badania	Wyniki badań [mg/l]	Dopuszczalna zawartość substancji [mg/l]
1.	Mieszanina II	Oznaczenie zawartości substancji niebezpiecznych w wyciągach wodnych wg PN-EN 1744-3	PN-EN 1233: 2000	Cr < 0,05	0,5
			PN-EN ISO 8288:2002	Cd < 0,02	0,2
				Cu < 0,05	0,5
2.	Mieszanina III	Oznaczenie zawartości substancji niebezpiecznych w wyciągach wodnych wg PN-EN 1744-3	PN 82/C 04570.05	Ni < 0,1	0,5
			PN-EN 1233: 2000	Pb < 0,2	0,5
				Zn < 0,09	2
				Ba = 0,666	2,0
			PN-EN ISO 8288:2002	Cr < 0,05	0,5
Cd < 0,02	0,2				
Cu < 0,05	0,5				
Ni < 0,1	0,5				
PN 82/C 04570.05	Pb < 0,2	0,5			
	Zn < 0,09	2			
			Ba = 0,563	2,0	

Na podstawie przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że wynik osiągnięty przy wstępnych próbach laboratoryjnych jest zgodny z założeniami. Kruszywo wyprodukowane z udziałem 25% odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych i 25% odpadów mineralnych oraz osadów ściekowych i odpadów szkła nieprzydatnego dla hutnictwa szkła, posiada parametry zbliżone do „normowych” keramzytów, natomiast jego wytrzymałość (~3,5 MPa), jest 3-krotnie wyższa od wytrzymałości aktualnie produkowanych krajowych kruszyw lekkich (keramzyt z Mszczonowa lub Gniewu) natomiast mrozoodporność analogiczna jak dla ww. kruszyw lekkich. Dodatek odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych poprawia wytrzymałość mechaniczną wytwarzanego kruszywa lekkiego. Właściwego zoptymalizowania wymaga jednak sposób przemysłowej produkcji granulatu i jego wypalania. Stosowany obecnie czas rozgrzewu może powodować nadmierne koszty, dlatego celem optymalizacji

technologii konieczne jest prowadzenie dalszych prób w skali ćwierćtechnicznej z wykorzystaniem urządzeń pozwalających na prowadzenie ciągłej produkcji kruszywa sztucznego (np. w piecach obrotowych).

Instalacja przemysłowa umożliwi także ocenę wstępnego bilansu energetycznego dla procesu syntezy termicznej kruszyw krzemianowych z zastosowaniem odpadów po wzbogacaniu mułów węglowych. Pomimo zawartości związków metali ciężkich w osadach ściekowych użytych do termicznej syntezy z odpadami po wzbogacaniu mułów węglowych, nowy produkt – kruszywo lekkie jest bezpieczny dla środowiska, co jest warunkiem koniecznym dla uzyskania znaku CE, niezależnie od tego, jaki będzie zakres stosowania tego kruszywa.

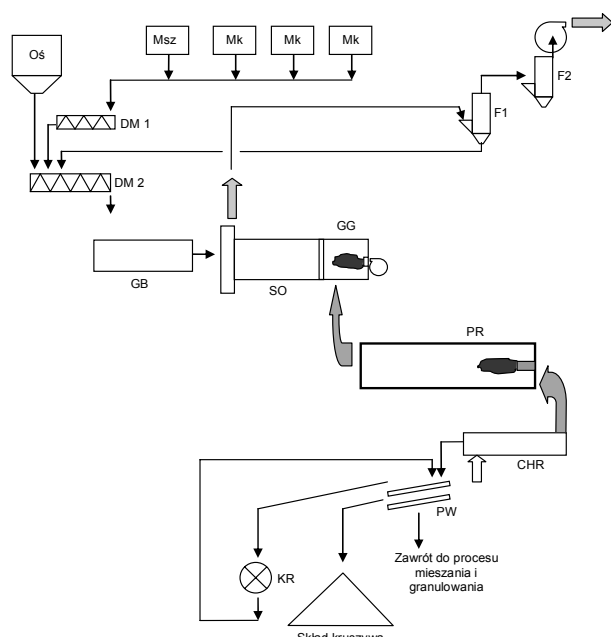
Na rys. 3 przedstawiono schemat technologiczny produkcji sztucznych kruszyw lekkich z osadów ściekowych i odpadów mineralnych

Tablica 5. Wyniki badanie nasiąkliwości spieków uzyskiwanych z mieszanin II i III

Skład mieszaniny odpadów	Czas rozgrzewania pieca [h]	Temperatura wytwarzania kruszywa [°C]	Nasiąkliwość [%]
Mieszanina II	2,5	1100	11,51
Mieszanina III	2,5	1200	16,48

Tablica 6. Wyniki badania mechanicznych i fizycznych właściwości kruszyw

L.p.	Skład mieszaniny odpadów	Temperatura wytwarzania kruszywa [°C]	Rodzaj badania	Metoda	Wynik pomiaru
1.	Mieszanina II	1100	Oznaczanie wytrzymałości na miazdzenie	PN-EN 13055-1:2003 załącznik A	3 N/mm <sup>2</sup>
2.	Mieszanina III	1200			3,5 N/mm <sup>2</sup>
3.	Mieszanina II	1100	Mrozoodporność	PN-EN 13055-1:2003 załącznik C	0,5%
4.	Mieszanina III	1200			0,6%
5.	Mieszanina II	1100	Gęstość	PN-EN 13055-1:2003 załącznik C	1.89 Mg/m <sup>3</sup>
6.	Mieszanina III	1200			1.88 Mg/m <sup>3</sup>



Oznaczenia:

- Oś – zbiornik osadów ściekowych;
- Msz – zbiornik mączki szklanej;
- Mk – zbiornik mączki krzemionkowej lub odpadu po wzbogacaniu mułów węglowych;
- DM 1, DM 2 – mieszalniki;
- GB – granulator bębnowy;
- SO – suszarnia obrotowa;
- GG – generator gazów suszających;
- PR – piec rurowy;
- CHR – chłodnik rurowy;
- PW – przesiewacz wibracyjny;
- KR – kruszarka;
- F1 – filtr mechaniczny tkaninowy;
- F2 – filtr chemiczny.

Rys. 3. Schemat technologiczny produkcji sztucznych kruszyw lekkich z osadów ściekowych i odpadów mineralnych

