

# **CERCETĂRI PRIVIND VALORIFICAREA SUBPRODUSELOR REZULTATE DE LA EPURAREA APELOR INDUSTRIALE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea *Politehnica* Timișoara  
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR  
de către

**Ing. Maria Laura Strugariu**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

Prof.univ.dr.ing. Teodor Hepuț  
Prof.univ.dr.ing. Nicolae Constantin  
C.S.P.I dr.ing. Doru Romulus Pascu  
Prof.univ.dr.ing. Victor Budău

Ziua susținerii tezei: 30.01.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 2. Chimie                                   | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 3. Energetică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 4. Ingineria Chimică                        | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 13. Inginerie energetică                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                 |
| 8. Inginerie Industrială                    | 16. Inginerie și Management                |

Universitatea *Politehnica* Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității *Politehnica* Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Adresez mulțumirii Conducerii Universității *Politehnica* Timișoara care prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013, contract POSDRU/88/1.5/S/77265 am primit bursă doctorală pentru realizarea acestei teze.

În mod deosebit doresc să mulțumesc conducătorului meu științific, prof. dr. ing. Hepuț Teodor, pentru încrederea, sprijinul acordat la realizarea tezei de doctorat și formarea mea ca om de știință. Mulțumiri pentru numeroasele sfaturi, indicații oferite și pentru răbdarea, căldura și amabilitatea pe care le-a manifestat față de mine în tot acest timp. Vă mulțumesc pentru șansa, criticile constructive și sprijinul acordat pe întreaga perioadă de pregătire și elaborare a tezei de doctorat.

Doresc să mulțumesc membrilor comisiei de doctorat care au avut bunăvoința să citească și să aprecieze această lucrare, făcând observații utile și constructive.

De asemenea, doresc să mulțumesc doamnelor conf. dr. ing. Ana Socalici și Erika Ardelean, atât pentru discuțiile utile și încurajările permanente acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat, cât și pentru asigurarea unor materiale și dispozitive necesare în toată această pregătire.

Mulțumesc colegilor de la *Departamentul de Inginerie și Management* de la Facultatea de Inginerie Hunedoara pentru sfaturile constructive și ajutorul acordat pe perioada stagiului doctoral

Mulțumiri sunt adresate Profesorului Bo Björkman și colectivului la *Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering* de la Luleå University of Technology care mi-au oferit oportunitatea de a explora tema de cercetare și mi-a hrănit spiritul cu o mulțime de cunoștințe noi în domeniul Ingineria Materialelor.

Doresc să mulțumesc tuturor dascălilor care mi-au călăuzit pașii spre altarul științei.

Mulțumiri părinților mei că s-au gândit să mă crească independent, pentru răbdarea și încurajările primite la finalizarea acestui drum.

Timișoara, ianuarie 2014

Maria Laura STRUGARIU

Strugariu Maria Laura

**CERCETĂRI PRIVIND VALORIFICAREA SUBPRODUSELOR REZULTATE DE LA EPURAREA APELOR INDUSTRIALE CERCETĂRI**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 40, Editura Politehnica, 2014, 192 pagini, 170 figuri, 65 tabele

ISSN:1842-7855

ISBN:978-606-554-768-1

Cuvinte cheie: șlamuri, brichetare, aglomerare, deșeuri, calitate

Rezumat,

Teza de doctorat se înscrie în domeniul ingineria materialelor și este poziționată în special în cadrul dezvoltării durabile, în contextul reciclării și reutilizării subproduselor valoroase (șlamuri). Obiectivul general al cercetărilor experimentale, a avut scop stabilirea unor tehnologii de valorificare a acestor subproduse și deșeuri, provenite de la tratarea apelor uzate industriale.

În lucrare fiind surprinse aspecte privind influența poluării apelor asupra sănătății oamenilor și asupra mediului, precum și considerații generale asupra tehnologiilor actuale de prelucrare a deșeurilor.

S-a prezentat cadrul experimental și aparatura existente în laboratoare de procesare a deșeurilor în cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara și Universitatea Tehnologică Luleå, precum și metodele de prelucrare a acestora (peletizare, brichetare și aglomerare)

Experimentările s-au axat cu preponderență pe: metode de valorificare a șlamurilor și deșeurilor pulverulente rezultate din industria metalurgică, influența factorilor externi asupra acestor metode, influența gazului reducător asupra produselor obținute în urma valorificării deșeurilor, analize chimice ale produselor (aglomerate și brichete) în urma acțiunii gazului reducător, analize de difracție raze X (XRD) și microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Teza de doctorat se încheie cu capitolul 7 în care se prezintă concluziile finale, contribuțiile personale, și direcțiile de continuare a cercetărilor.

## CUPRINS

	Pag.
Listă de tabele.....	7
Listă de figuri.....	9
<b>Cap.1. PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR.....</b>	<b>13</b>
1.1. Introducere.....	13
1.2. Necesitatea și oportunitatea temei de cercetare.....	14
1.3. Obiectivul general al tezei de doctorat.....	14
1.4. Structura tezei.....	15
1.5. Concluzii.....	16
<b>Partea I ANALIZA SITUAȚIEI ACTUALE PRIVIND POLUAREA APELOR INDUSTRIALE CU DEȘEURI FEROASE PULVERULENTE .....</b>	<b>17</b>
<b>Cap.2. CONSIDERAȚII PRIVIND MONITORIZAREA APELOR REZIDUALE.....</b>	<b>17</b>
2.1. Transportul apelor reziduale.....	17
2.2. Originile și impurificătorii apelor reziduale.....	17
2.3. Caracteristicile apelor uzate.....	27
2.4. Condiții de deversare a apelor uzate în emisari.....	32
2.5. Impactul apelor uzate asupra emisarului.....	33
2.6. Poluanții și efectele acestora asupra sănătății oamenilor.....	37
2.7. Concluzii .....	42
<b>Cap.3. SUBPRODUSELE ȘI DEȘEURILE FEROASE</b>	<b>43</b>
3.1. Prezentare generală.....	43
3.2. Caracteristicile calitative ale deșeurilor pulverulente rezultate din siderurgie.....	47
3.3. Tehnologii de valorificare a subproduselor și deșeurilor.....	53
3.4. Valorificarea prin metoda CARBOFER .....	62
3.5. Procedeul Hamborn .....	62
3.6. Reciclarea folosind cuptor cu vatră rotativă (RHF) .....	65
Concluzii .....	68
<b>Cap.4 ECHIPAMENTE UTILIZATE ÎN CADRUL EXPERIMENTĂRILOR ȘI CARACTERISTICILE CALITATIVE A DEȘEURILOR RECICLATE .....</b>	<b>69</b>

4.1. Metodologia de lucru. Aparatură utilizată în experimentări.....	69
4.2. Caracteristicile calitative ale subproduselor și deșeurilor.....	79
4.3. Concluzii .....	93
<b>PARTEA a –II– a CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PROPRII DE RECICLARE A ȘLAMURILOR REZULTATE DE LA EPURAREA APELOR INDUSTRIALE</b>	
<b>Cap.5. VALORIFICAREA ȘLAMULUI REZULTAT DIN OPERAȚIILE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ.....</b>	
5.1. Aspecte generale.....	95
5.2. Descrierea planului de cercetare.....	95
5.3. Desfășurarea cercetărilor experimentale de laborator.....	97
5.4. Valorificarea prin peletizare.....	97
5.5. Cercetări privind valorificarea șlamurilor prin brichetare .....	101
5.6. Valorificarea șlamurilor prin aglomerare.....	118
5.7. Topirea aglomeratului redus în cuptorul cu rezistență tip Tamman.....	127
<b>Cap.6. CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI EFECTUATE LA UNIVERSITATEA TEHNOLOGICĂ LULEA PRIVIND VALORIFICAREA ȘLAMURILOR CU CONȚINUT DE FIER .....</b>	
6.1. Generalități.....	129
6.2. Metode analize.....	130
6.3. Experimentări și rezultate privind auto-reducerea brichetelor .....	133
6.4. Studiul fazelor componente din bricheta supusă reducerii la temperaturi între 500-1200°C produse la FIH.....	143
6.5. Concluzii.....	157
<b>PARTEA a–III-a CONCLUZII FINALE RECAPITULATIVE ȘI EVIDENȚIEREA CONTRIBUȚIILOR PERSONALE PENTRU REZOLVAREA TEMEI DE DOCTORAT.....</b>	
<b>Cap.7. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚIILE DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR.....</b>	
7.1. Concluzii finale recapitulative .....	159
7.2. Contribuții personale.....	161
7.3. Direcții de continuare a cercetărilor.....	162
<b>ANEXE</b>	
Anexa 5.1-5.2 A.....	164
Anexa 5.3-5.7 A.....	166
Figura 5.1-5.19A .....	169
Anexa 5.8-5.15 A .....	177
Figura 6.1-6.9 A .....	180
<b>Bibliografie.....</b>	<b>183</b>

## Listă de tabele

	pag.
<b>Tabelul 2.1</b> Indicatori chimici generali ai apelor de suprafață	34
<b>Tabelul 2.2.</b> Condițiile evacuării apelor uzate în emisari	38
<b>Tabelul 3.1.</b> Subproduse și utilizarea lor	46
<b>Tabelul 3.2</b> Analiza chimică a șlamului/prafului de aglomerare-furnale pentru câteva centre siderurgice din România	48
<b>Tabelul 3.3.</b> Analiza chimică a șlamului și prafului de oțelărie pentru câteva centre siderurgice din România	48
<b>Tabelul 3.4.</b> Clasare granulometrică	49
<b>Tabelul 3.5.</b> Compoziția chimică a zgurii de oțelărie	49
<b>Tabelul 3.6.</b> Compoziția chimică a zgurii de oțelărie Hunedoara	50
<b>Tabelul 3.7.</b> Analiza chimică a deșeurilor tip țunder din industria siderurgică	50
<b>Tabelul 3.8.</b> Compoziția chimică a deșeului sideritic din iazurile de decantare	51
<b>Tabelul 3.9.</b> Clasare granulometrică	51
<b>Tabelul 3.10.</b> Compoziție chimică a șlamurilor provenite de la acoperiri	51
<b>Tabelul 3.11.</b> Materiale de încărcare (procesate sub formă de brichete) pentru cuptorul cu cuvă Hamborn	53
<b>Tabelul 3.12.</b> Caracteristicile chimice și fizice ale DRI și HBI	67
<b>Tabelul 4.1.</b> Subproduse și deșeuri pulverulente din experimentări	70
<b>Tabelul 4.2.</b> Lista echipamentelor accesate	72
<b>Tabelul 4.3.</b> Compoziție chimică a nămolurilor	80
<b>Tabelul 4.4.</b> Compoziție chimică a nămolului P1	83
<b>Tabelul 4.5.</b> Compoziție chimică a nămolului P1	84
<b>Tabelul 4.6.</b> Compoziție chimică a nămolului P2	85
<b>Tabelul 4.7.</b> Compoziție chimică a nămolului P2	86
<b>Tabelul 4.8.</b> Compoziție chimică a țunderului	89
<b>Tabelul 4.9.</b> Compoziție chimică a deșeului feros aglomerare-furnale	91
<b>Tabelul 4.10.</b> Compoziție chimică a șlamului de oțelărie	93
<b>Tabelul 5.1.</b> Prezentarea etapelor	97
<b>Tabelul 5.2.</b> Componenta rețetelor	98
<b>Tabelul 5.3.</b> Rezistența peletelor	100
<b>Tabelul 5.4.</b> Compoziția prafului de oțelărie ArcelorMittal Hunedoara	102
<b>Tabelul 5.5.</b> Compoziție chimică zgura de oțelărie fracție feroasă Hunedoara	102
<b>Tabelul 5.6.</b> Nămolul roșu (Centrade Oradea)	102
<b>Tabelul 5.7.</b> Compoziție granulometrică	102
<b>Tabelul 5.8.</b> Coeficienți de corelație A (PF, PO)	107
<b>Tabelul 5.9.</b> Coeficienți de corelație B (PF, PO)	108
<b>Tabelul 5.10.</b> Coeficienți de corelație B (ȘI, PF)	108
<b>Tabelul 5.11.</b> Coeficienți de corelație B (ȘI, PO)	109
<b>Tabelul 5.12.</b> Coeficienți de corelație B (Z, PF)	109
<b>Tabelul 5.13.</b> Coeficienți de corelație B (Z, PO)	110
<b>Tabelul 5.14.</b> Coeficienți de corelație B (Z,ȘI)	110

---

<b>Tabelul 5.15.</b> Compoziția chimică a componentelor sarjei de aglomerare	119
<b>Tabelul 5.16.</b> Compoziția granulometrică a materialelor în șarja de aglomerare	119
<b>Tabelul 5.17.</b> Componența șarjelor de aglomerare	120
<b>Tabelul 5.18.</b> Parametrii procesului de aglomerare	122
<b>Tabelul 5.19.</b> Componența încărcăturii	127
<b>Tabelul 5.20.</b> Compoziția chimică a fontei	127
<b>Tabelul 5.21.</b> Compoziția chimică a zgurii	127
<b>Tabelul 6.1.</b> Compoziția chimică a rețetelor	135
<b>Tabelul 6.2.</b> Reacțiile chimice și intervalul de temperatură	145
<b>Tabelul 6.3.</b> Compoziția chimică a materiei prime utilizată	146
<b>Tabelul 6.4.</b> Componența rețetei	146
<b>Tabelul 6.5.</b> Compoziția chimică a rețetei	146



## Listă de figuri

	pag.
<b>Fig.1.</b> Modelul de intrări – ieșiri al obiectului cercetării	15
<b>Fig.2.1.</b> Fluxul de materiale la fabricarea cocsului	19
<b>Fig.2.2.</b> Fluxul de materiale la fabricarea aglomeratului	20
<b>Fig.2.3.</b> Fluxul de materiale la elaborarea fontei în furnal	21
<b>Fig.2.4.</b> Bilanțul de materiale caracteristic procesului de elaborare a oțelului în oțelării cu convertizoare	22
<b>Fig.2.5.</b> Bilanțul de materiale caracteristic procesului de elaborare a oțelului în oțelării cu cuptoare electrice cu arc	23
<b>Fig.2.6.</b> Bilanțul calitativa al intrărilor și ieșirilor specifice bilanțului de laminare la cald	24
<b>Fig.2.7.</b> Diagrama fluxului tehnologic la laminare la rece	26
<b>Fig. 2.8.</b> Diagrama fluxului tehnologic la tratamentele termice și protecție anticorozivă	28
<b>Fig.2.9.</b> Modelul de evacuare a apelor uzate	32
<b>Fig.2.10.</b> Metale și gazele nocive pentru om	39
<b>Fig.2.11.</b> Ciclul de infecție pentru bolile hidrice	40
<b>Fig.2.12.</b> Efectele și sursele unor poluanți	41
<b>Fig.3.1.</b> Distribuția geografică a principalelor depozite de deșeuri industriale în România în 2002	43
<b>Fig.3.2.</b> Deșeuri mărunte și pulverulente generate în cadrul unui combinat siderurgice	45
<b>Fig.3.3.</b> Planul de încadrare în zona amplasamentelor studiate	51
<b>Fig.3.4.</b> Prelucrarea șlamului de furnal prin hidrociclonare la Kawaishi Japonia	54
<b>Fig.3.5.</b> Valorificarea șlamului de furnal prin hidrociclonare la Ijmuiden Hoogovens Olanda	55
<b>Fig.3.6.</b> Amestecarea materialelor	56
<b>Fig.3.7.</b> Compactarea materialelor prin presare și vibrare	57
<b>Fig.3.8.</b> Brichete obținute prin presare și vibrare	57
<b>Fig.3.9.</b> Schema instalațiilor pentru obținerea peletelor crude	58
<b>Fig.3.10.</b> Schema tehnologică de obținere a peletelor oxidate prin clorurare	59
<b>Fig.3.11.</b> Banda de aglomerare de tip Dwight-Lloyd	60
<b>Fig.3.12.</b> Procesele din cuptorul inelar cu vatră mobilă	65
<b>Fig.3.13.</b> Metoda RedSmelt	67
<b>Fig.4.1.</b> Fluxul generat tehnologic de prelucrare în cadrul experimentelor de laborator	78
<b>Fig.4.2.</b> Nămol Mălina Galați	79
<b>Fig.4.3.</b> Nămol uscat	79
<b>Fig.4.4.</b> Compoziție medie granulometrică a șlamului (N1) de la epurare Galați	80
<b>Fig.4.5.</b> Compoziție medie granulometrică a șlamului (N2) de la epurare Galați	80
<b>Fig.4.6.</b> Hala de producție cu linia automată de protecție anticorozivă	81
<b>Fig.4.7.</b> Bazine de protecție	81
<b>Fig.4.8.</b> Operația de protecție	81
<b>Fig.4.9.</b> Uscarea nămolului	82
<b>Fig.4.10.</b> Nămol uscat	82
<b>Fig.4.11.</b> Compoziție medie granulometrică -șlam de la protecție anticorozivă	82

<b>Fig.4.12.</b> Imaginea șlam P1 la 10 μm	83
<b>Fig. 4.13.</b> Imaginea șlam P1 la 20 μm	83
<b>Fig.4.14.</b> Imaginea P2 șlam la 10 μm	83
<b>Fig.4.15.</b> Imaginea P2 șlam la 20 μm	83
<b>Fig.4.16.</b> Șlam P1 la microscopul electronic și elementele existente (Spectru1)	83
<b>Fig.4.17.</b> Șlam P1 la microscopul electronic și elementele existente (Spectru3)	84
<b>Fig.4.18.</b> Șlam P2 la microscopul electronic și elementele existente (Spectru1)	85
<b>Fig.4.19.</b> Șlam P2 la microscopul electronic și elementele existente (Spectru4)	86
<b>Fig.4.20.</b> Șlam P1 de la operație de fosfatare	87
<b>Fig.4.21.</b> Șlam P2 de la operație de zincare	87
<b>Fig.4.22.</b> Analiza granulometrică a țunderului	88
<b>Fig.4.23.</b> Curba granulometrică simplă pentru praful de furnal	90
<b>Fig.4.24.</b> Curba granulometrică cumulată pentru praful de furnal	90
<b>Fig.4.25.</b> Forma particulelor componente ale prafului de furnal(a-b)	91
<b>Fig.4.26.</b> Șlamul de furnal la mărire x1000	91
<b>Fig.4.27.</b> Curba granulometrică pentru șlamul de oțelărie	92
<b>Fig.4.28.</b> Curba granulometrică pentru șlamul de oțelărie	92
<b>Fig.5.1.</b> Diagrama operațiilor de tratare a șlamului	96
<b>Fig.5.2.</b> Tipuri de site calibrate	96
<b>Fig.5.3.</b> Pelete	98
<b>Fig.5.4.</b> Micropelite	98
<b>Fig.5.5.</b> Creuzete de grafit cu pelete	99
<b>Fig.5.6.</b> Durificarea peletelor în cuptor	99
<b>Fig.5.7.</b> Diagrama de încălzire cuptor de reducere probe	99
<b>Fig.5.8.</b> Probe încălzite la diferite temperaturi	99
<b>Fig.5.9.</b> Compoziție chimică a probelor durificate la 1100C	99
<b>Fig.5.10.</b> Matriță brichete	100
<b>Fig. 5.11.</b> Brichetă	103
<b>Fig.5.12.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de furnal	103
<b>Fig.5.13.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de oțelărie	104
<b>Fig.5.14.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de furnal	104
<b>Fig.5.15.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de oțelărie	105
<b>Fig.5.16.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția de zgură	105
<b>Fig.5.17.</b> Variația rezistenței la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția șlamului.	106
<b>Fig.5.18.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie și praf de furnal	111
<b>Fig.5.19.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie și praf de furnal	111
<b>Fig.5.20.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie și praf de furnal	112
<b>Fig.5.21.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile	112

procentuale de praf de oțelărie și praf de furnal	
<b>Fig.5.22.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de nămol și praf de furnal	113
<b>Fig.5.23.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de furnal	113
<b>Fig.5.24.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de oțelărie	114
<b>Fig.5.25.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de nămol și praf de oțelărie	114
<b>Fig.5.26.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură și praf de furnal	115
<b>Fig.5.27.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură și praf de furnal	115
<b>Fig.5.28.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură de oțelărie și praful de oțelărie	116
<b>Fig.5.29.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură și praf de oțelărie	116
<b>Fig.5.30.</b> Rezistența la sfărâmare și fisurare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și zgura de oțelărie	117
<b>Fig.5.31.</b> Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și zgură de oțelărie	117
<b>Fig.5.32.</b> Imagine SEM pentru aglomerat rețeta 1	123
<b>Fig.5.33.</b> Imagine SEM pentru aglomerat rețeta 2	123
<b>Fig.5.34.</b> Imagine SEM pentru aglomerat rețeta 3	123
<b>Fig.5.35.</b> Imagine SEM pentru aglomerat rețeta 4	124
<b>Fig.5.36.</b> Difracția de raze X pentru aglomeratul din R1	124
<b>Fig.5.37.</b> Difracția de raze X pentru aglomeratul din R2	124
<b>Fig.5.38.</b> Difracția de raze X pentru aglomeratul din R3	125
<b>Fig.5.39.</b> Difracția de raze X pentru aglomeratul din R4	125
<b>Fig.6.1.</b> Universitatea Tehnologică Lulea	129
<b>Fig.6.2.</b> Microscop Merlin Zeiss	131
<b>Fig.6.3.</b> Imagini din interiorul camerei	131
<b>Fig.6.4.</b> Probele pregătite pentru analiza SEM	131
<b>Fig.6.5.</b> Schema de difracție raze X	132
<b>Fig.6.6.</b> Hesse Instrumente Heating Microscop	133
<b>Fig.6.7.</b> Imagine procesată	133
<b>Fig.6.8.</b> Bricheta	134
<b>Fig.6.9.</b> Cuptorul Eurotherm	135
<b>Fig.6.10.</b> Diagrama schematică a aparaturii utilizată în testul de reducere a brichetei	136
<b>Fig.6.11.</b> Brichetele înainte de reducere	136
<b>Fig.6.12.</b> Bricheta după reducere	136
<b>Fig.6.13.</b> Probele prelevate din brichetele reduse	137
<b>Fig.6.14.</b> Diagrama de încălzire pentru bricheta 1	137
<b>Fig.6.15.</b> Diagrama de încălzire pentru bricheta 2	138
<b>Fig.6.16.</b> Diagrama de încălzire pentru bricheta 3	138
<b>Fig.6.17.</b> Diagrama de încălzire pentru bricheta 4	139
<b>Fig.6.18.</b> Diagrama de încălzire pentru bricheta 5	140
<b>Fig.6.19.</b> Analiza XRD pentru suprafețele brichetelor	141
<b>Fig.6.20.</b> Analiza XRD pentru partea de jos a brichetelor	141
<b>Fig.6.21.</b> Analiza XRD brichetelor amestec omogen	142

---

<b>Fig.6.22.</b> Diagrama fazelor componente a sistemului Fe-C	143
<b>Fig.6.23.</b> Reprezentarea schematică a mecanismului reducerii cu H <sub>2</sub> sau CO	144
<b>Fig.6.24.</b> Diagrama schematică a aparaturii utilizată în testul de reducere a brichetei	146
<b>Fig.6.25.</b> Bricheta înainte de reducere	147
<b>Fig.6.26.</b> Bricheta după reducere	147
<b>Fig.6.27.</b> Variația temperaturii de încălzire în timp	147
<b>Fig.6.28.</b> Variația scăderii greutateii brichetei în timp	148
<b>Fig.6.29.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 1	149
<b>Fig.6.30.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 2	150
<b>Fig.6.31.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 3	151
<b>Fig.6.32.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 4	152
<b>Fig.6.33.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 5	153
<b>Fig.6.34.</b> Imagine SEM- compoziție chimică-profilul liniar al elementelor în brichetă spectru 6	154
<b>Fig.6.35.</b> Monitorizarea schimbării formei brichetei	155
<b>Fig.6.36.</b> Diagrama deformării brichetei în funcție de temperatură	155
<b>Fig.6.37.</b> Analiza XRD pentru bricheta crudă	156
<b>Fig.6.38.</b> Analiza XRD pentru bricheta redusă	156
<b>Fig.6.39.</b> Procesul de reducere a brichetei cu CO	157

# CAPITOLUL 1

## PLAN DE DESFĂȘURARE A EXPERIMENTĂRILOR ȘI CERCETĂRILOR

### 1.1. Introducere

În procesul unei dezvoltări durabile, atât la nivel național, cât și internațional, problema gospodăririi resurselor de apă ocupă un loc major, ținându-se cont că apa, considerată mult timp ca o resursă inepuizabilă și regenerabilă, a devenit și se dovedește tot mai evident unul dintre factorii limitativi în dezvoltarea socio-economică. România a fost declarată de Uniunea Europeană drept zonă sensibilă, motiv pentru care se impune asigurarea unui grad avansat de epurare a apelor reziduale, atât pentru cele menajere cât și pentru cele industriale.

În majoritatea industriilor intervin operații discontinue care, pe ansamblu, conduc la evacuarea de ape uzate cu caracter aleator. Prezența mai multor surse de evacuare discontinue, cu periodicitate diferită, determină variații aleatoare ale debitului și compoziției apelor uzate.

Industria siderurgică este clasificată între ramurile industriale mari utilizatoare de apă, în special datorită temperaturilor ridicate din procesele de fabricație. De la cocserie și aglomerare, furnale și oțelării, până la laminoare în toate secțiile se folosesc cantități importante de apă.

Apele uzate industriale provin din apele folosite în procesul tehnologic industrial. Epurate sau nu, ele constituie o sursă de poluare. O apă industrială uzată are în principiu caracteristici asemănătoare cu substanțele chimice sau fizice utilizate în procesul tehnologic. Apele reziduale sunt îndepărtate din colectivitățile unde au fost produse, și de cele mai multe ori se întorc în natură.

Apele reziduale evacuate dintr-o unitate siderurgică sunt rezultatul însumării apelor uzate, provenite din multitudinea de procese de prelucrare primară la care este supus minereul brut, cât și deșeurile metalice supuse unor procese de prelucrare secundară în scopul unei valorificări superioare. Aceste ape conțin practic toată gama de produși reziduali organici și anorganici, specifici pentru unitățile de producție.

Șlamurile din siderurgie sunt purtătoare de fier sub formă de oxizi, în proporție destul de mare, astfel încât este justificată din punct de vedere economic reciclarea acestora. În cazul fluxurilor siderurgice integrate (cocserie-aglomerator-furnale-oțelării-laminoare) șlamurile sub formă procesată (aglomerat, pelete, brichete, burete de fier etc), se introduc fie în furnale fie în cuptoarele electrice cu arc în vederea elaborării fontei, respectiv oțelurilor. În cazul fluxului de tip mini mill (oțelării electrice – laminoare) șlamurile procesate de regulă sub formă de pelete metalizate, burete de fier (DRI, HBI) se introduc în cuptorul electric cu arc.

În prezent la nivel mondial, majoritatea oțelăriilor sunt echipate cu instalații de procesare a oțelului în oala de turnare (cu sau fără aport de căldură, instalații care permit degazarea prin barbotare cu argon și vidare, rafinarea oțelului, reglarea temperaturi etc.) și instalații de turnare continuă.

## 1.2. Necesitatea și oportunitatea temei de cercetare

În ultimul timp deși se acordă atenție tot mai mare diminuării poluării prin măsuri ținând de spațiul de generare a poluanților, totuși cantități impresionante de substanțe și materiale periculoase, sunt deversate în mediu imediat după conturul tehnologic al genezei lor. În astfel de condiții devine necesară și obligatorie preocuparea pentru atenuarea impactului negativ asupra factorilor de mediu pe care îl au poluanții industriali.

Recuperarea substanțelor valoroase din apele uzate are ca scop valorificarea acestora și reducerea substanțelor nocive evacuate.

În acest scop valorificarea conduce la creșterea indicatorului de mediu numit eficiența materialelor, deoarece transformă aceste materiale care, în prezent sunt deșeuri în subproduse reciclabile, în fluxul propriu sau utilizabile în alte sectoare industriale.

Valorificarea țunderului și șlamului de țunder, indiferent că provin din industria siderurgică sau din alte ramuri industriale, mai ales a celor uleioase, ridică anumite probleme tehnologice și de exploatare a instalațiilor, motiv pentru care există cantități apreciabile depozitate.

Soluția de valorificare a unui produs reciclabil, în speță țunder și șlam de țunder, provenite ca deșeuri de la epurarea apelor uzate, este procesarea acestora sub forma de brichete – pelete – aglomerat. Această modalitate permite utilizarea eficientă a apelor reziduale și deșeurilor rezultate în urma unui flux tehnologic.

## 1.3. Obiectivul general al tezei de doctorat

Teza de doctorat se înscrie în domeniul ingineria materialelor și este poziționată în special în cadrul dezvoltării durabile, în contextul reciclării și reutilizării subproduselor valoroase (șlamuri).

În prezent, tratarea și eliminarea subproduselor (șlamurilor) provenite de la epurarea apelor industriale este o problemă costisitoare și sensibilă din punct de vedere ecologic. Este, de asemenea, o problemă în creștere în întreaga lume, deoarece cantitatea de șlamuri va continua să crească, iar odată cu acestea și standardele de calitate a mediului devin tot mai stricte.

**Obiectivul general** al cercetărilor experimentale, au avut scop stabilirea unei tehnologii de valorificare a acestor subproduse și deșeuri, provenite de la tratarea apelor uzate industriale.

În urma analizei stadiului actual al proceselor de recuperare și revalorificare a subproduselor și deșeurilor, a contextului științific și a delimitării domeniului de cercetare, am propus să abordăm următoarele aspecte:

- realizarea unei documentări bibliografice referitoare la gestionarea subproduselor și deșeurilor feroase pulverulente;
- determinări cantitative și calitative a deșeurilor utilizate la experimentările proprii;
- realizarea de experimentări în fază de laborator pentru identificarea soluțiilor de procesare a deșeurilor feroase rezultate de la epurarea apelor uzate din industrie
- stabilirea rețetelor optime de procesare a deșeurilor;
- dezvoltarea de corelații matematice între factorii care determină calitatea materiilor prime și calitatea produselor obținute;

- ❑ stabilirea domeniilor optime de variație a parametrilor tehnologici de procesare a deșeurilor;
- ❑ interpretarea și fundamentarea științifică a rezultatelor obținute;
- ❑ dezvoltarea unor strategii de implementare în practica industrială a rezultatelor obținute;
- ❑ extinderea rezultatelor și la deșeuri din alte sectoare tehnologice industriale.

În figura 1.1. se prezintă un model de intrări/ieșiri, în care a fost inclusă vizualizarea grafică a factorilor de influență (intrări) și corespunzător factorii de răspuns (ieșiri) a procesului de valorificare a subproduselor și deșeurilor rezultate de la epurarea apelor reziduale.

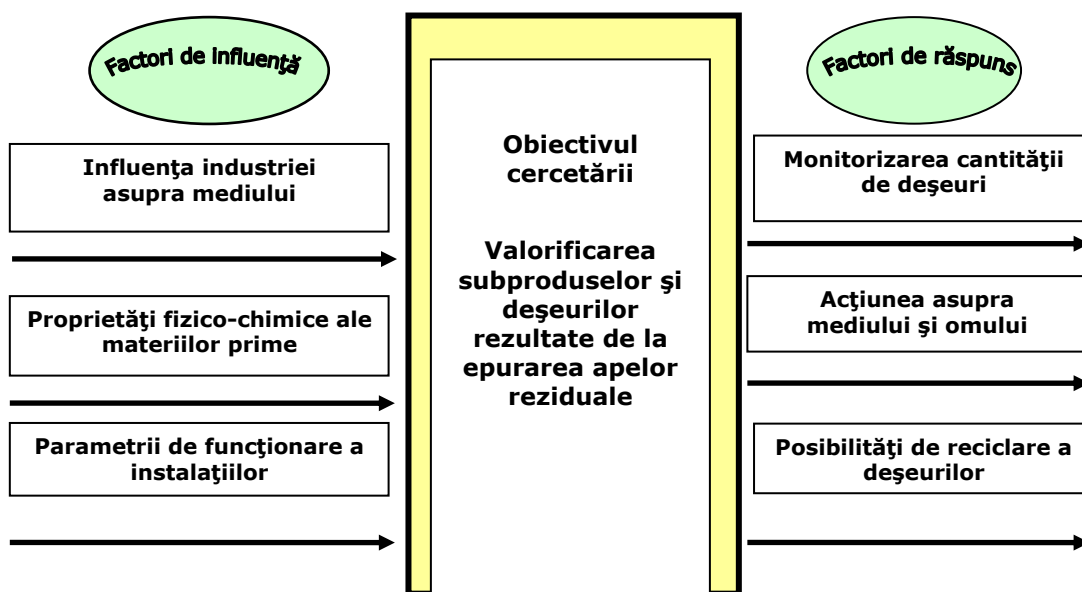


Fig.1.1. Modelul de intrări ieșiri al obiectului cercetării [1]

## 1.4. Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat este structurată pe trei părți și 7 capitole:

### Capitolul 1: Plan de desfășurare a experimentărilor și cercetărilor

În acest capitol se prezintă necesitatea și oportunitatea temei de cercetare, obiectivele cercetărilor realizate pe parcursul stagiului doctoral, precum și o scurtă sinteză a conținutului capitolelor tezei.

### Partea I. Analiza situației actuale privind poluarea apelor industriale cu deșeuri feroase pulverulente

**Capitolul 2:** În acest capitol fiind surprinse aspecte privind influența poluării apelor asupra sănătății oamenilor și asupra mediului, sinteza monitorizării apelor reziduale de pe diferite fluxuri. Sunt tratate: caracteristicile apelor reziduale și condițiile de deversare.

**Capitolul trei** prezintă sub o formă convergentă caracteristicile calitative a subproduselor și a deșeurilor rezultate de la epurarea apelor industriale, precum și tehnologiile de procesare existente a acestora.

#### **Partea a II-a**

**Cercetări și experimentări proprii de reciclare a șlamurilor rezultate de la epurarea apelor industriale. Capitolul 4** include în prezentare cadrul experimental (materie primă, aparatura utilizată în experimentări) și determinările caracteristicilor calitative ale deșeurilor proprii utilizate în experimentări.

Experimentările în fază de laborator privind procesarea subproduselor și deșeurilor pulverulente și mărunte prezentate în **Capitolul 5** includ:

- stabilirea unor parametri și corelații între caracteristicile calitative ale produsului finit în funcție de parametri independenți definiți prin componența rețetelor și compoziția chimică a acestora, precum și analiza tehnologică a rezultatelor obținute;
- elaborarea tehnologiei de brichetare a șlamurilor provenite de la acoperiri anticorozive;
- experimentări privind obținerea unui aglomerat, stabilirea rețetelor pentru aglomerat și determinările caracteristicilor calitative ale aglomeratului;
- procesarea aglomeratului în cuptorul Tamman și obținerea fontei.

În **Capitolul 6** sunt prezentate metodele de analiză și aparatura utilizată în determinările caracteristicilor calitative atât a subproduselor cât și a produsului finit (brichete, aglomerate) efectuate în cadrul Universității Tehnologice Lulea (Suedia).

#### **PARTEA A III-A**

**Concluzii finale recapitulative și evidențierea contribuțiilor personale pentru rezolvarea temei de doctorat.**

Concluziile generale desprinse din elaborarea tezei, contribuțiile proprii și direcțiile de dezvoltare a cercetărilor sunt prezentate în **Capitolul 7**.

### **1.5. Concluzii**

Recuperarea substanțelor valoroase din apele uzate au ca scop valorificarea acestora și reducerea substanțelor nocive evacuate în timpul proceselor industriale.

Procedeele propuse, respectiv tehnologiile de procesare (brichetare-peletizare-aglomerare) prezintă avantajul flexibilității, ce oferă posibilitatea alegerii unor rețete care pot conține unul sau mai multe deșeuri pulverulente, funcție atât de compoziția chimică impusă de locul reciclării produsului obținut (de destinația tehnologică a produsului obținut), cât și funcție de cantitatea de deșeu existentă respectiv generată într-o anumită perioadă de uzinele siderurgice.

Procesarea acestor tipuri de deșeuri, în vederea obținerii unui produs corespunzător de a fi reciclat în diverse etape de flux tehnologic, are la bază ideea unor costuri cât mai scăzute ale operațiilor de tratare sau cel puțin egale cu cheltuielile de depozitare controlată.



**PARTEA I-a**

**ANALIZA SITUAȚIEI ACTUALE PRIVIND  
POLUAREA APELOR INDUSTRIALE CU DEȘEURI  
FEROASE PULVERULENTE**

**CAPITOLUL 2**

**CONSIDERAȚII PRIVIND MONITORIZAREA  
APELOR REZIDUALE**

Monitorizarea poluanților constituie o parte necesară a oricărui sistem de management de mediu, constituind baza unui proces decizional desfășurat în deplină cunoștință de cauză și a elaborării strategiilor de management de mediu.

Obiectivele sistemelor de monitorizare includ de asemenea aspecte legate de optimizarea procesului, verificarea și conformare cu prevederile legislative, cum ar fi limitele admisibile de emisii. Un rol major va fi adesea punerea în balanța a riscurilor și a potențialelor beneficii pentru sănătate, calitate versus cantitate, investiție în calitatea apei potabile versus epurarea apelor uzate [2].

Planurile de monitorizare sunt concepute și implementate în vederea colectării de date privind calitatea apei, precum și descărcarea de poluanți semnificativi din surse importante [3, 4, 5].

Protecția resurselor de apă de suprafață și subterane și a ecosistemelor acvatice, are ca obiectiv ameliorarea și menținerea calității naturale a acestora în scopul evitării unor efecte negative asupra mediului și a sănătății umane [6].

### **2.1. Transportul apelor reziduale**

Apele reziduale sunt transportate de la origine (de la sursa de poluare), până la uzinele de tratare prin sisteme de conducte care sunt de obicei clasificate în funcție de tipul apei care curge prin ele. Dacă sistemele de conductă transportă atât apa de ploaie cât și reziduală se numesc sisteme combinate, și deservește de obicei zonele mai vechi ale orașelor. Odată cu dezvoltarea orașelor, apa de ploaie (meteorică) a fost separată de cea provenită din utilizarea casnică și industrială, fiind transportată prin conducte separate. Această combinație este avantajoasă deoarece nu mai este transportat un volum mare de apă de ploaie către uzinele de tratare.

### **2.2. Originile și impurificatorii apelor reziduale**

Industria siderurgică este considerată una dintre ramurile industriale mari utilizatoare de apă, în special datorită temperaturilor ridicate din procesele de

fabricație. De la cocserie și aglomerare, furnale și oțelării, până la laminoare în toate secțiile se folosesc cantități importante de apă.

Cunoașterea procesului tehnologic industrial, în măsură în care aceasta conduce la stabilirea originii și a caracteristicilor calitative ale apelor uzate, reprezintă una din condițiile de bază pentru o proiectare judicioasă a stațiilor de epurare industrială și mai târziu, a exploatării acestora. Apa este utilizată pentru răcirea agregatelor tehnologice și a produselor, pentru evacuarea deșeurilor solide și a subproduselor din anumite faze de fabricație și pentru epurarea gazelor emise în diferite procese de producție [1-6].

Eforturile de a reduce cerința de apă și poluarea receptorului au condus la atingerea unor grade de recirculare ridicate a afluenților. Avantajele obținute în asemenea situații sunt următoarele: economie de apă, economie de materii prime, reducerea impurificărilor deci o eficiență sporită a instalațiilor de hidroenergetică uzinală [7, 8, 9].

În situația în care apa intră în contact direct cu diferite produse de proces, impurificările sunt atât fizice cât și chimice. În această categorie de o importanță deosebită sunt apele excedentare provenite din umiditatea materialelor din șarjă de la cocserii, furnale și oțelării, precum și ape de constituție a cărbunilor și a unor minereuri [10, 11].

Principalele surse de impurificare a apei într-un combinat siderurgic integrat sunt prezentate în paragrafele care urmează.

### 2.2.1. Cocsificarea

Apele se folosesc la răciri în schimbătoarele de căldură, la răcirea și epurarea gazelor precum și la stingerea cocsului, instalații de distilare a gudronului, răcire indirectă a utilajelor, scurgeri accidentale [8, 9].

Materiale secundare generate în acest proces sunt șlam de cocserie de la stingerea umedă a cocsului, gudron de la instalația de sulfat de amoniu, fuse de la decantoarele mecanizate de gudron, moloz rezultat de la reparațiile bateriilor de cocsificare.

De menționat faptul că în unitățile siderurgice cu flux integrat (cocserie, aglomerator, furnale, oțelării și laminoare), cocseria reprezintă principala sursă de poluare cu substanțe chimice a aerului, apei și solului în zona acesteia.

Poluarea cu compuși ai sulfurii este cauzată în cea mai mare parte datorită netanșetății cerelor de cocsificare. De asemenea nu trebuie neglijate nici scăpările de gaze și ape de la epurarea gazului de cocs și de la distilarea gudronului.

Prezența unor substanțe chimice în mediul de lucru de la distilăria de gudroane toxice organismului uman, determină un program de lucru limitat la 6 ore/zi. Majoritatea substanțelor poluante de la cocserie au efecte cancerigene asupra populației. În cazul defecării cocseriilor pentru ecologizarea solului sunt alocate cheltuieli mari (decopertarea solului până la o adâncime de 800 mm și neturalizarea iazurilor de decantare).

Impurificatorii evacuați sunt amoniac, fenoli, cianuri, suspensii, produse petroliere, etc, după cum se poate observa în figura 2.1.

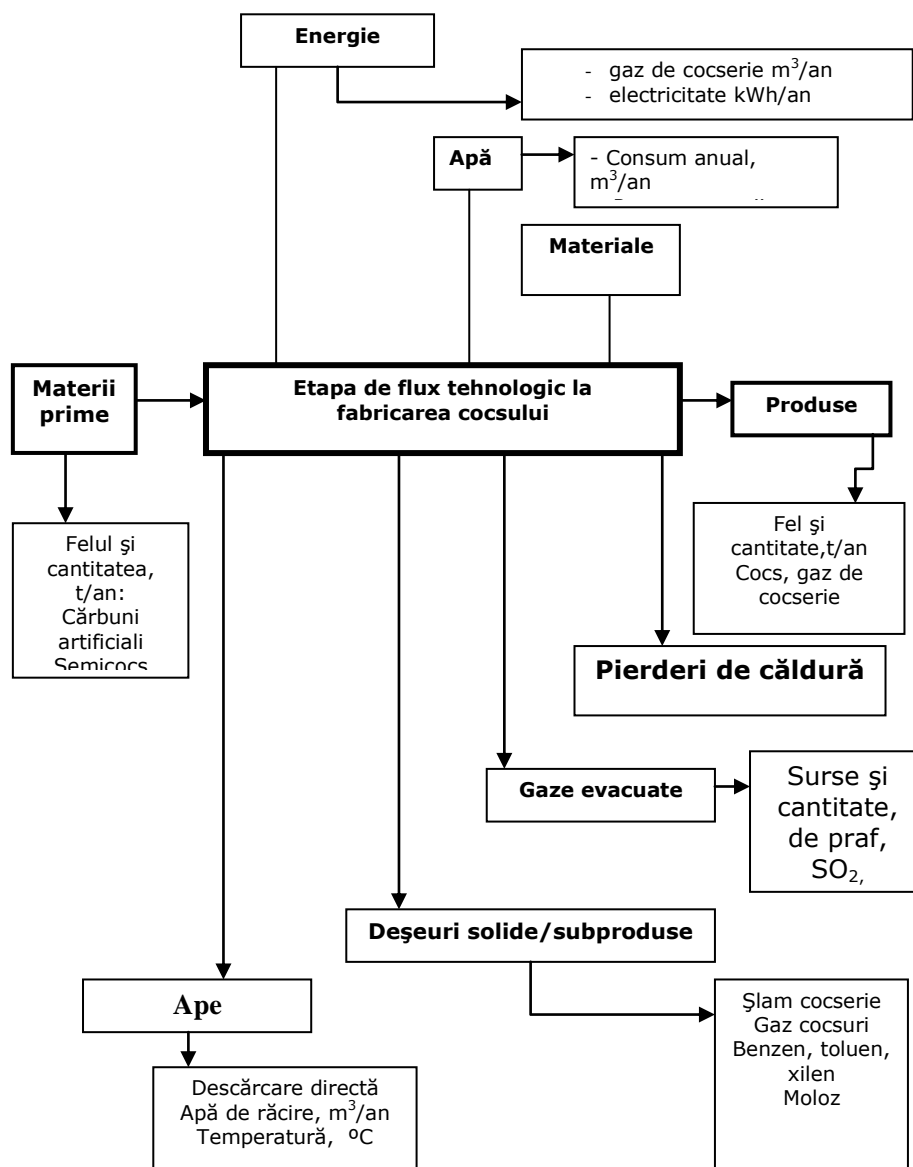


Fig.2.1. Fluxul de materiale la fabricarea cocsului

### 2.2.2. Secția Aglomerare

Apele sunt utilizate pentru răcirea lagărelor, morilor de cocs și calcar, răcirea arzătoarelor, cuptoarelor de aprindere, răcitoarelor de ulei, pentru desprăfuirea gazelor de ardere când s-a adoptat metoda umedă. Impurificatorii evacuați sunt căldură, suspensii, cianuri, fenoli, produse petroliere, etc., după cum se arată în figura 2.2.

Materiale secundare generate în acest proces sunt praf de aglomerare generat în timpul procesării și manipulării aglomeratului, șlam (nămol) de aglomerare rezultat de la epurarea umedă a gazelor captate de la aglomerare [9].

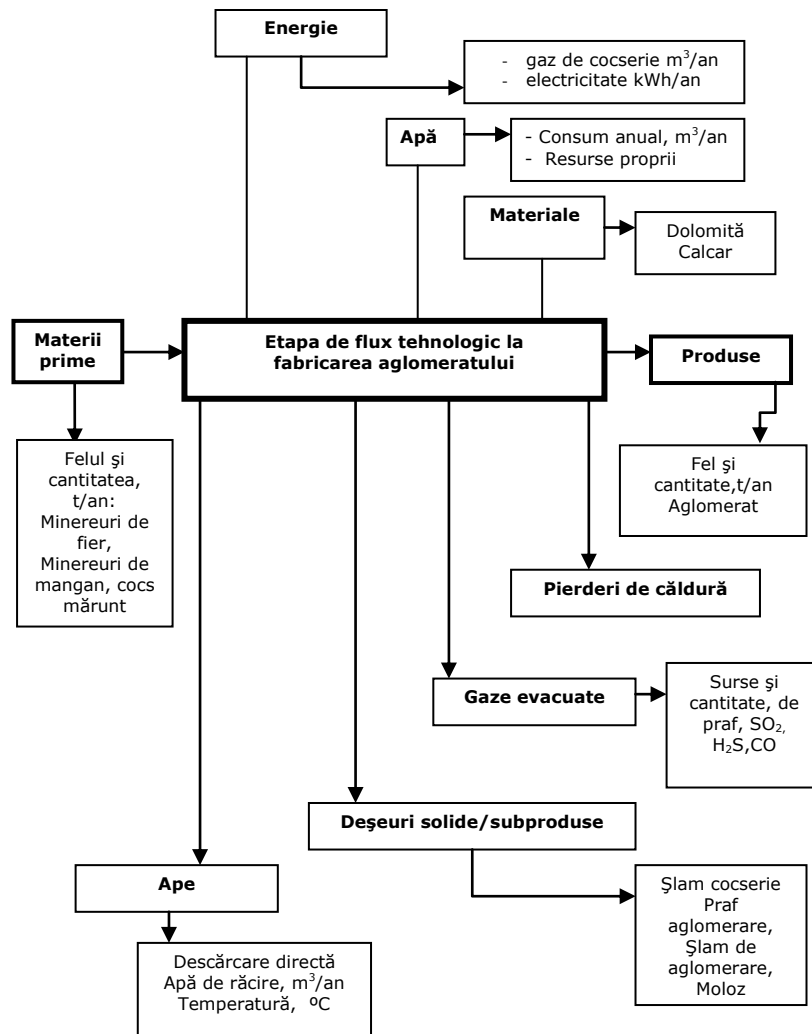


Fig.2.2. Fluxul de materiale la fabricarea aglomeratului

### 2.2.3. Elaborare fontă

În procesele de elaborarea fontei, apele se utilizează pentru răcirea furnalului, spălarea gazelor, turnarea fontei pe bandă, granularea zgurii, suflante de aer. Impurificatorii evacuați sunt următorii: căldură, suspensii, fenoli, compuși de sulf, săruri de Ca și Mg (carbonați, cloruri, sulfati, etc.), cianuri, metale grele (Pb, Cr, Cu, Zn, Ni).

Materiale secundare generate în acest proces sunt praf și șlam de furnal, captat și colectat în instalațiile de epurare și filtrarea gazelor evacuate în timpul procesului de elaborare a fontei, zgura de furnal, moloz de la reparațiile capitale și curente ale căptușelii refractare a furnalului și oalelor de fontă [9]. În acest context în figura 2.3. se prezintă fluxul de materiale de la elaborarea fontei [6-12].

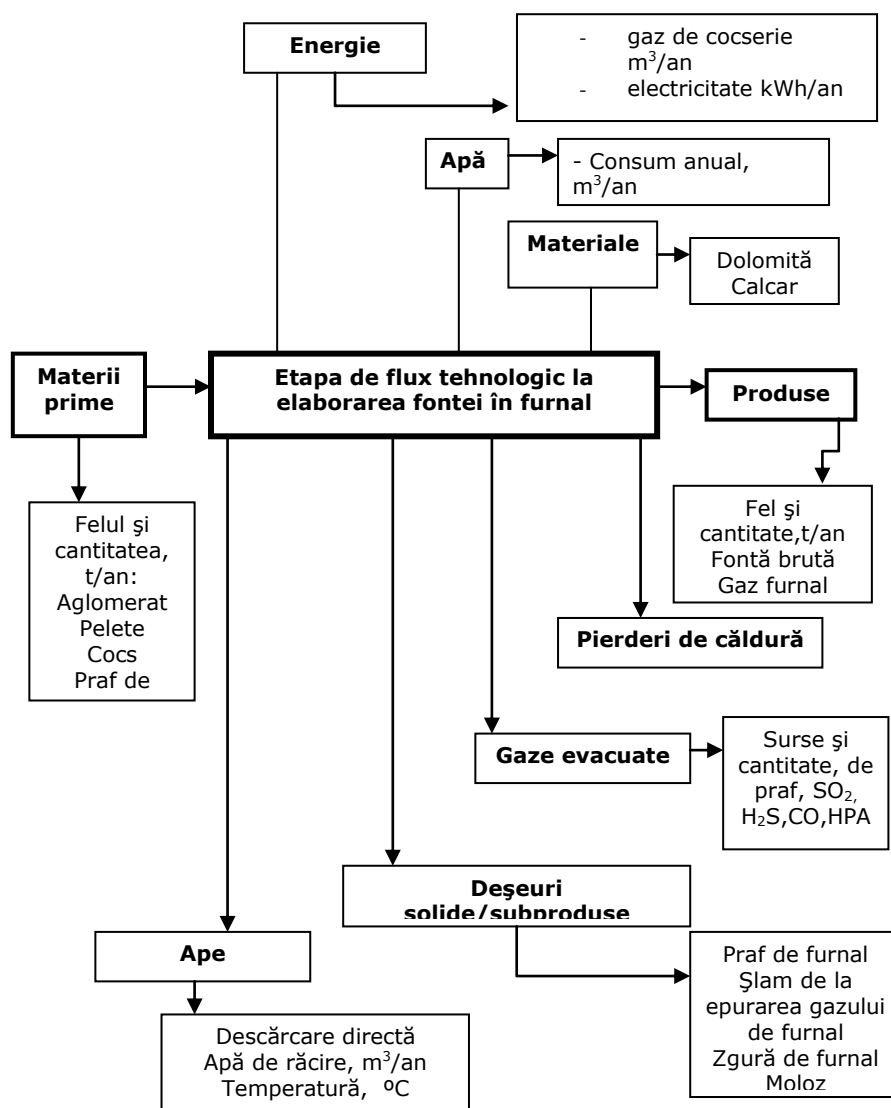


Fig.2.3. Fluxul de materiale la elaborarea fontei în furnal

#### 2.2.4. Elaborare oțel

În procesele de elaborare a oțelului apele se utilizează pentru răcirea

componentelor metalice a cuptoarelor, spălarea (epurarea) gazelor, răcirea directă sau indirectă a mașinilor de turnare continuă, răcirea semifabricatelor, curățarea lingotierelor, răcirea agregatelor la fabricile de var și dolomită. Impurificatorii evacuați sunt formați din săruri metalice (carbonați, cloruri, sulfati, etc.), uleiuri, oxizi metalice (țunder) [9].

### 2.2.4.1. Elaborarea oțelului în convertizoarele cu oxigen

În figura 2.4 se prezintă bilanțul de materiale caracteristic procesului de elaborare a oțelului în convertizorul cu oxigen [8].

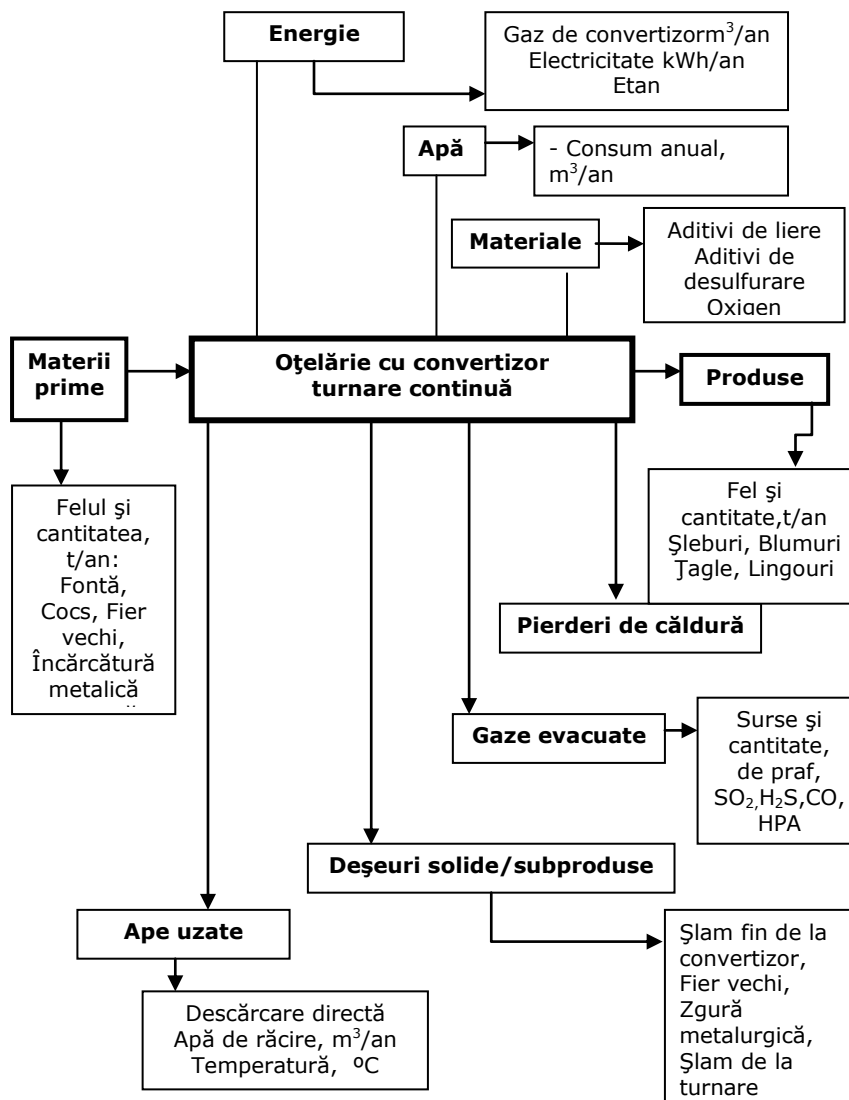


Fig.2.4. Fluxul de materiale la elaborarea a oțelului în oțelării cu convertizoare

### 2.2.4.2. Elaborarea oțelului în cuptoarele electrice cu arc

În figura 2.5 se prezintă bilanțul de materiale caracteristic procesului de elaborare a oțelului în cuptoarele electrice cu arc.

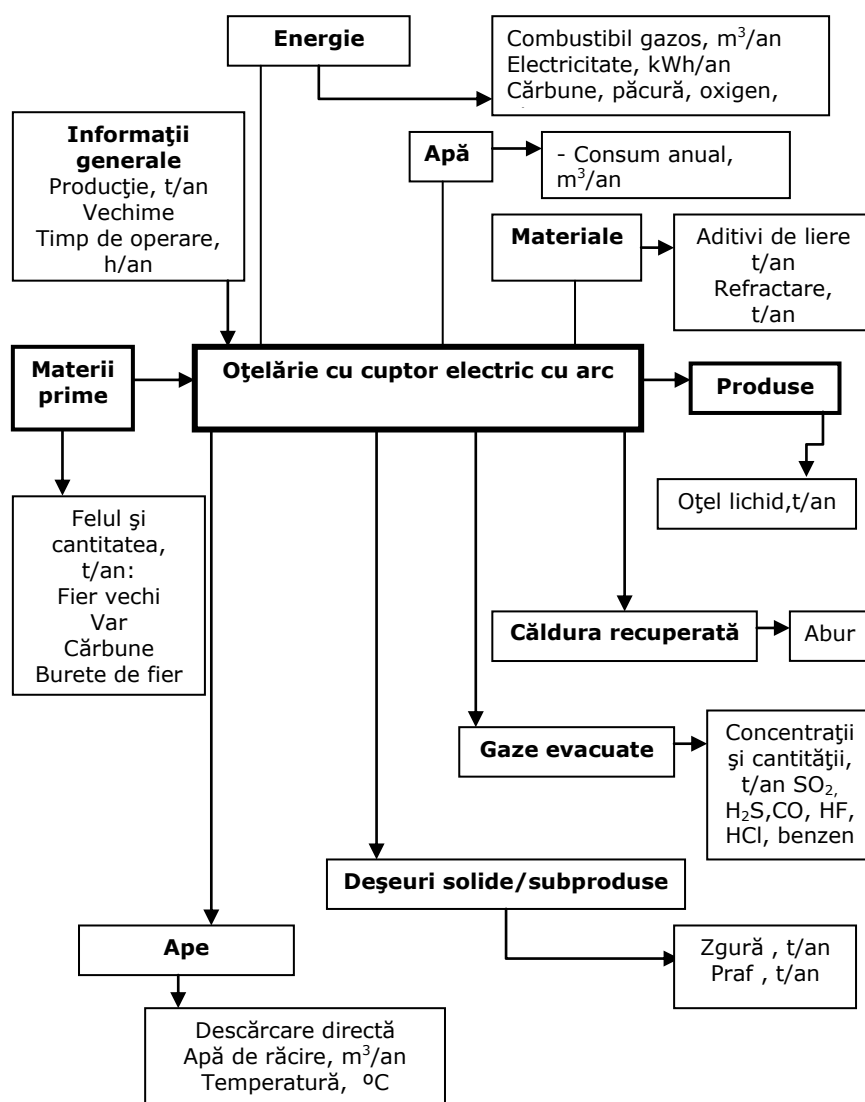


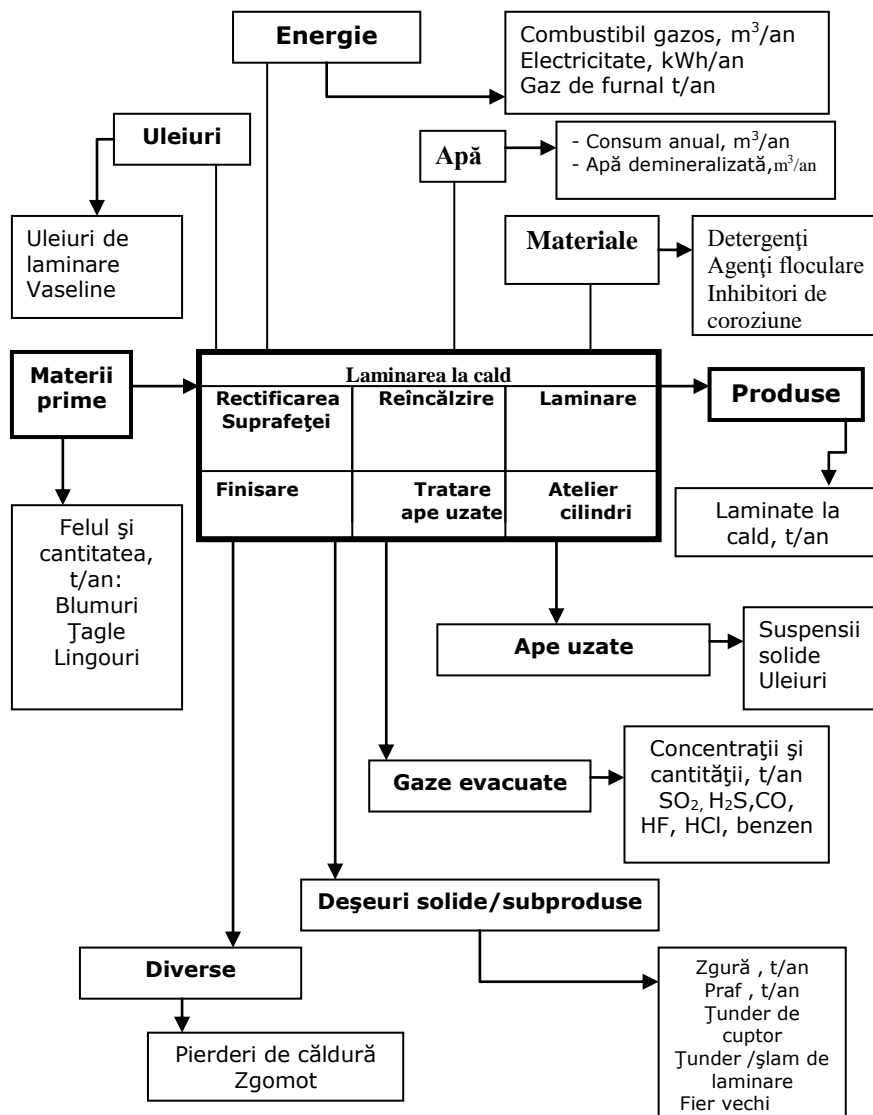
Fig.2.5. Fluxul de materiale la elaborarea a oțelului în oțelării cu cuptoare electrice cu arc

### 2.2.5. Laminarea

În sectorul prelucrării metalelor feroase partea de formare la cald și rece include diferite metode de fabricație, cum ar fi laminarea la cald, laminarea la rece, extrudarea, tragerea și trefilarea metalului.

### 2.2.5.1. Laminarea la cald

În procesul de laminare la cald și în procesele legate de acest proces, apa este folosită pentru răcire și ca fluid tehnologic. Astfel se produce o mare varietate de produse semi-finite și finite pe diverse linii de fabricație după cum se prezintă în figura 2.6



**Fig.2.6. Bilanțul calitativ al intrărilor și ieșirilor specifice procesului de laminare la cald**

Cuptoarele de pre-încălzire, camerele de control și sistemele energetice, instrumentele de control al procesului sunt răcite de obicei indirect. Oțelul, cilindrii



de laminare, fierăstraiele, capetele tăiate, tamburii și mesele de răcire sunt răcite direct, apa este folosită de asemeni pentru ruperea, îndepărtarea și transportul zguri [7-9]. Ori de câte ori apa este în contact cu materialul de laminat și echipamentul de laminare, ea va fi contaminată cu deșeuri metalice și ulei.

Impurificatorii evacuați în timpul procesului de laminare la cald sunt următorii:

- deșeurile și sub-produsele metalice, cum ar fi rebuturile, șutajele de la capete, etc. sunt eliminate din laminare mai degrabă curate și sunt ușor de reintrodus în procesul metalurgic, mai ales dacă se colectează după gradul de aliere (nealiat, aliat – aliat cu Cr; cu Cr și Mo; cu Cr, Ni și Mo; Cr și Ni; cu Cr, Mo, W și V etc)
- zgura fără ulei și cu conținut redus de ulei (< 1 %) este reintrodusă direct în circuitul metalurgic, de obicei prin intermediul instalației de aglomerare (sinterizare). Nămolurile de fier uleioase cu până la 80% conținut oxizi de fier, cum ar fi zgura de laminare uleioasă și nămolul de rectificare, obținute din tratarea apei, trebuie condiționate înainte de reciclare. Zgura are de asemenea utilizări externe, de exemplu în instalațiile de ciment, sau este furnizată unei companii externe pentru tratare (de obicei tratament termic pentru arderea uleiului). Instalațiile de tratare termică pot scoate un produs cu 60 – 70 % fier, dacă instalația este aprovizionată cu zgură uleioasă cu aprox.4,5% ulei, nu este necesar un aport de energie suplimentară.
- prafurile de oxizi din instalațiile de curățare a aerului, cum ar fi sacii de filtrare de la standurile de laminar, sunt reciclabile în producția de oțel (de ex. la fabrica de aglomerare, peletizare, brichetare etc.) fără riscuri.
- uleiurile și lubrifianți, separate și colectate în diverse stadii, sunt surse de energie care pot fi utilizate ca și combustibili secundari, de exemplu prin injectarea în flacăra cuptorului sau în fabricarea cocsului. Deshidratarea poate fi o precondiție. Alternativ aceste materiale pot fi utilizate în cuptoarele de cocs, pentru a mări densitatea de cărbune înainte de carbonificare.
- emulsia uzată din atelierul de laminare sau alți consumatori, poate fi separată în următoarele componente ulei și apă. Uleiul separat poate fi utilizat la ardere sau reciclat extern.

### 2.2.5.2. Circuitul și gospodărirea apei în laminarea la rece

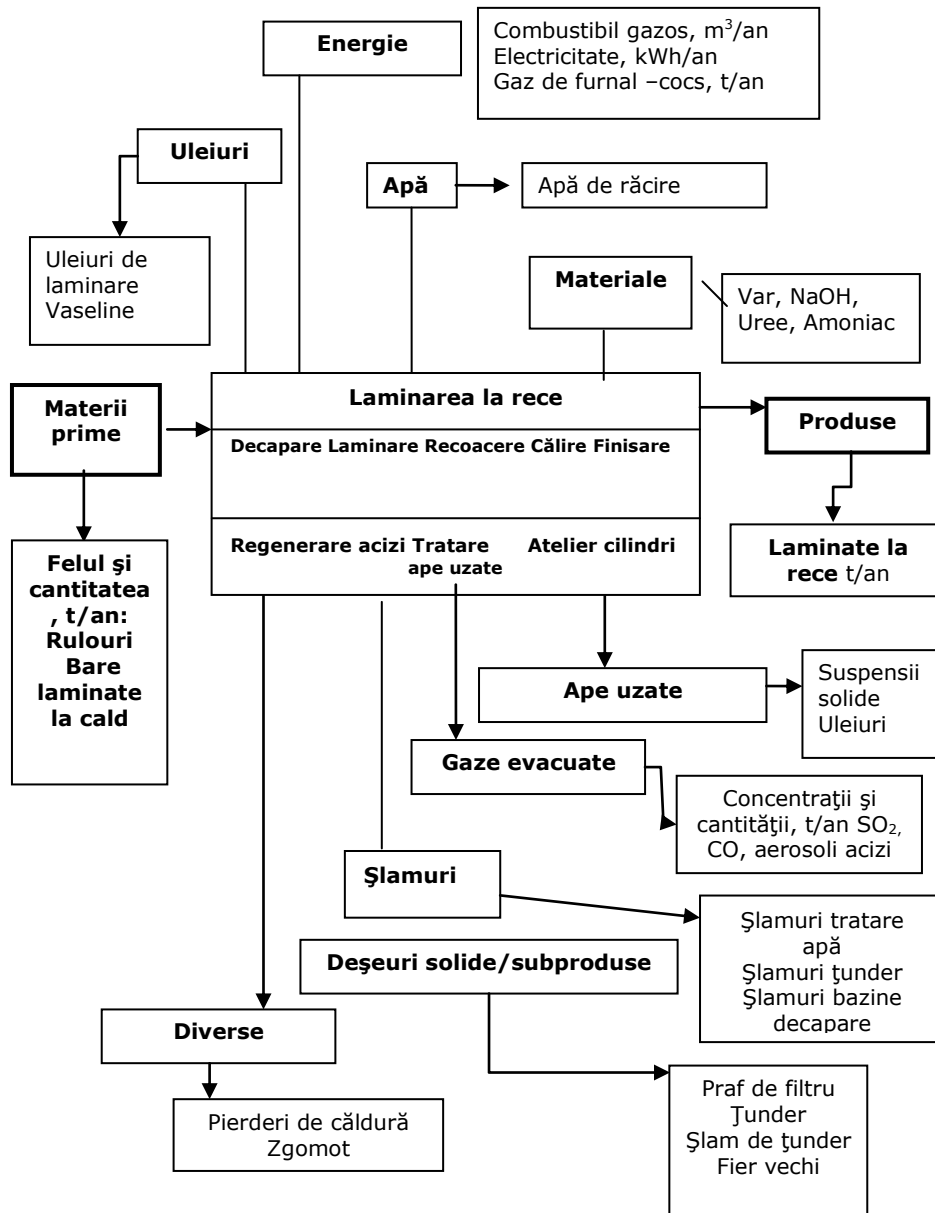
În laminoarele la rece, apa de răcire este necesară pentru a disipa căldura excesivă din procesul de laminare (energia de laminare) și din cuptoarele de recoacere (energie de încălzire). Energia de laminare este în principal transmisă apei de răcire prin emulsie și/sau radiatorul de emulsie și parțial prin lubrifianțul și radiatorul hidraulic. Apa este folosită în laminarea la rece pentru a curăța suprafața materialului de laminat, prepararea băilor de decapare și degresare, clătire și răcire.

Decaparea și procesele ce decurg din ea (limpezire, operații de curățare a gazului, regenerarea acidului) cauzează fluxuri de deșeuri de apă acidă. Etapele în care degresarea face parte din proces, apar și reziduuri apoase alcaline. Pentru răcire și lubrifiere se utilizează emulsii apă/ulei în sectoarele de laminare [8, 9].

Impurificatorii evacuați în acest proces sunt:

- nămolurile uleioase pot fi folosite în cuptoarele cu flacără;
- nămolurile de regenerare a acidului pot fi reciclate în instalațiile de oțel sau date unor firme externe de reciclare pentru producerea de oxizi de fier.

În figura 2.7. se prezintă diagrama fluxului tehnologic de la laminarea la rece.



**Fig.2.7. Diagrama fluxului tehnologic de laminare la rece**

- sulfatul heptahidrat de fier din instalațiile de regenerare a acidului poate fi folosit pentru producția de săruri complexe de fier-cian, ca agenți de aglomerare în instalațiile de tratare a apei, pentru producția de masă de absorbție de gaz, ca

agent de ameliorare chimică, pentru producerea de pigmenți de oxid de fier și pentru producerea de acid;

- oxidul de fier din regenerarea acidului clorhidric poate fi utilizat în mai multe industrii ca materie primă de înaltă calitate, cum ar fi pentru producerea de materiale feromagnetice, materie primă pentru producerea de pudră de fier, sau materie primă pentru producerea de material de construcție, pigmenți, sticlă și ceramică;

- nămolurile din recuperarea uleiului sunt utilizate extern, prin incinerare sau recuperarea uleiului în instalații special destinate;

- deșeurile uleioase (ulei, emulsie, unsoari) care rezultă sunt folosite intern sau extern prin incinerare.

### 2.2.6. Tratamente termice și acoperiri anticorozive

Procesul de acoperire anticorozivă are un impact negativ asupra mediului înconjurător de la emisiile solide și lichide la emisiile atmosferice. Trebuie avut în vedere și efectul pozitiv, acela de creștere a rezistenței la coroziune a pieselor.

În scopul asigurării unor depuneri metalice de bună calitate este necesar ca operațiile tehnologice componente ale fluxului tehnologic adoptat să fie efectuate în condițiile respectării compozițiilor băilor și a parametrilor de lucru prescriși.

Secretul obținerii unei acoperiri de bună calitate constă în pregătirea suprafețelor metalice din oțel și fontă. Pregătirea suprafețelor cuprinde trei etape distincte: degresarea, decaparea și fluxarea. Degresarea are rolul de a îndepărta grăsimile, lubrefianții, uleiurile și alte impurități, care se realizează într-o soluție de degresare alcalină sau acidă, în final este clătit cu apă rece pentru operația de decapare.

Apa de proces conține toate substanțele chimice de proces (de agenții de degresare, acizi, baze, aditivi sau ioni de metal) și, prin urmare, trebuie să fie pre-tratate înainte de evacuare într-un sistem de apă reziduală. Metodele de tratare a apei reziduale include neutralizarea și precipitații. Aceste procese generează nămol umed, care este depozitat în cele mai multe cazuri sau incinerat.

Decaparea se realizează de obicei prin imersare în acid clorhidric la temperatura camerei sau în acid sulfuric la 50-60 °C. Scopul decapării este de a înlătura straturile de rugină, țunderul și așchiile de prelucrare de pe suprafața produselor.

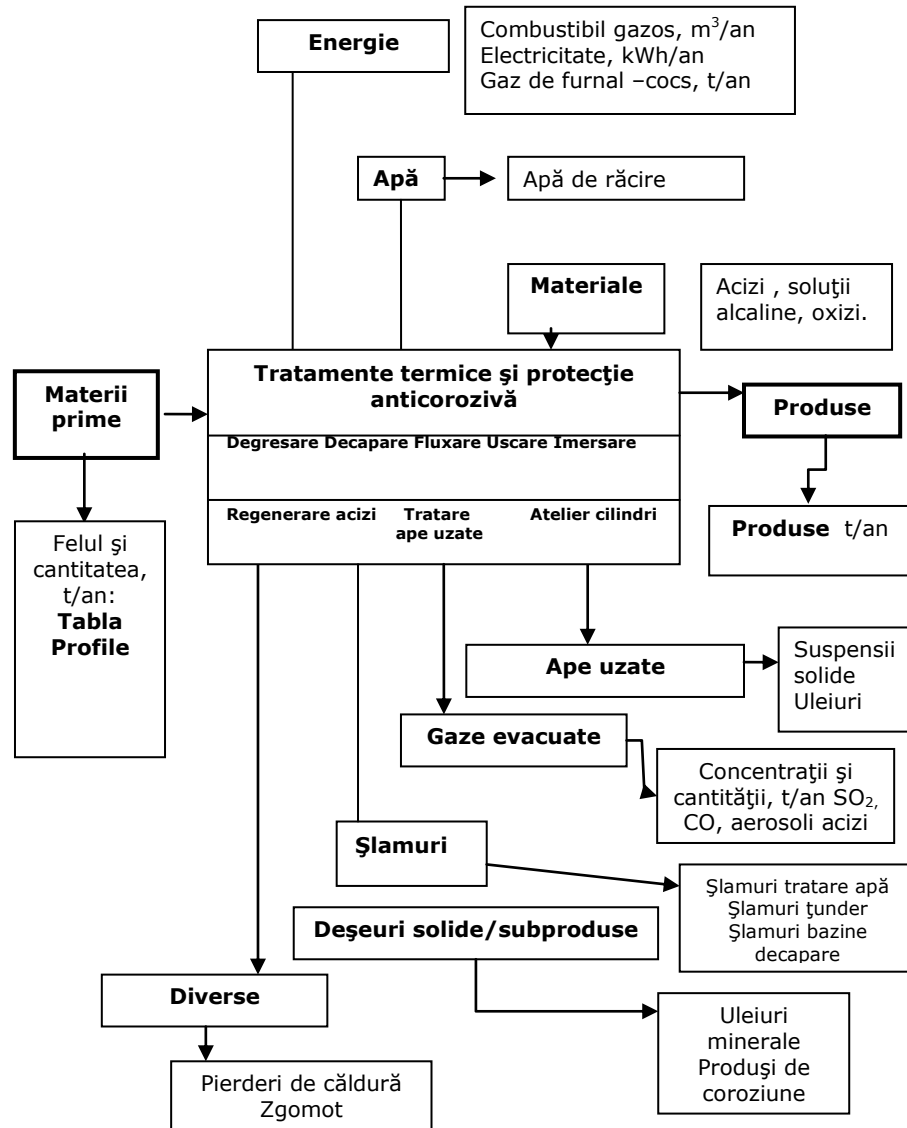
După operația de decapare urmează o a doua clătire cu apă, și apoi produsele sunt supuse unui procedeu de fluxare. Aceasta constă, în mod obișnuit, în imersarea într-o soluție de fluxare – care conține clorură de amoniu și clorură de zinc la o temperatură de cca. 65-80°C. După fluxare piesele sunt uscate.

Fluxul tehnologic al procesului de acoperiri anticorozive este prezentat schematic în figura 2.8.

## 2.3. Caracteristicile apelor uzate

Apele industriale uzate prezintă caracteristici care variază în raport cu ramura industrială și chiar în cadrul aceleiași industrii, în funcție de fazele procesului de producție, de felul materiei supuse prelucrării, de consumul de apă, etc. În unele ape industriale sunt prezenți acizi, coloranți, substanțe toxice (cianuri, arsen, săruri de metale grele) chiar și bacterii patogene [13, 14].

Compoziția apelor uzate se determină prin analize de laborator evidențiindu-se caracteristicile fizice, chimice, biologice și bacteriologice.



**Fig.2.8. Diagrama fluxului tehnologic la tratamente termice și protecție anticorozivă**

Analizele de laborator au drept scop:

- furnizarea de informații asupra gradului de murdărire a apelor uzate și a celor de suprafață, precum și condițiile în care acestea trebuie să fie tratate și folosite;
- stabilirea eficienței stațiilor de epurare și condițiile în care se produce autoepurarea;
- influența asupra sănătății umane.

Frecvența prelevării probelor arată că :

- șansa detectării deficiențelor crește dacă prelevarea probelor se face la diferite ore, iar ziua recoltării diferă de la o săptămână la alta;
- analiza simplă, efectuată frecvent este mai eficientă decât o probă complexă practică rar.

### 2.3.1. Caracteristicile fizice

#### Turbiditatea

Turbiditatea apelor uzate și a emisarilor indică conținutul de materii în suspensie a acestora [15]. Materiile în suspensie sedimentabile pot înfunda canalele, iar cele plutitoare ca: păcura, benzina, gazolina pot produce explozii. Turbiditatea se exprimă în grade, în scara silicei. Pentru apele uzate industriale turbiditatea poate varia între 400-500<sup>0</sup>SiO<sub>2</sub>.

#### Culoarea

Culoarea apelor uzate proaspete este gri deschis: apele uzate în care fermentarea materiilor organice a început au culoare gri închis. Apele uzate care au culori diferite de cele de mai sus indică patrunderea în rețea a unor cantități importante de ape uzate industriale, care pot da culori diferite apei, în conformitate cu proveniența și natura impurificărilor (de exemplu ape de culoare galbenă conțin clor, apele verzi conțin săruri acide ale fierului, apele albastre se datorează sărurilor de calciu și magneziu sau a sulfului, etc)[7, 13].

#### Mirosul

Mirosul apelor uzate proaspete este aproape insensibil. Mirosul de hidrogen sulfurat sau alte mirosuri (miros de putregai) indică o apă uzată în care materia organică a intrat în descompunere, sau existența unor substanțe chimice aduse de apele uzate industriale.

#### Temperatura

Temperatura – caracteristică reprezentând regimul energetic, influențează cele mai multe reacții chimice și biologice care, se produc în apele uzate și procesul de sedimentare a materiilor în suspensie. Temperatura apelor uzate este de obicei mai ridicată decât cea a apelor de alimentare cu 2-3<sup>0</sup>C (uneori mai mult). Este indicat să se măsoare periodic temperatura apelor uzate, preferabil chiar permanent. Operarea la temperaturi scăzute și foarte scăzute (iarna) conduce la viteze scăzute de reacție, atât ale sistemelor de tratare biologică, cât și ale celor de tratare chimică. Vâscozitatea marită a apelor uzate, la temperaturi scăzute, face separarea solidă mai dificilă[13].

### 2.3.2. Caracteristici chimice

Printre indicatorii chimici care dau informații referitoare la poluarea produsă de către apele uzate industriale, amintim: pH-ul, reziduul fix, azotul amoniacal, amoniacul, nitritii, nitrații, fosforul, consumul chimic de oxigen (CCO), consumul biochimic de oxigen la 5 zile (CBO<sub>5</sub>), grăsimile, proteinele, etc.

#### pH-ul

- pH-ul este un indicator desfășurării epurării; de el depinde activitatea microorganismelor, precipitarea chimică.

- pH-ul apelor uzate poate fi acid sau alcalin și constituie o cauză a perturbării echilibrului biologic al bazinului receptor, împiedicând desfășurarea normală a procesului de autopurificare.

Analiza pH-ului determină aciditatea probelor de apă. Materia organică din apele reziduale folosite în mediul casnic conține aproximativ 50% carbohidrați, 40% proteine, 10% grăsimi, iar pH-ul variază între 6,5 și 8,0.

#### **Consumul biochimic de Oxigen**

Consumul biochimic de oxigen (**CBO<sub>5</sub>**) al apelor uzate sau al emisarului rezează cantitatea de oxigen consumată pentru descompunerea biochimică în condiții aerobe a materiilor solide total organice la temperatura și timpul respectiv de 5 zile.

Consumul biochimic de oxigen exprimă gradul de impurificare a apei uzate sau de suprafață; cu cât valoarea acestuia e mai mare cu atât apa este mai murdară. Concentrațiile CBO<sub>5</sub> variază între 150-400 mgO/ dm<sup>3</sup>.

#### **Oxigenul dizolvat**

Oxigenul dizolvat se găsește în cantități mici în apele uzate (1-2 mg/dm<sup>3</sup>) însă numai când sunt proaspete și după epurarea biologică. Apele de suprafață conțin cantități mai mari sau mai mici oxigen în funcție de gradul de poluare [17]. Cantitățile de oxigen la saturare, la diferite temperaturi, sunt variabile de la 14.23 mg/dm<sup>3</sup> la 0°C la 7.63 mg/dm<sup>3</sup> la 30°C.

#### **Azotul total**

Azotul total este alcătuit din amoniac liber, azot organic, nitriți și nitrați. Azotul organic și amoniacul liber sunt luați ca indicatori ai substanțelor organice azotoase prezente în apa uzată, iar amoniacul albuminoidal drept indicator al azotului organic care se poate descompune. Amoniacul liber este rezultatul descompunerii bacteriene a substanțelor organice.

Cantitățile de amoniac liber mai mari de 0,2 mg/dm<sup>3</sup> indică existența unei impurificări a apei uzate analizate.

Apele uzate proaspete au un conținut ridicat de azot organic și scăzut de amoniac proaspăt; din contră, apele mai puțin proaspete au conținut mare de amoniac și scăzut în azot organic. Nitriții și nitrații sunt prezenți în concentrații mai mici în apa uzată proaspătă. Nitriții apar în cursul ciclului normal de descompunere a substanțelor organice, în mod obișnuit la sfârșitul verii și toamna [12, 13].

Nitrații reprezintă cea mai stabilă formă a materiilor organice azotoase și în general prezența lor indică o apă stabilă din punct de vedere al transformării.

#### **Grăsimile și uleiurile**

Grăsimile și uleiurile vegetale sau minerale, în cantități mari formează o peliculă pe suprafața apei, care împiedică aerarea, produc colmatarea filtrelor, inhibă procesele anaerobe din bazinele de fermentare.

#### **Gazele**

Gazele des întâlnite la epurarea apelor sunt hidrogenul sulfurat, dioxidul de carbon și metanul.

Hidrogenul sulfurat indică o apă uzată ținută un timp mai îndelungat în condiții anaerobe. Ameliorarea poate fi făcută prin reținerea hidrogenului sulfurat și a sulfurilor solubile (STAS 4706-88). Ape de suprafață- categorii și condiții tehnice

de calitate admite în apă, numai pentru apele de categoria a III-a, o concentrație maximă de 0,1 mg/l [16, 17].

### 2.3.3. Caracteristici biologice

În apele uzate se întâlnesc diferite organisme, în majoritatea cazurilor de dimensiuni foarte mici. Cele mai mici sunt: virușii și phagii urmate de bacterii. Organismele mai mari sunt ciupercile, algele, protozoarele, rotiferii, larvele de insecte, viermii, melcii.

Pentru a aprecia gradul de poluare a unei ape cu ajutorul indicatorilor biologici se utilizează sistemul saprobiilor. Cunoașterea speciilor din sistemul saprobiilor conduce la stabilirea gradului de impurificare a emisarului, diverse calități ale apei corespunzând diferitelor tipuri de organisme și la cunoașterea procesului de autoepurare.

Analiza biologică (STAS 639-1990) constă în determinarea componentei biocenozelor acvatice și constituie o metodă indirectă de determinare a gradului de poluare a apelor, deoarece analiza nu se efectuează direct asupra apei ci asupra organismelor care o populează.

### 2.3.4. Caracteristici bacteriologice(microbiologice)

Din secolul al XIX-lea, bacteriile au fost folosite ca indicatori de calitate a apei. Deși există rapoarte cu privire la insuficiența de bacterii ca indicatori microbiologici de calitate a apei, a fost recunoscut faptul că acestea sunt indicatori ai unui grup larg de bacterii. Cu toate acestea, bacteriile doar oferă informații limitate cu privire la calitatea apei microbiologică în care acestea nu reflectă prezența de viruși enterice sau protozoarelor.

Analizele bacteriologice, care de obicei se fac în paralel cu cele chimice, au drept scop să determine concentrația diferitelor tipuri de bacterii în apă, în baza acestora putându-se aprecia gradul de impurificare a apei și pericolul de infectare [17]. Cei mai importanți indicatori se referă la:

- numărul total de bacterii care se dezvoltă la 37°C (bacteriile patogene se afla la originea declanșării bolilor hidrice);
- numărul de bacterii coliforme;
- numărul total de germeni: cu ajutorul lor se trage concluzii asupra poluării apei sau gradului de dezinfectie realizat;
- bacilul coli (*Escheria coli*): este un indicator excepțional al eficienței procesului de dezinfectie a apei; rezultatele analizelor se exprimă prin *coli-test* (numărul de bacili coli într-un litru de apă) sau prin *titrul-coli* (reprezintă volumul cel mai mic de apă, ml sau cm<sup>3</sup>). Prezența sau absența unor microorganisme poate indica evoluția epurării biologice din stația de epurare sau al autoepurării din cursurile de apă. Absența bacteriilor dintr-o apă poate indica prezența unor substanțe toxice [18].

### 2.3.5. Caracteristicile radioactive

Caracterizarea surselor de apă se face atât din punct de vedere al radioactivității globale cât și al conținutului de radionuclizi.

Concentrațiile maxime admise pentru radioactivitate corespund dozei maxime de radieră de 5 mrem/an la un consum zilnic de 2l de apă.

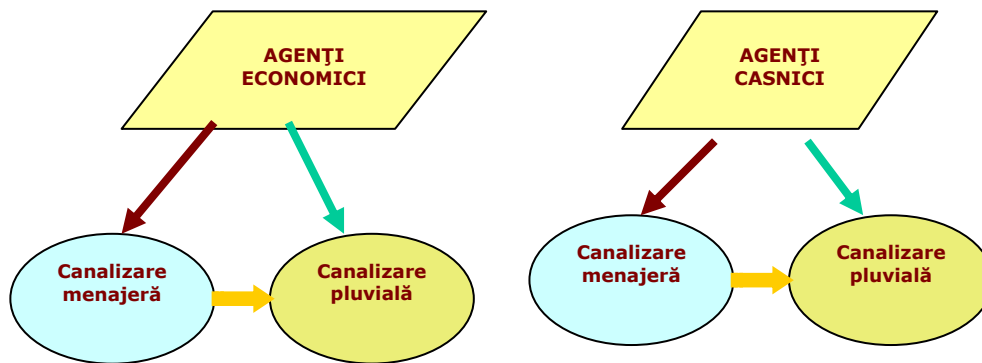
## 2.4. Condiții de deversare a apelor uzate în emisari

Apele uzate pot fi clasificate în două grupe mari și anume:

- ape uzate industriale;
- ape uzate orășenești.

În cazul apelor uzate cu debite mici se recomandă epurarea lor în comun, dar această soluție trebuie bine fundamentată. Cantitățile de ape uzate colectate și evacuate pe tipuri de sisteme de canalizare sunt prezentate în figura 2.9.

Debitele mici de ape uzate industriale sunt evacuate, de cele mai multe ori, în rețeaua de canalizare orășenească, epurarea lor făcându-se în comun cu apele uzate orășenești. Această soluție poate fi aplicată numai când apele uzate industriale nu degradează sau împiedică buna funcționare a rețelei de canalizare și a stației de epurare [14, 15].



**Fig.2.9. Modul de evacuare a apelor uzate**

Tratarea în comun a celor două feluri de ape se dovedește uneori chiar de la început incompatibilă, în primul rând, deoarece industria evacuează o serie de substanțe care inhibă procesele de epurare [18]. Îndepărtarea sau reducerea substanțelor nocive prezente în procesul tehnologic industrial, care pot inhiba procesele de epurare sau degrada rețeaua de canalizare se poate face prin o bună și atentă întreținere a instalațiilor industriale, paralel cu valorificarea unor substanțe nocive; înlocuirea proceselor și echipamentelor vechi cu unele noi și mai eficiente; recircularea unor substanțe nocive care iau parte la procesul tehnologic industrial; îmbunătățirea și buna gospodărire a procesului tehnologic etc.[19, 20].

În cazul în care se deversează apa reziduală într-un sistem acvatic deschis (mare, lac, curs de apă), controlul calității acesteia este monitorizat mult mai stringent, fiind necesară adoptarea și a unei tratări biologice pe lângă treapta mecanică. O dată cu apele uzate industriale sunt evacuate în receptori numeroase substanțe nocive, cu caracteristici foarte variate, care pot conduce la murdărirea receptorului, făcându-l totodată inapt altor utilizări.

Evacuarea directă a apelor uzate industriale în receptori, după epurarea necesară, este condiționată de o serie de factori, dintre care se menționează:



așezarea industriei față de oraș, raportul dintre debitele orășenești și industriale, costul instalațiilor de pre epurare și al racordului de canalizare, natura apelor uzate industriale etc. La noi în țară, aproape toate marile combinate industriale așezate în apropierea orașelor își evacuează apele uzate în receptorul învecinat.

## 2.5. Impactul apelor uzate asupra emisarului

Apele uzate sunt îndepărtate din colectivitățile care le-au produs și de cele mai multe ori se reîntorc în natura. Efectele nocive ale categoriilor de substanțe mai importante evacuate cu apele uzate industriale sunt prezentate mai jos.

Poluarea termică este cauzată de deversările apelor de răcire care provin din industrie și de la unele centrale termice. Însă, ridicarea temperaturii apei, ca urmare a acestor deversări, poate duce la modificări intolerabile pentru cea mai mare parte a speciilor animale și vegetale din zonele respective. Toate acestea determina așa-numita "poluare termică".

Apele calde, evacuate de unele industrii, aduc numeroase prejudicii, ca de exemplu: produc dificultăți în exploatarea industriilor de alimentare cu apă potabilă și industrială și în folosirea apei pentru răcire; împiedică dezvoltarea normală a faunei piscicole (deoarece apa caldă rămâne deasupra, iar peștii se retrag pe fundul emisarului, dezvoltându-se necorespunzător) etc. [21]. De asemenea, trebuie menționată și scăderea cantității de oxigen datorită măririi temperaturii apei și a dezvoltării excesive a bacteriilor aerobe în condițiile unei temperaturi ridicate

Poluarea apei din cauza agenților fizici apare ca urmare a evacuării în apă a materialelor solide, minerale, insolubile, printre care deversarea în cursurile de apă a reziduurilor de la exploatarea carierelor sau minelor [12, 13].

Substanțele în suspensie care se depun formează acumulări (bancuri) pe fundul receptorului, care împiedică navigația, îngreunează tratarea apei, generează consumul de oxigen din apă, când sunt de natură organică etc. Substanțele în suspensie plutitoare, ca de exemplu țușii, produsele petroliere, uleiurile etc. și care formează uneori o peliculă compactă la suprafața apei produc numeroase prejudicii. Efectele secundare sunt gust și miros neplăcut care împiedică absorbția de oxigen de la suprafața apei și, deci, autoepurarea. Aceste reziduuri se depun pe diferite instalații (murdărindu-le și, cu timpul, obturându-le), colmatează filtrele pentru tratarea apei, sunt toxice uneori pentru fauna și flora acvatică, distrugând-o, apa devenind inutilizabilă pentru alimentarea instalațiilor de răcire, împiedicând folosirea ei pentru irigații, agrement etc. [13].

Poluarea chimică rezultă din deversarea în ape a diversilor compuși chimici: nitrați, fosfați și alte substanțe folosite în agricultură, a unor reziduuri și deșeuri provenite din industrie sau din activități care conțin plumb, cupru, zinc, crom, nichel, mercur sau cadmiu.

Poluarea apei cu substanțe organice de sinteză este datorată în principal, detergentilor și pesticidelor. Efectele poluării apelor cu astfel de substanțe pot fi dermatozele (afecțiuni ale pielii). La fel de mare este și gradul de poluare a apelor cu policlorobifenili (PCB), care se utilizează foarte mult în industria materialelor plastice. Substanțele organice consumă oxigenul din apă într-o măsură mai mare sau mai mică, în raport cu cantitatea evacuată, provocând distrugerea fondului piscicol și în general a tuturor organismelor acvatice. Cantitatea de oxigen, reprezentând una dintre condițiile principale ale vieții acvatice, este normată de STAS 4706-74 și variază între 4-6 mg/l în funcție de categoria emisarului (tabelul 2.1). De asemenea trebuie avut în vedere că oxigenul este necesar proceselor

aerobe, care în final conduc la autoepurarea. O altă cauză a poluării apelor o constituie hidrocarburile [13, 17].

**Tabloul 2.1. Indicators chimici generali ai apelor de suprafață**

Number	Indicators	I	II	III
1	pH	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
2	CBO5	3	5	10
3	Fosfati	0,05	0,1	0,2
4	Cl	250	300	300
5	Fe	0,3	1	1
6	Sulfati	10	400	400
7	Mn	0,1	0,3	0,8
8	Cd	0,003	0,003	0,003
9	Rezidu fix	750	1000	1200
10	Oxigen dizolvat in apa	6	5	4
11	Ni	0,1	0,1	0,1
12	Zn	0,03	0,03	0,03
13	Amoniu	1	3	10
14	Amoniac	0.1	0.3	0.5
15	Azotati	10	30	-
16	Erbicide	0.001	0.001	0.001
17	Insecticide	0.0001	0.0001	0.0001
18	CO2	50	50	50
19	Mg	50	100	200
AutoNumber				

Astfel, sărurile de cupru și cromații sunt toxice pentru alge. Fitoplanctonul este puternic afectat de numeroase pesticide, mai ales erbicide. De exemplu, erbicidele din grupa ureelor blochează creșterea fitoflagelatelor.

Acizii sau hidrocarburi alcanice conduc la distrugerea faunei și florei acvatice, la degradarea construcțiilor hidrotehnice de pe receptor, a vaselor și a instalațiilor necesare navigației, stânjenesc folosirea apei pentru agrement, pentru

alimentarea cu apă (acizii sau alcalii împiedică formarea flocoanelor în instalațiile de tratare a apei cu coagulant), alimentarea cazanelor etc.

Alchil-aril-sulfonații prezenți în apa emisarilor produc spumarea apei, provocând reducerea capacității de autoepurare și au efecte toxice asupra faunei și florei. La concentrații de 0,3-0,4 mg/l spuma formată de alchil-aril-sulfonați este stabilă și împiedică aproape complet transferul oxigenului în apa emisarului.

Toxicitatea acidului sulfuric pentru faună depinde de valoarea pH-ului (de exemplu peștii mor la un  $\text{pH} < 4,5$ ). De asemenea, hidroxidul de sodiu, folosit în numeroase procese tehnologice (în tăbăcării, fabrici de textile de cauciuc etc.), este foarte solubil în apă, mărește pH-ul și alcalinitatea apei, producând numeroase prejudicii folosințelor. Apele de râu care conțin peste 25 mg/l hidroxid de sodiu distrug fauna piscicolă [13].

Pesticidele (insecticide, fungicide, ierbicide, rodentice) au o remanență prelungită în apă și se acumulează în lanțul trofic. Prevenirea efectelor nocive ale poluării cu pesticide se poate face prin respectarea protecției sanitare a surselor de apă. Concentrația maximă admisă pentru toate pesticidele este de 0,5 mg/dm<sup>3</sup>.

Detergenții sintetici, pe de altă parte, sunt foarte toxici pentru flora microbiană a apelor. Peștii pot muri din cauza tuturor tipurilor de poluare, dar majoritatea cazurilor mortale sunt provocate de lipsa oxigenului dizolvat în apă și datorită pesticidelor și a reziduurilor toxice.

Detergenții se plasează la suprafața apei sub forma de spumă, care împiedică autoepurarea emisarilor și desfășurarea normală a proceselor de epurare din stațiile de epurare. Concentrația maximă admisă în apele de suprafață este de 0,5 mg/l [13].

Sărurile anorganice prezente în multe ape industriale conduc la mărirea salinității apei emisarului, iar în unele dintre ele pot provoca creșterea durtății. Astfel, apele cu durtate mare produc depuneri pe conducte, mărindu-le rugozitatea și micșorându-le capacitatea de transport. În aceeași ordine de idei, depunerile din tuburile boilerelor micșorează capacitatea de transfer a căldurii. Apele dure interferează cu vopselele în industria textilă, înrăutățesc calitatea produselor în fabricile de bere, zahăr etc. Sulfatul de magneziu, factor principal al creșterii durtății apelor, are efecte nedorite asupra populației, iar bicarbonații și carbonații solubili produc inconveniente în procesul de producție din fabricile de zahăr. Pe de altă parte, absența durtății nu este de dorit, deoarece apa are gust neplăcut, coroziunea poate acționa mai puternic în conducte etc.

Clorurile, peste anumite limite, fac apa improprie pentru alimentări cu apă potabilă și industrială, pentru irigații etc. Compușii fierului produc neplăceri în secțiile de albire din fabricile de hârtie și textile, în timp ce metalele grele (Pb, Cu, Zn, Cr etc.), evacuate o dată cu apele uzate, au acțiune toxică asupra organismelor acvatice, inhibând în același timp și procesele de autoepurare. Sărurile de azot și fosfor produc dezvoltarea rapidă a algelor la suprafața apei. De asemenea cantități mari de fluorul în apa emisarului produc neplăceri în secțiile de albire din fabricile de hârtie și industria textilă.

Poluarea cu fier sub forma de săruri feroase sau ferice (sulfați, fosfați, silicați, etc.) favorizează dezvoltarea fero-bacteriilor ce au efect corosiv asupra conductelor metalice. Poluare cu fier duce la modificarea culorii apei (galben-portocaliu).

Aluminiul poate fi prezent în apă și ca urmare a adăugării voluntare, sub forma de coagulant, pentru favorizarea limpezirii. În cantități excesive, aluminiu are efecte negative asupra organismelor datorită afinității mari pentru fluor.

Metalele grele au o acțiune toxică asupra organismelor acvatice, inhibând în același timp și procesele de autoepurare. Poluarea cu arsen este dată de apele industriale și pesticidele cu arsen. Arsenul are o acțiune toxică și cancerigenă. Concentrația maximă admisă este de 0,05 mg/dm<sup>3</sup> în apa potabilă, de 0,01 mg/dm<sup>3</sup> în apele de suprafață și apele folosite la irigații.

Poluarea cu cadmiu provine din industria minieră, metalurgică, chimică, transporturi motorizate, conducte de apă, etc.

Substanțele toxice organice sau anorganice, câteodată în concentrații foarte mici, pot distruge în scurt timp fauna și flora emisarului. Multe dintre aceste substanțe nu pot fi reținute de instalațiile de tratare a apei și o parte din ele, reținute de sistemul digestiv uman, pot produce îmbolnăviri. Mercurul, este una din substanțele toxice care, în ultimul timp a produs numeroase prejudicii. Prejudiciile provocate de mercur se agravează, prin concentrare în lanțurile metabolice ale faunei și florei acvatice, ajungând în final la om. Efectele toxice și doza variază în funcție de natura sursei poluante.

O problemă specială o reprezintă poluarea radioactivă a apelor care poate să apară în urma unor căderi de materiale radioactive din atmosferă sau, mai ales, ca urmare a incorectei degajări a reziduurilor radioactive lichide sau solide de la industriile care folosesc energie atomică sau de la cercetările nucleare. Substanțele radioactive sunt folosite din ce în ce mai mult în diferite scopuri (medicină, tehnică etc.), precum și la dezvoltarea centralelor atomice. Prezența substanțelor radioactive în apele reziduale creează noi probleme la protecția apelor.

Poluarea apei din cauza agenților biologici (microorganisme și materii organice fermentescibile) duce la o contaminare puternic, bacteriologică a apei, care are drept urmare răspândirea unor afecțiuni cum sunt colibacilozele sau hepatitele vitale, febra tifoidă [22]. La această categorie de poluare, pe lângă apele uzate urbane pot participa în mare măsură industriile alimentare, industria hârtiei, etc. Microorganismele, prezente atât în apele receptorului cât și în apele de băut, reprezintă un pericol deosebit pentru sănătatea umană și a tuturor organismelor în general.

Cunoașterea acestor efecte ale poluării mediului asupra sănătății a condus la necesitatea instituirii unor măsuri de protecție a mediului înconjurător.

Principiul de bază a fost acela de a autoriza agenții economici care contribuie la poluarea apei și de a impune reducerea poluării ca o condiție pentru eliberarea autorizației respective. Prin avizele ecologice ale proiectelor și autorizațiile de gospodărire a apelor, emitentul acestora poate stabili ca valori admisibile valori mai mici decât cele prevăzute în tabelul 2.2, pe baza încărcării în poluanți deja existente în receptor, în amonte de punctul de evacuare a apelor uzate, și având în vedere caracteristica receptorului natural (după procedura de stabilire a categoriei de calitate a lui). În mod obișnuit, aceasta se exprimă în termeni ai "controlului emisiilor", stabilind limite cu privire la calitatea de poluant care poate fi descărcată într-un volum de apă. Abordarea bazată pe valorile limită ale emisiilor este deseori legată de utilizarea "celor mai bune tehnici disponibile", deși gradul de flexibilitate în interpretarea a ceea ce este "cel mai bun" și "disponibil" poate fi considerabil.

În acest context cantitățile de substanțe poluante din apele uzate, evacuate de către un beneficiar, se stabilesc pe baza debitelor de apă evacuate măsurate cu echipamente autorizate metrologic, montate prin grija beneficiarului în instalațiile proprii de evacuare și a concentrațiilor substanțelor impurificatoare respective determinate de beneficiar și/sau de operator sau de un alt laborator agreat și a duratei efective de funcționare a instalațiilor de evacuare.

## 2.6. Poluanții și efectele acestora asupra sănătății oamenilor

Dintre factorii de mediu de calitate a cărora se leagă patologia umană, apa este recunoscută de mult timp ca posibilă sursă de expunere la contaminanți biologici și chimici din mediu.

O analiză succintă a cauzelor ce favorizează această relație evidențiază existența în lume a trei constrângeri în relația apa-consumator:

- aspectul cantitativ legat de atât de accesul inegal al populației globului la aceasta resursa cât și dinamica impresionantă a creșterii consumului de apă față de sporul demografic al populației înregistrate în ultimele trei secole;
- aspectul calitativ: este coordonat cu creșterea consumului și a evoluat spre deteriorarea resurselor de apă;
- legătura probată între patologia umană și riscurile hidrice directe (prin apa ingerată, recreațională, aerosolizată, etc.) și cele indirecte (consumul unor produse marine contaminate).

Acțiunea apei poluante asupra organismului uman este foarte variată și complexă. Ea poate avea ca efect de la simple incomodități în activitatea omului, disconfortul, până la perturbări puternice ale stării de sănătate și chiar pierderea de vieți omenești [16, 17].

O poluare puternică, aparent sau ascunsă, cu substanțe toxice sau microorganisme, în concentrații ridicate, poate provoca grave epidemii și intoxicații, cu proporții însemnate de decese [23, 24]. Afectarea omului și a sănătății sale prin apele poluate se poate diferenția în următoarele categorii de efecte, în funcție de agenții de poluare:

- poluarea cu substanțe chimice: poate provoca intoxicații, tulburări metabolice, etc.;
- poluarea cu microorganisme: sub formă de bacterii și virusuri poate produce infecții sporadice sau epidemice;
- poluarea cu ouă de paraziți, protozoare poate produce infestații.

Un efect al poluării apelor, deosebit de grav, este eutrofizarea lacurilor, numită și "moartea lacurilor", ca urmare a creșterii fertilității acestora prin aport de elemente nutritive, mai ales fosfați și nitrați, care favorizează proliferarea fitoplanctonului și a plantelor acvatice

Puțin câte puțin, lacul se colmatează, se îngustează și dispare. De fapt, nocivitatea poluării apei se răsfrânge direct sau indirect asupra omului și de aceea este necesar să se cunoască mai bine aceste pericole, inclusiv efectele pe care le pot avea asupra omului chiar cantitățile mici de substanțe chimice din sursele de apă.

Poluarea chimică produce mai rar îmbolnăviri la oameni, datorită faptului că apa de băut este purificată și controlată prin analize, înainte de a fi dată în consum pentru populație. Există posibilitatea îmbolnăviri provocate accidental. De altfel, poluarea apelor cu nitrați și fosfați a deveni tot mai îngrijorătoare în ultimul timp.

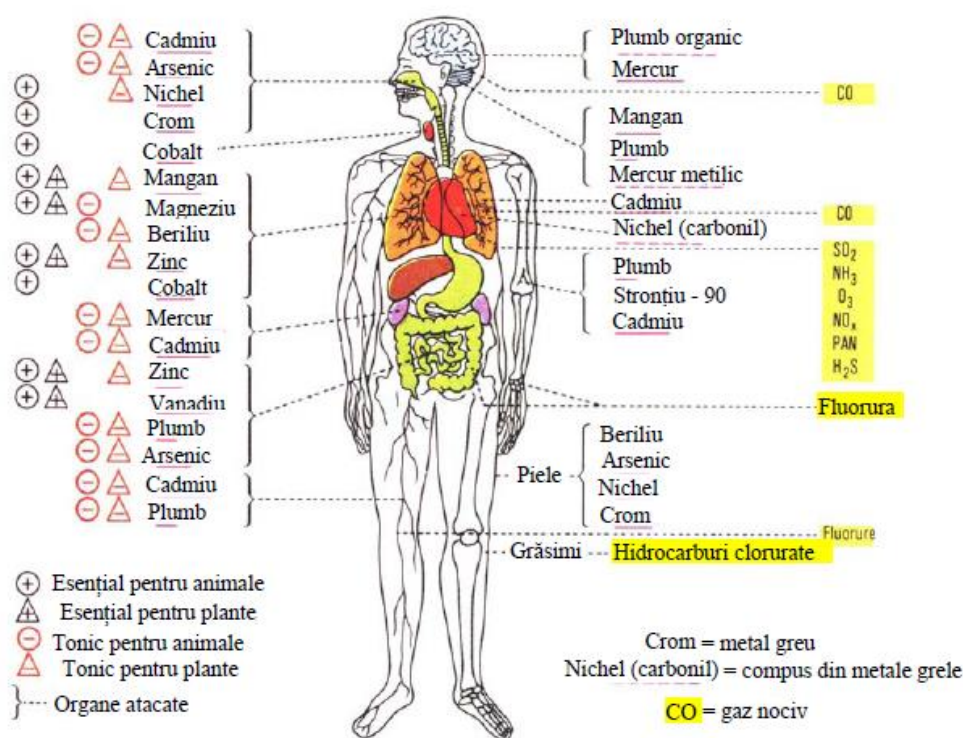
**Tabel 2.2. Condițiile evacuării apelor uzate în emisari sunt date prin NTPA 001/2005**

Nr. crt.	Indicatorul de calitate	U.M.	Valori admisibile	Metoda de analiză
<b>A. Indicatori fizici</b>				
1.	Temperatura	°C	35	-
<b>B. Indicatori chimici</b>				
2.	pH	Unități pH	6.5-8.5	SR ISO 10523-97
3.	Materii în suspensie	mg/dm <sup>3</sup>	35	STAS 6953-81
4.	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO <sub>5</sub> )	mgO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup>	20- 25	STAS 6560-82 SR ISO 5815-89
5.	Azot amoniacal	mg/dm <sup>3</sup>	2,0 (3.0)	STAS 8683-70
6.	Azot total	mg/dm <sup>3</sup>	10.0 (15.0)	STAS 7312-83
7.	Azotați	mg/dm <sup>3</sup>	25.0 (37.0)	STAS 8900/1-71
8.	Azotiți	mg/dm <sup>3</sup>	1 (2.0)	STAS 8900/2-71
9.	Sulfuri și hidrogen sulfurat	mg/dm <sup>3</sup>	0.5	SR ISO 10530-97 SR 7510-89
10.	Sulfiți(SO <sup>2-</sup> <sub>3</sub> )	mg/dm <sup>3</sup>	1	STAS 7661-89
11.	Sulfați (SO <sup>2-</sup> <sub>4</sub> )	mg/dm <sup>3</sup>	600.0	STAS 8601-70
12.	Fenoli antrenabili cu vapori de apă	mg/dm <sup>3</sup>	0.3	STAS R 7167-92
13.	Substanțe extractibile cu solvenți organici	mg/dm <sup>3</sup>	20.0	SR 7587-96
14.	Produce petroliere	mg/dm <sup>3</sup>	5.0	SR 7277/1-95 SR 7277/2-95
15.	Fosfor total	mg/dm <sup>3</sup>	1.0 (2.0)	SR EN 1189-99
16.	Detergenți sintetici	mg/dm <sup>3</sup>	0.5	SR ISO 7825/1-1996
17.	Cianuri totale	mg/dm <sup>3</sup>	0.1	SR ISO 6703/1-98
18.	Clor rezidual liber	mg/dm <sup>3</sup>	0.2	STAS 6364-78
19.	Cloruri	mg/dm <sup>3</sup>	500.00	STAS 8663-70
20.	Floururi	mg/dm <sup>3</sup>	5.0	STAS 8910-71
21.	Rezidu filtrat la 105°C	mg/dm <sup>3</sup>	2000.0	STAS 9187-84
22.	Arsen	mg/dm <sup>3</sup>	0.1	SR ISO 6595-97
23.	Aluminiu	mg/dm <sup>3</sup>	5.0	STAS 9411-83
24.	Calciu	mg/dm <sup>3</sup>	300.0	STAS 9411-83 SR ISO 7980-97
25.	Plumb	mg/dm <sup>3</sup>	0.2	STAS 8637-79
26.	Cadmium	mg/dm <sup>3</sup>	0.2	STAS 7852-80 SR ISO 5961-93
27.	Crom total (Cr <sup>3+</sup> Cr <sup>6+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	1.0	STAS 7884-91
28.	Crom hexavalent (Cr <sup>6+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.1	STAS 7884-97 SR ISO 11083-98
29.	Fier total ionic (Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	5.0	SR ISO 6332-96
30.	Cupru (Cu <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.1	STAS 7795-80
31.	Nichel (Ni <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.5	STAS 7987-67
32.	Zinc (Zn <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.5	STAS 8314-87
33.	Mercur (Hg <sup>2+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.05	STAS 8045-79
34.	Argint (Ag <sup>+</sup> )	mg/dm <sup>3</sup>	0.1	STAS 8190-68

35.	Molibden ( $\text{Mo}^{2+}$ )	$\text{mg/dm}^3$	0.1	STAS 11422-84
36.	Seleniu ( $\text{Se}^{2+}$ )	$\text{mg/dm}^3$	0.1	STAS 12663-88
37.	Mangan total (Mn)	$\text{mg/dm}^3$	1.0	STAS 8662/1-96
38.	Magneziu ( $\text{Mg}^{2+}$ )	$\text{mg/dm}^3$	100.0	STAS 6674-77
39.	Cobalt	$\text{mg/dm}^3$	1.0	STAS 8288-69

Excesul de îngrășămintă cu azot în sol sau din alte surse poate face ca o parte din nitrați și nitriți să treacă în apa freatică în cantități mari. Consumul de apă cu concentrație mare de nitrați poate duce la "boala albastră" a copiilor, methemoglobinemie.

În figura 2.10 se prezintă diferitele intoxicații cu plumb, zinc, cupru, mercur, fluor, nitrați, arsen, etc., asupra omului [18].



**Fig.2.10. Metalele și gazele nocive pentru om**

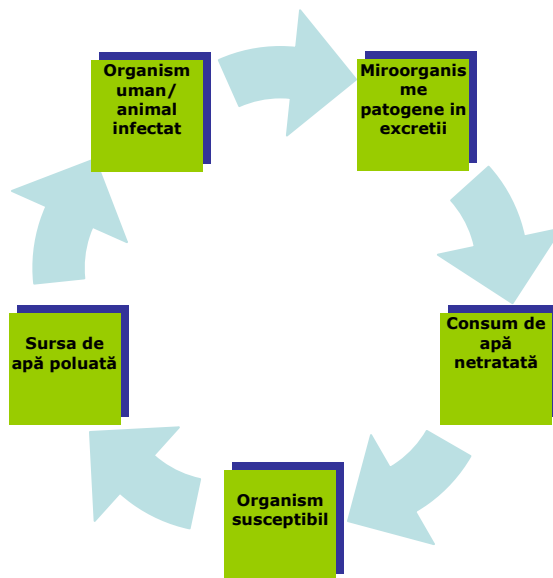
Câteva exemple de boli produse de apa poluată sunt prezentate în paragraful care urmează:

- intoxicația cu nitrați (efect methemoglobinizant);
- intoxicația cu plumb (saturnism hidric);
- anemie, tulburări de memorie și vizuale;
- intoxicația cu cadmiu afectează ficatul (enzimele metabolice), duce la scăderea eritropoiezei și la anemie, scăderea calcemiei;

- ❑ intoxicația cu arsen (ce se acumulează ca și mercurul în păr și unghii) duce la tulburări metabolice și digestive, cefalee, amețeli;
- ❑ intoxicația cu fluor are forme dentare, osoase și renale;
- ❑ intoxicația cu pesticide are efecte hepatotoxice, neurotoxice, de reproducere.

În condiții igienico-sanitare precare și favorizate de transmiterea prin apă se pot produce epidemii care pot avea rezultate mii și mii de victime [22, 24]. Un mare număr de boli pot fi transmise pe cale hidrică prin contact direct (îmbăiere, spălare, contact cu apa în cursul diverselor activități).

Dintre bolile infecțioase, amintim diversele conjunctivite și afecțiuni ORL (oto-rino-laringologice: nas-gât-urechi) ce pot rezulta în urma imersiei în apă contaminată. Leptospiroza, tularemia și schistostomiaza se transmit prin contact direct cu apa infestată. Mulți poluanți din ape pot cauza afecțiuni dermatologice, prin mecanism alergic, chiar chimic. Toxicii liposolubili prezenți în apă (derivații halogenați) se pot absorbi prin piele. În figura 2.11. este schematizat ciclul de infecție în cazul bolilor hidrice.



**Fig. 2.11. Ciclul de infecție pentru bolile hidrice**

Alte elemente pot pătrunde indirect, prin degajarea din apă și inhalarea lor, cum este radonul, în special în cazul pulverizării apei la duș sau în instalații de condiționare a aerului.

Principalele boli microbiene transmise pe calea apei sunt febra tifoidă și paratifoasă (până la 60 % din totalul cazurilor de febră tifoidă dintr-un teritoriu pot fi de origine hidrică), dizenteria bacilară, holera, enterocolitele, leptospiroza, bruceleza, tuberculoza și altele [25].

Exemple de bolile virale transmise pe calea apei sunt enterovirozele (poliomielita, virusurile Coxsackie și ECHO), hepatita infecțioasă, iar dintre bolile parazitare transmise pe calea apei, se numără ascaridioza, trichocefaloza, oxiuuroza etc [23, 25, 26]. În anumite situații de poluare s-au înregistrat numeroase cazuri de bronhopneumopatii, bronșite, cancer pulmonar (poluarea aerului), febră tifoidă,



dizenteria, holera, poliomielita, hepatita epidemică, amibiaza, lambliaza, fascioloza, intoxicații (poluarea apei).

Astfel în figura 2.12. se poate observa efectele și sursele unor poluanți specifici industriei siderurgice [28, 29, 30].

EFECTELE SI SURSELE UNOR POLUANTI		
POLUANT	EFECTE	SURSA
AZOTATI	Methemoglobinemie la nou-nascuti Risc cancerigen	Namoluri Depozite minerale Ingrasaminte
ARSEN	Risc cancerigen	Deseuri industriale
CADMIU	Efecte nocive asupra ficatului	Finisarea metalelor
CIANURI	Efecte nocive asupra sistemului nervos central	Galvanizare Fabricarea otelurilor
MERCUR	Efecte nocive asupra rinichilor Stomatite	Fungicide Depozite minerale naturale
NICHEL	Efecte nocive asupra inimii	Aliaje metalice Galvotelhnica

**Fig.2.12. Efectele și sursele unor poluanți**

Pentru a stabili măsuri eficiente de combatere, trebuie ca în prealabil să se cunoască detaliat tipurile și sursele de proveniență ale poluanților precum și evoluția în timp a poluării [27]. S-a afirmat că toate efectele asupra sănătății oamenilor arătate mai sus sunt rezultatul ruperii echilibrului dintre organismul uman și mediul înconjurător.

Stabilirea unei relații directe între datele epidemiologice și mediu este dificilă, dar este important să se ia în considerare [28]. În plus, este important să se evalueze riscul potențial pentru populația expusă, în special în țările în curs de dezvoltare, având în vedere că apa reciclată a fost asociat cu prezența și re-apariția unor boli la nivel mondial pe baza de apă [31].

Următorii factori prezintă un rol important în reducerea îmbolnăvirilor:

- alegerea unor surse bune de apă și protecția lor;
- asigurarea unei tratări corespunzătoare a apelor de suprafață prin coagulare și filtrare (eficientă pentru reținerea formelor infestante de protozoare și helmiți);
- dezinfectia apei și menținerea concentrației reziduale de dezinfectant în sistemele de distribuire;
- asigurarea unei distribuții fără posibilități de contaminare.

## 2.7. Concluzii

Măsurile și lucrările legate de satisfacerea cerințelor de apă din punct de vedere cantitativ și calitativ face obiectul activității de folosire a apelor, cunoscut sub denumirea de gospodărire a apelor. Dependent de condițiile de cantitate și calitate cerute, dar și de posibilitățile naturale, se alege și sursa de alimentare cu apă industrială. Efectuarea analizei modului de utilizare a apei la folosințe impune dotarea obligatorie a acestora cu mijloace de măsurare a debitelor, cel puțin pe principalele secțiuni ale circuitului apei: intrare, evacuare, recirculare. În acest scop este necesară întocmirea unei scheme de flux, de la apa de alimentare la evacuarea apelor de toate categoriile cu înscrierea tuturor debitelor vehiculate.

Unitățile industriale vor elabora programe de urmărire a încadrării în normele de apă aprobate, care vor cuprinde, obligatoriu frecvența de efectuare a operațiunilor de verificare. În această etapă de verificare și urmărire a normelor, pe baza unei gospodăririi cât mai raționale a apei, se va urmări și ameliorarea continuă a acestora în vederea aducerilor la nivelul optim utilizat în ramura respectivă, pentru același produs realizat cu aceeași tehnologie, precum și micșorarea pierderilor și evitarea risipei de apă.

Concomitent cu determinarea debitelor de apă este necesară cunoașterea producției realizate în unități fizice, precum și tehnologiile de fabricație a diferitelor produse. Atât producția realizată cât și volumele de apă aferente secțiilor de producție vor fi evidențiate pe valori medii lunare. Eforturile de a reduce cerința de apă și poluarea receptorului au condus la atingerea unor grade de recirculare ridicate a afluenților, cu avantajele care rezultă în asemenea situații: economie de apă, economie de materii prime și reducerea impurificărilor.

La sistemul de recirculare, apa poate fi refolosită numai după o prealabilă prelucrare (neutralizarea apelor acide, eliminarea uleiurilor, reducerea durtății și în cele mai frecvente cazuri răcirea apei), ceea ce necesită construcții eferente și o exploatare mai complicată.

Controlul riguros și monitorizarea eficientă a indicatorilor prezenți în apele industriale uzate înainte și după epurare constituie unul din obiectivele specifice ale sistemului de management al apelor industriale.

Caracteristicile fizico-chimice ale apelor uzate se verifică după cum urmează: la intrarea în circuitul folosinței pentru determinarea calității apelor industriale, pe traseul folosințelor, în diferite puncte și la ieșirea din circuitul folosinței, după stațiile de tratare pentru determinarea gradului de epurare.

În general, apele industriale trebuie să conțină puține săruri minerale și în special puține săruri de calciu sau magneziu, să nu conțină săruri de fier și mangan, să nu aibă reacție acidă, să îndeplinească condiții de temperatură.

Determinările vor fi executate de personalul de execuție instruit special și care și-a însușit corespunzător documentele de execuție (SR, STAS, proceduri, instrucțiuni de lucru), în condiții de mediu conform STAS 6300/81.

Metodologia de analiză pentru diagnosticarea apelor industriale uzate va ajuta agenții economici să-și îmbunătățească managementul apelor astfel încât să poată fi îndeplinite principalele sarcini asumate prin politica de mediu a firmei, și anume:

- respectarea legislației de mediu;
- reducerea consumului de apă industrială;
- perfecționarea tehnicilor aplicate de epurare a apelor uzate pentru creșterea gradului de recirculare al apei.

## CAPITOLUL 3

### SUBPRODUSELE ȘI DEȘEURILE FEROASE

#### 3.1. Prezentare generală

Din punct de vedere geografic, depozitele de deșeuri industriale sunt localizate în apropierea zonelor industriale, a carierelor, minelor etc. (figura 3.1). Spre exemplu, cele mai importante cantități de deșeuri de producție generate (cantități mai mari de un milion de tone cu excepția deșeurilor din activități miniere) au fost înregistrate în județele Galați, Gorj, Arad, Timiș, Hunedoara, Vâlcea, Mureș, Dolj, Caraș-Severin, Maramureș. În aceste județe, deșeurile industriale generate reprezintă mai mult de 50 % din (locul I Hunedoara), total.

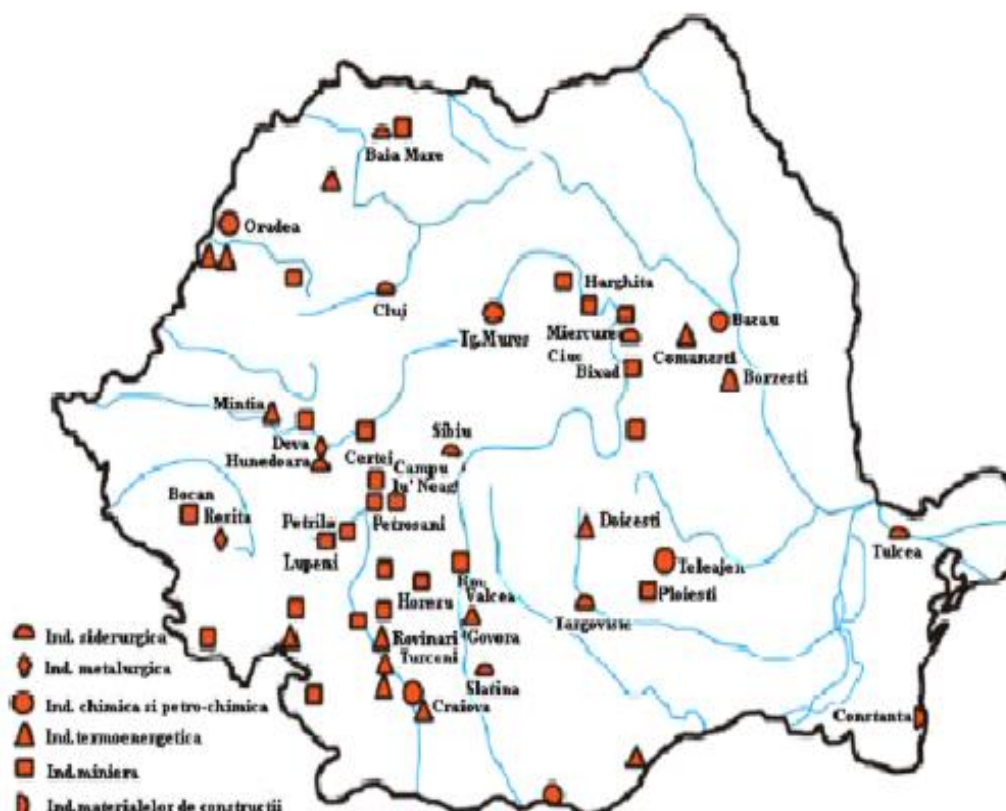


Fig.3.1. Distribuția geografică a principalelor depozite de deșeuri industriale în România, în 2002

Utilizarea corectă a noțiunii de deșeu este foarte importantă, trebuie apreciat corect când un material devine deșeu și când acesta încetează să mai fie

considerat deșeu. În funcție de condițiile specifice fiecărei uzine și de cerințele pieței locale, variabile în timp, a fiecărui material utilizabil, orice deșeu poate deveni subprodus și orice subprodus poate deveni deșeu.

Astfel în funcție de caracteristicile produsului derivat, dintr-un proces tehnologic practicat în vederea obținerii produsului primar, și stadiul cunoașterii dintr-o anumită perioadă, produsele derivate pot găsi o utilizare socială și atunci sunt denumite subproduse sau nu justifică vreo utilizare, fiind evacuate la haldă, situație în care intră în categoria deșeurilor.

Din toate etapele producției siderurgice, de la sectoarele de transport, depozitare și preparare a materiilor prime până la cele de finisare a produselor pe fluxul furnal–convertizor–laminor, rezultă deșeuri care, datorită posibilităților de valorificare prin reciclare sau/și reutilizare, trec în categoria subproduselor sau a materiilor prime secundare.

Deșeurile feroase apar începând cu domeniul industriei miniere și siderurgice, în care se elaborează fonta și oțelul, trecând prin toată diversitatea de ramuri industriale în care produsele siderurgice sunt prelucrate (construcții de mașini, industria electrotehnică, energetică, chimică etc.) sau utilizate ca atare (în construcții, căi ferate, etc.) și terminând cu recuperarea părții feroase din mijloacele fixe casate și din deșeurile menajere.

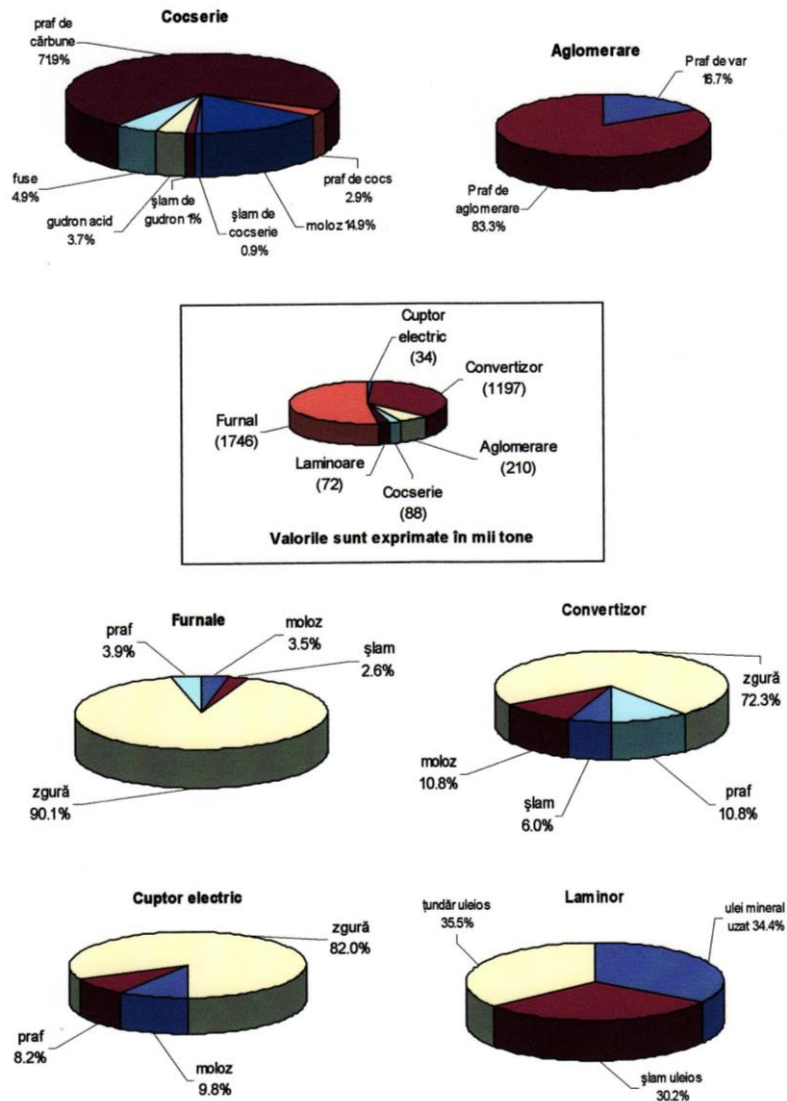
Deșeurile feroase pulverulente și o parte din cele mărunte (de exemplu tunderul) provin în marea lor majoritate din instalațiile de epurare ale gazelor evacuate și a apelor industriale uzate rezultate din diferite procese tehnologice siderurgice, ca urmare a acțiunii de evitare a poluării mediului înconjurător, a aerului și a apei. Această acțiune devine tot mai importantă și obligatorie având în vedere că industria siderurgică este una dintre cele mai poluante ramuri industriale [7, 15].

Deoarece această acțiune este impusă de considerente sociale, devine obligatorie generând investiții importante și cheltuieli de întreținere mari, se pune problema găsirii pe cât posibil și a unei eficiențe economice a acestei investiții. Această eficiență economică nu poate proveni decât din recuperarea și reciclarea subproduselor și deșeurilor astfel produse.

Subprodusele sunt o sursă importantă de energie pentru industria siderurgică, iar utilizarea lor rațională poate conduce la economii importante.

Reciclarea și utilizarea deșeurilor sunt opțiunile preferate pentru dezvoltare durabilă, mai degrabă decât prin incinerare sau depozitare a acestora, dar cu nămolul de epurare acest lucru nu este soluția ideală întotdeauna, din cauza originii sale (prezența metalelor grele, agenților patogeni și probleme potențiale de mirosuri).

Reciclarea șlamurilor de la epurarea apelor pot fi reciclate prin procedee termice, de exemplu prin aglomerare, ceea ce elimină într-o anumită măsură prezența agenților patogeni și a mirosului. În acest cadru de prezentare generală, figura 3.2. își propune să prezinte produsele „primare” și cele „derivate” rezultate pe principalele sectoare de producție siderurgică [8].



**Fig.3.2. Deșuri mărunte și pulverulente generate în cadrul unui combinat siderurgic [9]**

Șlamul fermentat necesită valorificare fie prin re-utilizarea pe terenul agricol, fie prin co-procesare în fabricile de ciment sau incinerare/co-incinerare în instalații care îndeplinesc condițiile de eficiență energetică la recuperarea energiei [32, 33]. Combustia șlamului în vederea reducerii masei acestuia și recuperării energiei reprezintă o alternativă importantă în locul utilizării șlamului pe teren. Opțiunile pot fi clasificate ca: incinerare dedicată a șlamului (operată de către operatorul stației de epurare), co-incinerare în incineratoare de deșuri și co-procesarea în fabricile de ciment [34, 35, 36].

În tabelul 3.1. sunt prezentate principalele subprodusele/deșeu obținute în industria siderurgică precum și utilizarea acestora.

**Tabelul 3.1. Subproduse și utilizare lor**

<b>TIPUL /SURSA</b>	<b>UTILIZAREA</b>
Șlamuri din recuperarea uleiului	Reciclare în instalație Utilizat extern Vândut Depozitat permanent
Șlamuri de la regenerarea acidului	Reciclare în instalație Utilizat extern Vândut Depozitat permanent
Șlamuri de la protecții anticorrosive	Incinerat Depozitat permanent
Șlamuri de la tratarea apei uzate	Reciclare în instalație Utilizat extern sau vândut Depozitat permanent
Zgura de furnal	Fabrici de ciment Agregat pentru beton Îngrășământ Material pentru îmbunătățirea solului
Zgura de oțelărie	Reciclare în instalație Agregate pentru construcții Material pentru construcție bazine
Ulei, emulsie, grăsime	Reciclare în instalație Incinerare externă Depozitat permanent
Materiale refractare demontate	Utilizat extern Depozitat permanent

În România, oportunitățile pe care le au părțile terțe pentru recuperarea energiei din nămol se limitează la co-procesarea în fabricile de ciment, termocentralele fiind excluse deoarece sunt uzate și nu dețin permis de incinerare a deșeurilor. Toate cele nouă fabrici de ciment sunt autorizate să co-proceseze deșeurii, și în principiu sunt dispuse să accepte șlamul, dar solicită plata unor taxe ("gate fee" – taxa de poartă) pentru a-și acoperi costurile operaționale suplimentare, al căror nivel depinde de gradul de umiditate a șlamului și a puterii

calorifice a acestuia. Teoretic, fabricile de ciment dețin o amplă capacitate de co-procesare a șlamului, deși în practică aceasta va depinde de cerințele procesului de producție a cimentului din punct de vedere al echilibrului energetic, de alte tipuri de deșeurii ce sunt arse și de posibilele implicații privind emisiile de gaze și calitatea cimentului [37, 38].

O opțiune avută în vedere și implementată de o serie de operatori de apă uzată, o reprezintă construirea unor depozite de deșeurii dedicate evacuării șlamului. Ca să poată fi depozitat el trebuie să fie sub formă semi-solidă și fermentată cu conținut de cel puțin 20% SU. Șlamul se poate depozita separat sau (cel mai adesea) împreună cu deșeurile municipale. A doua variantă oferă posibilitatea de stabilizare a întregului volum de reziduuri și o reducere însemnată a fazelor lichide scurse ce conțin metale

Din punct de vedere practic, aceasta reprezintă o opțiune destul de atractivă întrucât îi oferă operatorului o variantă sigură de eliminare a șlamului. Costurile de evacuare pot fi reduse dar totuși, construcția unui depozit de deșeurii presupune costuri de investiții și trebuie realizată la aceleași standarde [39, 40]. Ar putea fi o opțiune pe termen scurt pentru operatori, premergătoare stabilirii unor metode de eliminare mult mai durabile (utilizarea pe terenul agricol, recuperarea de energie).

## **3.2. Caracteristicile calitative ale deșeurilor pulverulente rezultate din siderurgie**

### **3.2.1. Șlamul și praful de furnal**

Deșeurile feroase sub formă de praf în sectorul de furnale apar la toate operațiile de pregătire a minereului ca: manipulare în depozite, concasare, sortare, omogenizare, aglomerare, transport pe bandă și în toate operațiile în care minereul de fier este manipulat pentru alimentarea furnalelor [41].

Instalațiile de pregătire a încărcăturii feroase a furnalului, respectiv fabricile de aglomerare și instalațiile de pelletizare a minereului, sunt surse deosebit de bogate în praf de minereu cu un conținut de fier între 30-40% Fe [42].

O instalație de aglomerare cu o capacitate anuală de 1 milion de tone aglomerat, produce între 12-18 milioane  $m^3$  de gaze cu un conținut de praf de 3-6  $g/m^3$ . Gazul de furnal captat de la gura de încărcare a furnalului conține cantități însemnate de praf, de la 50-100  $g/cm^3$  la încărcăturile nepregătite granulometric până la 8-15  $g/cm^3$  la încărcăturile sortate și funcționarea cu presiune ridicată a gazului. Pentru a putea fi utilizat drept combustibil în instalațiile de ardere, gazul este captat și supus operațiilor de epurare și răcire.

Folosindu-se un sistem de epurare în mai multe trepte conținutul de praf de furnal din gazele evacuate se reduce la 0,01 $g/Nm^3$  față de 25-100  $g/Nm^3$  la evacuare, praful de furnal astfel recuperat, evaluat la cca. 30 kg/t de fontă (are un conținut de 40% Fe și 18-20%C). Restul de praf, separat din gazul de furnal prin intermediul unui procedeu de spălare formează șlamul de furnal. Acest șlam are un conținut ridicat de zinc și părți uleioase care reprezintă un obstacol în reutilizarea lui în instalațiile de aglomerare.

Valorificarea prafului/șlamului de furnal în instalațiile de aglomerare sau în furnale este dăunătoare din cauza prezenței Na, K, Zn, Pb, Cd, S, Cl, uleiurilor, etc. Elementele alcaline acumulate în furnal, din cauza reacțiilor ciclice și împiedicării desfășurării normale a operațiilor, micșorează permeabilitatea încărcăturii, distrug zidăria refractară, etc. În plus, cianurile acestor elemente alcaline duc și la probleme de poluare a mediului [42].

O compoziție chimică medie pentru diferite tipuri de șlamuri sunt redată în tabelul 3.2.

**Tabelul 3.2. Analiza chimică a șlamului/praf de aglomerare-furnale pentru câteva centre siderurgice din România**

Denumire deșeu	Compoziția chimică, (%)								
	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	S	Altele
<b>Șlam furnal ArcelorMittal Galați</b>	29,24	0,93	8,45	8,0	3,86	0,97	0,55	0,73	47,27
<b>Praf furnal ArcelorMittal Galați</b>	31,19	2,04	36,82	6,06	5,81	1,59	0,29	-	16,20
<b>Șlam furnal Călan</b>	23,91	4,5	15,55	13,93	13,35	2,19	0,48	0,05	26,04
<b>Șlam Bataga Hunedoara</b>	30,35	6,44	10,9	14,06	10,01	2,57	0,96	1,11	23,61

### 3.2.2. Șlamul și praful de oțelărie.

La toate agregatele de elaborare a oțelului ce folosesc oxigenul de mare puritate, care, suflat în baia de oțel pentru accelerarea reacțiilor de afânare, apar deșeuri feroase sub formă de praf. Astfel, la cuptoarele Martin, la care se folosește oxigen, se produce un volum de gaze evacuate de 5-8 m<sup>3</sup>/t de oțel cu un conținut de diferiți oxizi care ajung în perioada de afânare la 5-8 g/m<sup>3</sup> de gaz.

Convertizoarele care folosesc oxigenul prin suflarea pe la partea superioară, cum sunt cele de la ArcelorMittal Galați, produc în gazele de evacuare cantități de praf ce variază între 30-50 g/m<sup>3</sup>, ceea ce revine la 10-25 kg praf pe tonă de oțel elaborat. Praful brut antrenat de gazele evacuate la convertizor poate fi separat prin procedeele de desprăfuire uscată ca praf de oțelărie sau prin procedee de desprăfuire umedă ca șlam de oțelărie [42].

Combinatele care au instalații de aglomerare recirculă o parte din praful de oțelărie și șlam la producerea aglomeratului. Spre deosebire de praf, șlamul are un conținut ridicat de zinc ce variază de la 1,8-7,8 %. Când provine de la elaborarea oțelului din deșeuri de tablă galvanizată, el nu poate fi introdus direct la aglomerare ci se supune operațiilor de tratare pentru purificare cu recuperare de zinc. Compoziția chimică a diferitelor tipuri de șlam/praf de oțelărie sunt prezentate în tabelul 3.3.

**Tabelul 3.3 Analiza chimică a șlamului și prafului de oțelărie pentru câteva centre siderurgice din România**

Denumire deșeu feros	Compoziția chimică, (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>total</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S	P	Zn
Șlam de oțelărie	79,58	2,91	58,66	0,71	0,32	8,9	0,38	0,10	-	0,1	2,2
Praf de oțelărie (TMK-Reșița)	65,56	5,96	50,52	6,23	-	14,8	3,3	3,5	1,02	0,18	0,008
Prafului de la oțelărie (O,S,M, II Hunedoara)	84,56	3,49	61,90	2,24	0,57	2,12	0,83	4,23	0,36	-	0,55

În ceea ce privește clasarea granulometrică prafului de oțelărie provenit de la OSM II – Hunedoara (se mai găsește încă depozitat în hale dezafectate), s-au



făcut sitând 10 kg din acest tip de deșeu. În tabelul 3.4 este prezentat rezultatul experimentului.

**Tabelul 3.4. Clasare granulometrică**

Denumire deșeu feros	Compoziția granulometrică, (%)			
	sub 0,5μm	0,5-1,0μm	1,0-1,5μm	peste 1,5μm
Praf de oțelărie	12,23	66,48	13,52	7,77

### 3.2.3. Zgură de oțelărie

Zgurile reprezintă aproximativ 70% din deșeurile rezultate în cadrul sectorului siderurgic, de aceea, prelucrarea acestora în scopul obținerii de produse noi, utilizabile în alte ramuri ale economiei naționale, sau reciclarea zgurilor în diverse etape tehnologice din cadrul unui combinat integrat reprezintă o problemă de strategie în politică de protecție a mediului în sectorul siderurgic [43].

Problema valorificării zgurilor siderurgice a prezentat interes încă din secolul XVI, cunoscând o evoluție gradată, astfel încât în prezent gradul de valorificare pe plan mondial al zgurii de furnal este de 98%, al zgurii de convertizor de 80%, iar pentru cea de cuptor electric de 60%. Zgurile Martin acolo unde mai există depozitate în halde sunt procesate în vederea utilizării diverse.

Zgurile de oțelărie sunt supuse procesării în vederea extragerii fracției feroase (fier metalic și fier legat chimic), în vederea reciclării acestora la oțelării (fierul metalic), furnale și aglomerare (fierul metalic și cel legat chimic), iar fracția neferoasă la construcția autostrăzilor, drumurilor, parcuri, diguri, condiționare sol (amendament calcaros) și fertilizare (îngrășământ, în mod deosebit zgurile bogate în fosfor) etc. [45, 46].

Utilizarea zgurii de convertizor la furnal-pe lângă faptul că ele pot înlocui minereul de fier și de mangan, acestea contribuie și la micșorarea necesarului de calcar pentru formarea zgurii de furnal. Utilizarea acestor zguri la furnal, înlocuind parțial materialele de încărcătură cu bazicitate redusă (ce conțin Fe și puțin Mn) a condus la creșterea productivității furnalului și la micșorarea consumului de cocs [41, 42, 44].

Atunci când sunt utilizate la aglomerare au ca efect economisirea materialelor ce conțin Fe și Mn, creșterea productivității mașini de aglomerare, creșterea scoaterii de aglomerat și îmbunătățirea proprietăților lui de rezistență (micșorarea cotei de mărunț rezultate). Caracteristicile zgurilor procesate atât la Galați cât și la Hunedoara se prezintă în tabelul 3.5.-3.6.

**Tabelul 3.5. Compoziția chimică a zgurii de oțelărie**

Denumire deșeu feros	Compoziția chimică, (%)					
	Fe	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
Zgură de oțelărie Galați	28,84	40,22	12,31	1,97	4,56	4,56
Zgură de oțelărie Buituri -Hunedoara	19,3	35,3	18,38	6,53	9,2	6,83

Din literatura de specialitate rezultă că soluția adoptată pentru extragerea deșeurilor feroase din zgură este cea electromagnetică. Recuperarea fierului din zgura de oțelărie are o importanță economică mare, metalul recuperat reprezentând 2-4% din producția de metal lichid [9, 41, 44, 45, 46, 47, 48].

**Tabelul 3.6. Compoziția chimică a zgurei de oțelărie Hunedoara**

Denumire deșeu feros	Compoziția chimică, (%)							
	Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	S
Zgura de oțelărie Hunedoara-fracție feroasă	43,8	12,0	9,6	16,0	18,0	6,10	4,9	0,25
Zgura de oțelărie Hunedoara -fracție deferizată	13,4	11,47	3,18	20,17	32,9	11,5	7,93	0,23

### 3.2.4. Țunderul

Sectorul de laminare dintr-un combinat siderurgic constituie cea mai însemnată sursă de poluare a apei industriale, datorită țunderului (oxid de fier) și uleiului în suspensie rezultate în cursul diferitelor operații de răcire și curățire care au loc în procesul de laminare [45, 47]. Astfel, apele reziduale de la laminare conțin particule de oxid de fier-țunder într-o cantitate ce variază între 1 g/l în cazul laminoarelor de benzi la cald și tablă groasă și 5 g/l în cazul laminoarelor degresoare. Deșeurile feroase sub formă de praf re folosibil în cazul unui combinat este de circa 20 mii t cu un conținut de circa 70% fier, la 1 milion de tone oțel.

La aceasta se mai adaugă și oxizii de fier ce apar la instalațiile de flamare în flux, aplicate în scopul asigurării calității de suprafață a semifabricatelor laminate. Deșeurile feroase în bucăți constituie cantitatea cea mai importantă în cadrul sectorului de laminoare.

Țunderul rezultă din operațiile de încălzire și laminare la cald. Prin operații de laminare la cald, semifabricatele turnate continuu încălzite, sunt transformate prin operații succesive în alte semifabricate sau produse finite din oțel. Prin oxidarea suprafeței oțelului în timpul procesului de prelucrare la cald, rezultă țunderul sau arsura de fier (20–50 kg/t de produs). Țunderul provenit de la oțelurile slab și înalt aliate conține elemente dăunătoare, care pot impurifica pe perioade lungi de timp solul și apele freatică. Întrucât țunderul este un material foarte bogat în fier, el prezintă importanță economică [47, 48].

În tabelul 3.7 se prezintă compoziția chimică a mai multor surse de țunder din siderurgia națională.

**Tabelul 3.7. Analiza chimică a deșeurilor tip țunder din industria siderurgică**

Deșeu feros	Compoziția chimică, (%)							
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe	W	Ulei
Țunder ArcelorMittal Galați – medie	1,76	0,63	0,3	0,99	0,484	72,32	-	-
Țunder ArcelorMittal Galați – Haldă	0,21	0,22	0,01	1,64	0,61	67,45	-	-
Țunder ArcelorMittal Hunedoara - TC	0,46	0,15	-	-	0,86	68,19	-	-
Țunder Oțelinox Târgoviște	0,87	0,36	0,11	-	0,80	67,77	-	-
Țunder ArcelorMittal Roman - țunder uleios	0,46	0,15	0,01	-	0,85	68,38	12-15	7-8
Țunder Arcelormittal Roman - țunder uscat	0,41	0,12	-	-	0,87	68,26	-	-
Țunder TENARIS Silcotub Zalău	0,39	1,11	0,79	-	0,51	72,16	-	-

În prezent nu există un procedeu de retopire a țunderului, iar procedeele bazate pe pirometalurgia minereurilor necesită investiții mari. Deși poate furniza fier și căldură în proces, inconvenientul principal ce limitează posibilitatea reciclării țunderului la aglomerare îl reprezintă conținutul de ulei. Utilizarea țunderului uleios în încărcătura mașinilor de aglomerare, poate cauza arderi înăbușite în instalațiile de desprăfuire electrostatică ale acestora. Reciclarea în cantități însemnate impune tratarea acestuia pentru reducerea conținutului de ulei, limitându-se conținutul de ulei al țunderului ce poate fi introdus în instalația de aglomerare la 0,1–0,5%.

### 3.2.5. Deșeu sideritic

Avem în vedere sterilul rezultat de la fabricile de preparare a minereului de fier de tip siderită, precum și concentratul rezultat din concentrarea magnetică a sterilului pe care îl vom numi concentrat de fier secundar sau concentrat secundar sideritic de fier [42, 44, 47]. Compoziția chimică a deșeurii sideritice se prezintă în tabelul 3.8

**Tabelul 3.8. Compoziția chimică a deșeurii sideritice din iazurile de decantare**

Nr, Crt	Material	Compoziția chimică, (%)							
		SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
1.	Deșeu iaz decantar	34,39	7,01	7,84	9,12	2,87	16,39	6,68	1,35
2.	Concentrat sideritic secundar	19,86	9,92	18,64	21,0	3,16	20,22	7,56	2,29
3.	Steril secundar	37,60	6,30	5,58	6,45	2,87	15,16	6,58	1,41

În zona Hunedoarei, în urma preparării minereului sideritic utilizat în procesarea aglomeratului, există trei iazuri de decantare cu deșeu sideritic la Teliuc (figura 3.3.).



**Fig.3.3. Planul de încadrare în zonă a amplasamentelor studiate**

Compoziția granulometrică a deșeurii sideritice se prezintă în tabelul 3.9.

**Tabelul 3.9. Clasare granulometrică**

Denumire material	Clase granulometrice, (%)						
	< 25 μm	25-56 μm	56-90 μm	90-180 μm	180-315 μm	315-500 μm	> 500 μm
Deșeu sideritic	2,19	3,30	6,42	32,79	50,72	3,97	0,61

### 3.2.6. Șlamuri de la acoperiri anticorozive

Acoperirea de protecție anticorozivă are ca scop protecția metalului de bază împotriva coroziunii. Acoperirea electrochimică (ca de exemplu: cadmiere, cromare, cuprare, nichelare, pasivizare, zincare) este un procedeu de depunere a unui strat aderent de metal sau aliaj, în scopul obținerii unei suprafețe cu proprietăți și dimensiuni diferite de ale materialului de bază și de asemenea în scop decorativ, protector sau funcțional de îmbunătățire a rezistenței anticorozive.

Zincarea la cald este un procedeu termic de acoperire a organelor de asamblare, având ca principală caracteristică grosimea stratului de zinc și nu masa pe unitatea de suprafață [38, 39].

Acoperirea prin conversie, ca: brunare, fosfatare, realizează depunerea (obținută chimic sau electrochimic), constând dintr-un compus al stratului metalic superficial (final).

Brunarea conferă rezistența la coroziune numai prin protecții suplimentare. La brunare suprafețele se colorează (negru, albastru, brun), în urma tratamentului chimic de oxidare superficială a pieselor din oțel în soluții alcaline la cald.

Fosfatarea constă în formarea unei pelicule protectoare de fosfați, insolubili, prin imersie sau pulverizare, din soluții adecvate. Fosfatare cu fosfat de mangan, ca o măsură de protecție anticorozivă, este utilizat pe scară largă în industria auto, precum și în alte industrii, de exemplu pentru a trata componentele instalațiilor frigotehnice, compresoare și pompe de ulei etc. Grosimea stratului de acoperire și mărimea a cristalului de fosfat de mangan, sunt influențate într-o măsură mai mare, comparativ cu fosfatare cu fosfat de zinc, de pre-tratamentul mecanic, termic, chimic și de suprafața piesei de prelucrat înainte de fosfatare. De exemplu, agenți de curățare în alcaline apoase de curățare sau de decapare în acizi produce acoperiri cu o textură mult mai aspră.

Scopul acestor procese este de a realiza un strat rezistent la coroziune, pe un metal de bază sau pe un material plastic. Astfel, piesele supuse acestor procese, sunt introduse în băi cu acid sau bază în vederea curățării. După fiecare baie de proces, componentele sunt curățate prin diferite tehnici, cu volume diferite volume de apă. Dacă la băile de proces (băile de decapare și de degresare) se vor utiliza sisteme de aspirație adecvată, se vor putea atinge și menține, valorile pentru concentrațiile de substanțe periculoase din atmosfera de la locul de muncă la limitele prevăzute în Uniunea Europeană și în legislația națională, și chiar se vor putea obține valori sub aceste limite, preîntâmpinând astfel o influență nefastă asupra personalului de lucru .

Prin urmare apa de proces conține toate substanțele chimice (acizii, agenți de degresare, săruri metalice), prin urmare ele trebuie să fie pre-tratate înainte de descărcarea într-un sistem de apă reziduală. Aceste procese generează șlamuri umede, care sunt depozitate în cele mai multe cazuri. Pentru caracterizarea șlamurilor se apelează la indicatori generali (umiditate, pH, raport mineral volatil, etc.) și indicatori specifici (metale, detergenți, uleiuri, grăsimi, etc.) în funcție de proveniența apei uzate.

Cea mai mare parte din șlamul rezultat de la operațiile de acoperiri anticorozive a fost eliminată prin incinerare, depozitare sau eliminare în mare respectiv ocean, și doar o cantitate mică refolosită în agricultură. Totuși în ultimii ani tehnologiile termice de prelucrare a șlamului (nămolului) au demonstrat că poate oferi o "reutilizare benefică" [49].

În tabelul 3.10. se prezintă compoziția chimică a diferitelor tipuri de șlam provenit de la trei tipuri de acoperiri anticorozive.

**Tabelul 3.10. Compoziție chimică a șlamurilor provenite de la acoperiri**

Deșeu	Compoziția chimică, (%)							
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZnO	CaO
<b>Șlam de la zincare</b>	0,60	4,27	2,87	15,95	62,31	0,35	11,38	0,18
<b>Șlam de la fosfatare</b>	7,26	35,85	27,33	8,99	8,09	7,26	6,32	0,11
<b>Șlam de la brunare</b>	6,07	31,34	19,47	9,56	24,83	0,12	6,32	0,13

Toate opțiunile de reutilizare a șlamului trebuie să gestioneze în mod adecvat acești contaminanți pentru a oferi lumii o bună protecție a mediului/sănătății [49].

### 3.3. Tehnologii de valorificare a subproduselor și deșeurilor

#### 3.3.1. Considerații tehnologice

Prelucrarea deșeurilor este un complex amplu de operații tehnologice mecanice (preparare mecanică) și termice (preparare termică), pentru aducerea acestora într-o formă care să permită valorificarea lor rațională. Alegerea tehnologiilor de preparare a deșeurilor, este determinată de compoziția lor chimică, de forma sub care se află elementele utile sau dăunătoare în deșeuri, de particularitățile proprietăților fizice ale acestora (în special cele granulometrice, umiditatea etc.), de cantitățile depozitate, respectiv cele rezultate frecvent pe fluxurile tehnologice și de destinația produsului realizat (elaborare fontă, oțel sau feroaliaje) [41, 42].

Complexitatea proprietăților deșeurilor, nu permite prepararea lor printr-o singură operație. Transformarea deșeurilor în subproduse sau materii prime pentru industria siderurgică sau alte industrii, are loc printr-o succesiune de operații metalurgice și procese ce se constituie în fluxuri tehnologice de prelucrare [41, 50].

În funcție de proprietățile deșeurilor și de scopul urmărit, operațiile de preparare se realizează prin [9]:

- metode fizico-mecanice fără transformări chimice sau structurale;
- metode fizico-chimice cu transformări chimice și structurale.

Din punct de vedere al scopului urmărit, operațiile de preparare se clasifică:

- operații de modificare sau îmbunătățire a granulației materialelor
  - sfărâmarea prin care se realizează reducerea dimensiunilor materialelor;
  - clasarea care realizează separarea materialelor pe clase cuprinse între anumite dimensiuni;
  - transformarea în bucăți a materialelor fine ce se realizează mecanic prin brichetare sau peletizare și termic prin aglomerare-sinterizare
  - operații auxiliare: eliminarea apei (prin procedee mecanice- deșlamare, îngroșare, filtrare sau prin procedee termice-uscarea), desprăfuirea aerului sau gazelor, amestecarea și omogenizarea, transportul, depozitarea, evacuarea apelor, etc. Deșeurile sunt preparate pentru a elimina din ele anumite substanțe sau elemente dăunătoare (plumb sau zinc din materialele feroase, uleiuri din tunder, etc.). Tehnologii precum hidrociclonarea, peletizarea, brichetarea, aglomerarea realizează o corecție a compoziției granulometrice, precum și o separare la un randament ridicat a metalelor neferoase din compoziția deșeurilor feroase mărunte și pulverulente supuse preparării. Ele se aplică în prezent, cu rezultate satisfăcătoare, atât pentru îmbunătățirea compoziției granulometrice, cât și pentru reducerea conținutului de metale neferoase, în Japonia, Germania, SUA, Olanda,

Austria [9]. În Japonia, combinate siderurgice cum sunt Nagoya, Kawaishi, Muroran și Kimitsu utilizează de mai bine de cincisprezece ani aceste procedee.

### 3.3.2. Tehnologiile de preparare mecanică

Tehnologiile de preparare mecanică se bazează pe operații de clasare și concentrare a materialelor pulverulente și mărunte [41].

Operațiile de clasare realizează separarea materialelor după dimensiuni, în vederea obținerii unor produse în anumite limite de granulație, și a unor sorturi de calitate diferite (clasare selectivă). Clasarea materialelor mărunte și pulverulente se poate realiza volumetric sau simptotic (gravitațional).

Clasarea volumetrică este o separare bazată pe diferența de dimensiuni a particulelor, iar clasarea gravimetrică realizează separarea particulelor pe clase după viteza de cădere într-un fluid.

Clasarea simptotică se poate realiza umed-clasare hidraulică, sau uscat-clasare pneumatică.

Prin concentrare se realizează valorificarea materialelor pulverulente prin îmbogățire în partea utilă și îndepărtarea cât mai avansată a părții sterile. De asemenea, se realizează separarea substanțelor utile între ele când produsul inițial conține mai multe componente utile. Procedeele de concentrare sunt diferite în funcție de caracteristicile substanțelor, cele mai importante fiind: concentrarea gravitațională, flotația, separarea magnetică, separarea electrostatică, concentrarea prin dizolvare. Hidrociclona intră în categoria procedeele de clasare simptotică (gravitațională) a deșeurilor mărunte și pulverulente ce se bazează pe deplasarea particulelor într-un fluid. Mișcarea particulelor, este rezultatul acțiunii forțelor datorate câmpului de accelerație la care sunt supuse particulele, forței gravitaționale și forțelor de rezistență opuse de fluid. După principiul separării și modul de evacuare a produselor, hidrociclona intră în categoria clasoarelor centrifuge. Schema de principiu a procedurii de hidrociclona șlamului de furnal aplicată la combinatul Kawaishi Japonia este prezentată în figura 3.4.

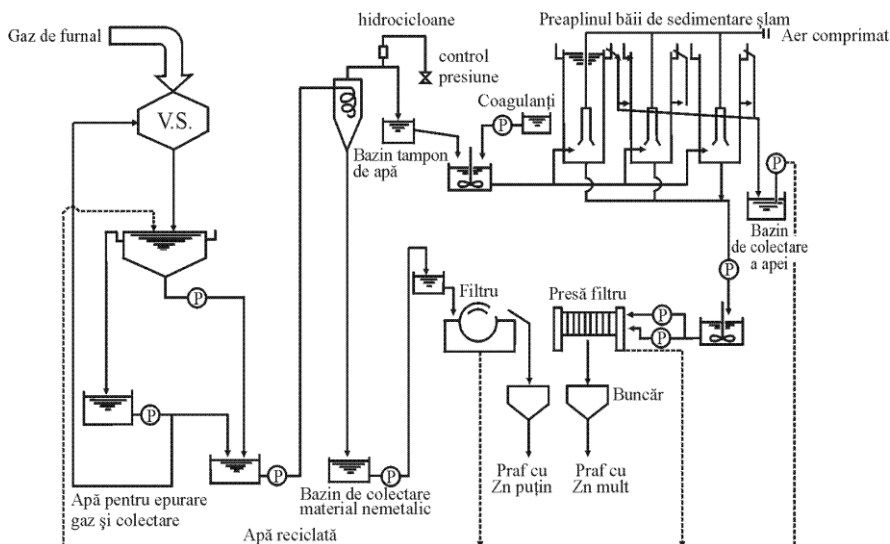


Fig.3.4. Prelucrarea șlamului de furnal prin hidrociclona la Kawaishi, Japonia [9]

În urma procesării se obține un praf cu conținut scăzut de zinc ce urmează a fi peletizat sau brichetat [42]. El poate fi reciclat în procesul de aglomerare cu rezultate satisfăcătoare. Din proces rezultă și un praf cu conținut ridicat de metale grele, praf ce urmează a fi livrat beneficiarilor din industria neferoasă. Instalația de la Kawaishi are o capacitate de prelucrare a șlamului de furnal de aproximativ 1500 t/lună, obținându-se un randament de dezincare cuprins între 60 și 80%.

La combinatul Ijmuiden Hoogovens Olanda funcționează o astfel de instalație, cu o capacitate de 60.000t/an și prelucrează șlamul de furnal cu următoarea compoziție medie:  $Fe \approx 35\%$ ,  $Zn \approx 0,8\%$ ,  $Pb \approx 0,2\%$  și  $C \approx 31\%$ . Schema instalației de la Ijmuiden este prezentată în figura 3.5.

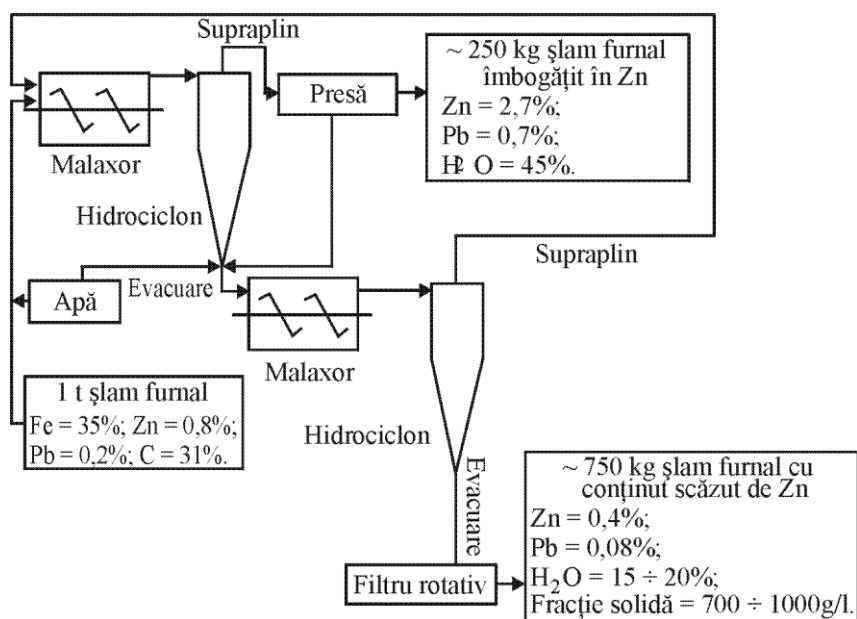


Fig. 3.5. Valorificarea șlamului de furnal prin hidroclonare la Ijmuiden Hoogovens Olanda [9]

### 3.3.3. Tehnologii de preparare termică

Procedeele de valorificare a deșeurilor mărunte și pulverulente necesare transformării lor în bucăți mari se realizează prin [9]:

- procedee de aglomerare mecanică: brichetarea și peletizarea;
- procedee de aglomerare termică: aglomerarea sau sinterizarea.

#### 3.3.3.1. Valorificarea prin brichetare

La această variantă, de regulă în șarja de brichetare se utilizează mai multe deșeuri feroase, cu adaosuri de prafuri cu conținut ridicat de carbon și praf de var. Considerăm foarte eficientă tehnologia utilizată la firma Thyssen-Krupp Stahl (TKS), Germania, unde deșeurile feroase mărunte și pulverulente sunt procesate sub formă de brichete hexagonale cu dimensiunea de 100mm respectiv 56 mm, care după un

timp de întărire de 5 zile sunt încărcate în cuptoare-cuvă de tip Hamborn, cu o productivitate de 15t/h [51].

Brichetarea realizează comprimarea materialelor fine (până la 3–5 mm sau 6–10 mm) în forme geometrice, cu sau fără liant, sub acțiunea unor forțe exterioare mari ( $50...100 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  pentru brichetarea fără liant).

Operația de brichetare constă în: prepararea, amestecarea și omogenizarea deșeurilor cu liantul pentru asigurarea granulației și umidității optime, presarea amestecului, întărirea, transportul și depozitarea brichetelor [41, 51]. Amestecarea și omogenizarea se realizează (figura 3.6) în tobe de amestec, amestecătoare cu melc, malaxoare cu palete. Presarea se efectuează în prese cu cilindri rotativi și prese cu piston (figura 3.6). Întărirea brichetelor se face prin rece (ca urmare a adaosurilor de lianți) și la cald prin sinterizare (figura 3.7-3.8).

Factorul de bază în procesul tehnologic de brichetare este valoarea presiunii specifice. S-a constatat că, la început, cu cât această presiune este mai mare, cu atât brichetele obținute sunt mai rezistente. Totuși, pentru fiecare tip de minereu sau concentrat în parte, mărimea presiunii specifice are o anumită valoare limită, peste care nu se este indicat să se treacă, deoarece rezistența nu mai este influențată favorabil, ci dimpotrivă duce la sfărâmarea piesei. În general acest fenomen negativ are loc la o presiune de  $2000 \text{ daN/cm}^2$  [9, 41]. De asemenea, pentru brichetare pot fi folosite mai multe tipuri de utilaje cu diferite productivități (prese cu valțuri, prese inelare etc.) [9, 52]. Presele utilizate în operațiile de brichetare sunt cu presiune unilaterală sau bilaterală. Rezultate mai bune, din punct de vedere al densității de presare pe înălțimea de încărcare a formei de brichetare, se obțin prin acțiune cu presă bilaterală.

Din practică s-a stabilit că diferența de densitate, în secțiune crește cu creșterea înălțimii brichetei. Timpul de menținere al brichetelor sub presiune, este de asemenea un factor important în operația de brichetare.



**Fig.3.6. Amestecarea materialelor**





**Fig.3.7. Compactarea materialelor prin presare și vibrație**



**Fig.3.8. Brichete obținute prin presare și vibrație**

### 3.3.1.2. Valorificarea prin peletizare

Prin peletizare se obțin globule (pelete) din deșeuri pulverulente în stare umedă, prin prelucrarea în instalații rotative speciale după un flux tehnologic prestabilit. Fluxul tehnologic al procesului de peletizare cuprinde:

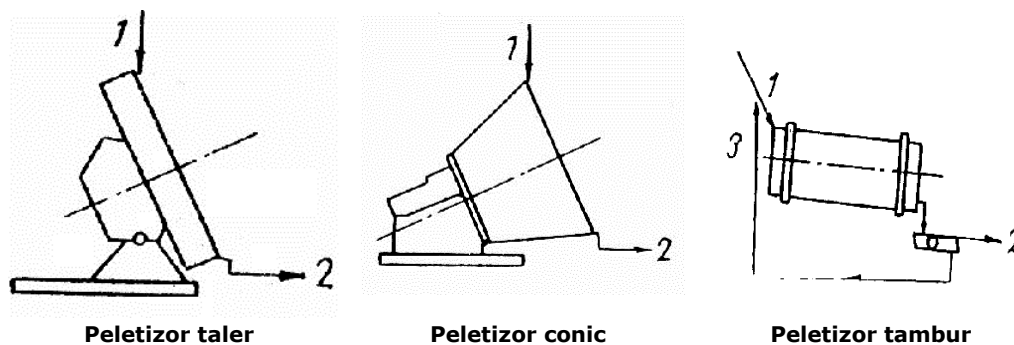
- pregătirea minereurilor;
- obținerea peletelor crude din materialele pulverulente;
- durificarea peletelor crude prin uscare sau ardere pentru asigurarea rezistenței la șoc mecanic și termic.

Lierea particulelor foarte fine are loc sub acțiunea forțelor de adeziune, amplificate de ciocnirea particulelor la rostogolire. În procesul de peletizare, granulația materialului are un rol esențial. Granulația optimă trebuie să fie sub 0,1-0,2 mm (65-80 % material cu granulație sub 0,074 mm), ajungând la 1-3 mm dacă materialul peste 0,2 mm nu depășește 10-15% [53].

Umiditatea optimă a materialului depinde de granulație și de proprietățile superficiale ale granulelor. Peletizarea este favorizată de prezența lianților (argilă, var,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ , leșii sulfite, bentonite,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Dimensiunile peletelor

sunt influențate de viteza de rotație, și variază între 10-30 mm. În procedeele de peletizare se obțin mai multe tipuri de pelete: oxidate, prereduse, cu autoîntărire.

Cercetările privind factorii cei mai importanți care duc la creșterea rezistenței peletelor, au arătat ca aceștia sunt legați în mod special de creșterea grăunților prin unirea particulelor mici. Adaosurile suplimentare introduse în amestecuri pot avea o influență pozitivă asupra creșterii rezistenței la compresiune a peletelor. Dintre aceste adaosuri, adaosul de CaO în anumite proporții poate duce la creșterea rezistenței la compresiune a peletelor. Sunt cunoscute trei tipuri de instalații, prezentate în figura 3.9, pentru producerea peletelor crude:



**Fig.3.9. Schema instalațiilor pentru obținerea peletelor crude:**

1 – amestec de peletizare; 2 – pelete crude; 3 – retur

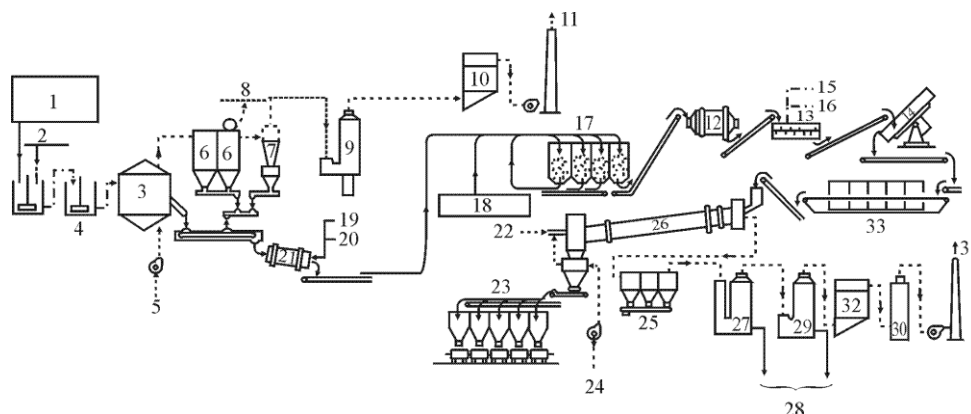
Desfășurarea normală a peletizării pe o asemenea instalație este asigurată de:

- stabilirea corectă a turației și unghiului de înclinare al talerului;
- stabilirea corectă a locului de stropire și de introducere a materialului crud;
- stabilirea cantității de material introdus pe taler;
- stabilirea timpului optim de staționare a peletelor în instalația de peletizare pentru a atinge dimensiunea dorită.

Peletizorul cu taler constă dintr-un disc care are prevăzut un perete lateral, care se rotește acționat de un mecanism moto-reducător. Discul are posibilitatea înclinării de la poziția orizontală până la  $45^{\circ}$ , în timpul funcționării, în funcție de natura materiilor prime alegându-se înclinare dorită. Introducerea materialului în strat constant în tobă, sub pulverizatorul de umiditatea, în timp ce acesta se rotește, conduce la formarea germenilor de pelete. Germenii, odată rostogoliți spre partea inferioară a tobei, în deplasarea spre celălalt capăt, își sporesc diametrul, deci dimensiunile.

În mod practic, o singură trecere prin tobă nu poate asigura formarea completă, nici din punct de vedere cantitativ și nici dimensional a peletelor, lungimea tobei nesatisfăcând acest lucru. Din această cauză, după ieșirea din tobă, peletele, de dimensiuni diverse, sunt sortate sferele subdimensionate și cele supradimensionate sfărâmate fiind reintroduse în fluxul tobei. Parțial, creșterea dimensiunii poate fi asigurată și de stratificarea materialului care se mai găsește în tobă. Din exploatare, se estimează că modul de încărcare fiind foarte important pentru desfășurarea normală a peletizării, încărcătura nu trebuie să depășească 5% din volumul tobei.

În figura 3.10. se prezintă varianta tehnologică de obținere a peletelor oxidate prin clorurare (Japonia).



**Fig.3.10. Schema tehnologică de obținere a peletelor oxidate prin clorurare (Yawata, Japonia ) [9]:**

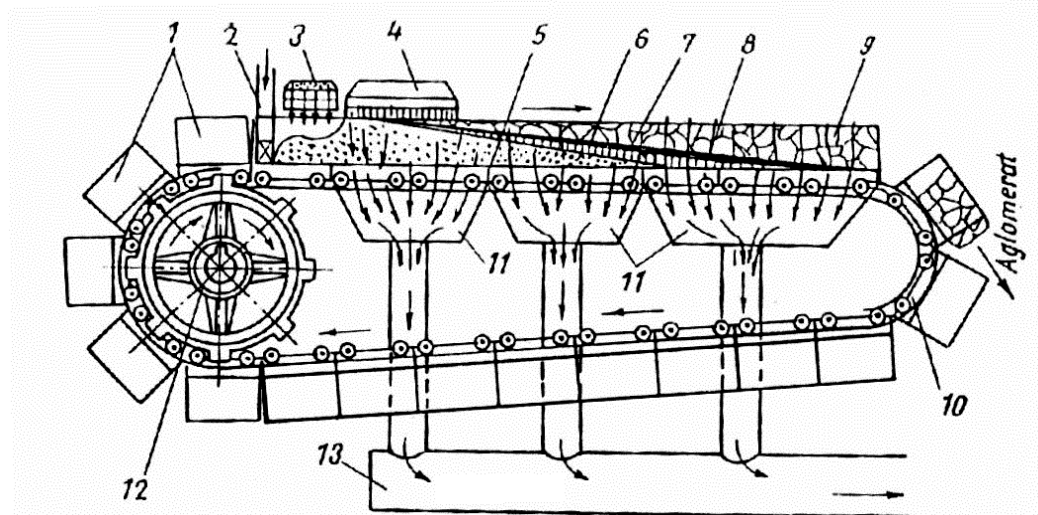
1 – praf de la oțelărie și furnal; 2 – apă; 3 – cuptor de prăjire; 4 agitator; 5 – aer; 6 – boiler; 7 - ciclon; 8 – abur; 9 – scrubber; 10 – precipitat electrostatic; 11 – coș; 12 – moară cu bile; 13 – moară; 14 – pelletizor; 15 - soluție CaCl<sub>2</sub>; 16 – apă; 17 – buncăre; 18 – cenuși piritice; 19 – soluție FeCl<sub>2</sub>; 20 – soluție CaCl<sub>2</sub>; 21 – stropitor; 22 – combustibil; 23 – buncăre; 24 – aer; 25 – captare praf; 26 – cuptor rotativ; 27 – răcitor; 28 – recuperare căldură; 29 – turn epurare; 30 – instalație de desulfurare a gazului; 31 – coș; 32 – electrofiltru; 33 – uscare pelete

Dintre acestea, pelletizarea cu auto-întărire (la rece) a prafurilor și șlamurilor prezintă inconvenientul că peletele astfel obținute necesită o perioadă de stocare de câteva zile, pentru a obține o rezistență la compresiune satisfăcătoare cerințelor procesului de elaborare a fontei în furnal.

### 3.3.2. Tehnologii de preparare termică-aglomerarea

Aglomerarea termică este procedeul cel mai răspândit de transformare în bucăți a minereurilor mărunte. Flexibilitatea procesului de aglomerare permite conversia în aglomerat a unei varietăți de materiale, de la minereurile fine de fier la prafurile rezultate în instalațiile de epurare a gazelor evacuate la aglomerare, furnale, oțelărie, concentrate de minereuri de fier, alte materiale mărunte și pulverulente cu conținut de fier (de ex. țunder) [53]. Aglomerarea realizează o concentrare în elemente utile și prin îndepărtarea compușilor sau elementelor volatile (S, CO<sub>2</sub>, As).

Procesul are loc pe mașina de aglomerare sub influența căldurii rezultate din arderea combustibilului prezentată în figura 3.11. Acest proces începe din momentul trecerii stratului pe sub cuptorul de aprindere, când se produce aprinderea combustibilului în încărcătură și aglomerarea în stratul superficial. Prin acest strat superficial de aglomerat în stare incandescentă se aspiră aer din atmosferă și se continuă procesul de ardere a combustibilului în profunzime.



**Fig.3.11. Banda de aglomerare de tip Dwight-Lloyd [7]:**

1 - cărucior; 2 - dispozitiv de alimentare cu pat de protecție; 3 - dispozitiv de alimentare cu amestec de aglomerare; 4 - cuptor de aprindere; 5 - pat; 6 - zonă cu amestec umed; 7 - zonă de uscare și încălzire a încărcăturii; 8 - zonă de ardere și aglomerare; 9 - aglomerat; 10 - capăt de descărcare a benzii, 11 - camere de aspirație; 12 - mecanism de acționare, 13 - conductă colectoare

Fabricile de aglomerare sunt parte integrantă a fluxurilor de producere a fontei și oțelului într-un combinat siderurgic integrat. Procesele fizico-chimice care însoțesc aglomerarea pot fi periodizate astfel:

- procese care au loc în faza gazoasă și solidă în perioada creșterii temperaturii în amestecul de aglomerat de la temperatura ambiantă până la apariția fazelor lichide;
- procese ce au loc între fazele lichidă-solidă-gazoasă din momentul apariției fazei lichide până la temperatura maximă;
- procese ce au loc în timpul răcirii aglomeratului între aerul aspirat și fazele solide, precum și în interiorul fazelor solide de la temperatura maximă la temperatura ambiantă.

În primul grup de procese intră: arderea combustibilului, eliminarea umidității, disocierea carbonaților, disocierea și oxidarea sulfurilor, descompunerea hidraților și interacțiunea complexă între componenții amestecului de aglomerare și produsele rezultate.

Deși în ansamblu la aglomerare aerul este în exces, în zonele din vecinătatea particulelor de combustibil atmosfera este reducătoare. În urma interacțiunii dintre vaporii de apă și cocs se formează o oarecare cantitate de hidrogen care în produsele de ardere reprezintă 1,5-3%. Produsele gazoase au în conducta de colectare următoarea compoziție: 10-25%CO<sub>2</sub>, 2,5-5% CO și 2,8-6,9% O<sub>2</sub>. Introducerea calcarului în încărcătura conduce la creșterea conținutului de CO<sub>2</sub> în gazele evacuate. Înălțimea zonei de uscare este de 5-30 mm, durata rămânerii unei particule în zona de uscare este de 1,5-2 min.

Asupra procesului de aglomerare, care în general este caracterizat prin viteza de aglomerare și calitatea aglomeratului obținut, au influență o serie de factori, printre care cei mai însemnați sunt:

- calitatea pregătirii materiilor prime pentru asigurarea unei permeabilități ridicate a stratului de material, permeabilitate influențată la rândul ei de granulația componentelor amestecului, forma granulelor și uniformitatea acestora, umiditatea amestecului de șarjă;
- calitatea aprinderii amestecului de șarjă, influențată de natura combustibilului sau amestecurilor, calitatea aerului de combustie și tipul instalațiilor de combustie;
- utilizarea în amestecul de aglomerare a diferiților intensificatori;
- componenta mineralogică a minereurilor utilizate.

Instalația de aglomerare este o soluție pentru reciclarea deșeurilor mărunte și pulverulente, oferind posibilitatea prelucrării unor mari cantități de astfel de materiale. Pentru valorificare în instalația de aglomerare este necesar ca aceasta să aibă o serie de adaptări constructive care să facă posibilă prezența în încărcătura supusă aglomerării a materialelor foarte fine, precum materialele prăfoase și șlamurile.

Cantitățile de materiale care pot fi prelucrate prin sinterizare sunt limitate de influența pe care acestea o au asupra calității aglomeratului sau fontelor, a funcționării instalației de aglomerare sau furnalului. Restricțiile sunt impuse pe de o parte de conținutul de substanțe alcaline, plumb și zinc din materialele ce vor constitui încărcătura furnalului, iar pe de altă parte de conținutul de sulf și fosfor pe care îl aduc în fonta lichidă.

Analiza efectuată de Comitetul European Pentru Furnale (EBFS) în 12 combinate siderurgice integrate din Europa (situate în Austria, Belgia, Finlanda, Franța, Germania, Italia, Suedia, Anglia, Olanda) arată că în instalațiile de aglomerare se valorifică de la 32 la 102 kg deșeuri/tonă de aglomerat [7-9].

Cantitățile variază între 170.000 - 500.000 t/an, adică între 43,6-85% din totalul acestora:

- praful colectat de la electrofiltrele instalațiilor de aglomerare este reciclat funcție de compoziția sa chimică între 0 și 100% în încărcătură;
- praful de furnal este aproape în totalitate recirculat la sinterizare, în timp ce șlamul de furnal nu este utilizat în mod obișnuit datorită conținutului său ridicat de zinc și plumb, materiale uleioase. Conținutul ridicat de carbon din praful de furnal face ca acesta să furnizeze combustibil suplimentar în procesul de aglomerare;
- cantitățile de praf și șlam de convertizor variază funcție de conținutul de zinc care la rândul său depinde de calitatea fierului vechi utilizat la elaborarea oțelului;
- țunderul poate fi procesat la aglomerare dacă conținutul său de ulei este limitat între 0,1-0,5%.
- praful colectat de la electrofiltrele instalațiilor de aglomerare este reciclat funcție de compoziția sa chimică între 0 și 100% în încărcătură;
- cantitățile de praf și șlam de convertizor variază funcție de conținutul de zinc, care la rândul său depinde de calitatea fierului vechi utilizat la elaborarea oțelului;
- țunderul poate fi procesat la aglomerare dacă conținutul său de ulei este limitat între 0,1- 0,5%.

Utilizarea acestor deșeuri metalice ca adaosuri în încărcătura supusă aglomerării este condiționată, alături de compoziția chimică, de granulație și de gradul de amestecare. Cu excepția țunderului, toate celelalte materiale sunt

constituite din particule foarte fine, granulația lor variind în limite foarte mari. Ele acționează în timpul aglomerării, în principal ca material de aderență.

### **3.4. Valorificarea prin metoda CARBOFER**

Pentru producerea carboferului se utilizează țunder, șlam de la laminare, praf de oțelărie, praf de furnal, șlam de la aglomerare, praf de var, praf de cărbune, etc. Pe plan mondial carboferul se utilizează atât la elaborarea fontei în furnal, fiind insuflat în amestec cu praf de cărbune prin gurile de vânt ale furnalului (de exemplu, la furnalul nr.2 din cadrul uzinei Maxhutte, Germania se utilizează 97-123 kg carbofer/tonă de fontă), cât și la elaborarea oțelului în cuptoarele electrice cu arc (de exemplu la Co-Steel Sheermess, Marea Britanie, la un cuptor de 100 t se insuflă 300 kg carbofer/min, printr-o lance cu diametru de 36 mm, la o presiune de 4-5bar). Utilizarea carboferului ca înlocuitor a agenților uzuali de spumare a zgurii la cuptoarele cu arc electrice, prezintă atât un aspect ecologic cât și unul economic.

Aspectul ecologic este redat de diminuarea semnificativă a poluării mediului atât prin creșterea gradului de valorificare a deșeurilor pulverulente cât și prin reducerea spațiilor de depozitare a acestor deșeuri. Aspectul economic este reflectat prin transferul cheltuielilor de depozitare (55-110 €/tonă de deșeu) către alte scopuri.

Pe plan național, până în prezent, reciclarea acestor deșeuri s-a făcut prin aglomerare la fabricile de aglomerare din unitățile siderurgice, și prin peletizare la unități din industria chimică (de exemplu, reciclarea deșeurilor feroase provenite din industria chimică la Turnu Măgurele).

Pe plan internațional, pe lângă tehnologiile amintite, se practică frecvent procesarea prin brichetare, mai ales pentru deșeurile cu granulație peste 3mm, în acest sens evidențiem tehnologiile de reciclare și gospodărire a deșeurilor la Thyssen-Krupp Stahl AG [54].

În prezent, în România deșeurile nu sunt reintroduse decât în proporție de până la 25% în circuitul economic și în plus, cele rezultate în mod curent din procesele de fabricație (praf de oțelărie, țunder) sunt depozitate o parte pe halde, iar o altă o parte în halele industriale dezafectate ca urmare a închiderii definitive a unor fluxuri tehnologice. Depozitarea pe halde sau în iazuri are efect negativ asupra mediului, la nivel aer, apă și sol.

### **3.5. Procedeuul Hamborn**

#### **3.5.1 Considerații tehnologice**

Deșeurile cu conținut de fier, fier și carbon rezultate în procesele siderurgice în cea mai mare parte aceste materiale sunt readuse în fluxul tehnologic. Din totalul de deșeuri rezultate în industria siderurgică circa 96% sunt reciclabile, restul de 4% reprezintă molozuri nereciclabile depozitate la haldă (nereciclabile în industrie, dar în anumite condiții pot fi utilizate ca material de umplutură în construcții). Din cantitatea totală, circa 14% se poate valorifica în exterior, în principal prafuri de la epurarea gazelor de la furnale, aglomerare și oțelării Valorificarea deșeurilor feroase în exterior reprezintă pentru industria siderurgică o povară financiară (costuri mari pentru preluarea deșeurilor). Pe această piață a materiilor prime secundare, prețurile sunt stabilite de către utilizatori. Pentru a evita această dependență,

industria siderurgică a dezvoltat tehnologii proprii de preparare sau a participat la asemenea proiecte [9].

De exemplu, pentru șlamul rezultat de la epurarea gazului de furnal a fost preconizată o instalație de tratare în pat fluidizat cu recirculație. Într-un proiect pilot la Thyssen-Krupp Stahl (TKS) s-a dovedit că acest procedeu va fi convenabil atât pentru șlamul de furnal cât și pentru șlamul cu țunder. Costurile însă sunt prea mari în comparație cu prețul pieței, la valorificarea externă.

### 3.5.2. Procedeeul cuptor –cuvă Hamborn

După o comparare a tuturor tehnologiilor disponibile, TKS a ales în 1997 procedeeul care utilizează cuptorul cu cuvă. Prafurile și șlamurile feroase, deșeurile feroase mărunte cu conținut de fier (în cea mai mare parte legat sub formă de oxizi), urmează a fi reduse, cu obținerea de fontă. Se încarcă brichete obținute la rece din materiale menționate cu adaosuri de carbon. Motivele pentru alegerea acestei tehnologii au fost:

- procedeeul folosește o tehnologie apropiată de cea din furnal;
- costuri de investiție mai mici decât la alte procedee;
- flexibilitate în producție;
- se produce fontă, zgură și gaz, care pot fi utilizate într-o uzină integrată fără dificultăți;
- posibilitatea de a prelua deșeurile metalice cum sunt "urșii" de oțelărie, sau particule magnetice (fracția magnetică) din zgurile metalurgice (de oțelărie).

Caracteristica principală a procedeeului constă în omogenizarea avansată a șarjei de brichetare (particule de oxid de fier și de reducător – aici cocs mărunț) astfel încât să rezulte o suprafață de reacție mare. La cca. 1000<sup>0</sup>C are loc prin reacția Bell-Boudouard între particulele învecinate de oxid de fier și de cocs mărunț, reducerea până la fierul metalic. La testările de laborator, brichetele supuse experimentărilor, au fost metalizate complet în câteva minute. În cuptorul cu cuvă încărcătura străbate sațiul cuptorului în circa 20 min.

Pentru testarea procedeeului pe perioade mai lungi de timp, a fost construit un cuptor cu cuvă proprie de o mărime care să permită o testare economică. Toate experimentările s-au efectuat în cadrul societății TKS-AG. Pentru această TKS-AG împreună cu parteneri săi au înființat sectorul "Hamborne Schachtofen GbR". Proiectul a fost finanțat cu mijloacele "Thermo-Program-lui" Comisiei Europene. Cuptorul a fost dimensionat pentru o producție de fontă de 15t/h (egală cu producția ce se realiza la S.C. SIDERMET S.A. Călan la un furnal de 250 m volum util, unitate complet dezafectată în prezent) și o încărcătură constând în cea mai mare parte din brichete. Aceasta corespunde aproximativ resursei TKS-AG de deșeuri feroase utilizate.

În paralel cu construcția instalației a fost optimizată fabricația brichetelor. După numeroase încercări s-a ajuns la două formate de "brichete hexagonale", cu grosimea de 100, respectiv 56 mm (latura hexagonului este egală cu grosimea). Deșeurile feroase, prafuri fine de oxizi, șlam de furnale și șlam de țunder, au fost amestecate cu cocs mărunț și lianți, după care au fost presate sub formă de brichete. După un timp de întărire de 5 zile, brichetele au fost încărcate în cuptorul – cuvă. Conținutul de fier al acestora a fost de peste 50%. Încărcătura se compune din brichete, fier vechi, cocs și adaosuri pentru a se asigura formarea unei zguri cu bazicitate corespunzătoare.

După un timp de întărire de 5 zile, brichetele au fost încărcate în cuptorul-cuvă. Conținutul de fier al acestora a fost de peste 50%. Încărcătura se compune

din brichete, fier vechi, cocs și adaosuri pentru a se asigura formarea unei zguri cu bazicitate corespunzătoare.

În tabelul 3.11 se prezintă materialele de încărcare folosite pentru cuptorul cu cuva Hamborn.

**Tabelul 3.11. Materiale de încărcare (procesate sub formă de brichete) pentru cuptorul cu cuvă Hamborn**

<b>Deșuri la TKS_AG</b>		
<b>Prafuri de oțelărie</b>	179 200t/an	47%
<b>Țunder uleios</b>	44 300t/an	12%
<b>Șlamul de la furnal</b>	21 500t/an	5%
<b>Total TKS</b>	244 500t/an	64%
<b>Deșuri de la Krupp-Mannesmann</b>		
<b>Șlamuri de oțelărie</b>	106 400t/an	28%
<b>Diferite prafuri și șlamuri</b>	31 100t/an	8%
<b>Total KM</b>	137 500t/an	36%
<b>Total încărcătură</b>	382 000t/an	100%

### 3.5.3. Rezultate experimentale.

Cuptorul –cuvă Hamborn a intrat în exploatare în iulie 1999. După ce au depășit principalele probleme legate de funcționarea instalațiilor, a fost optimizată calitatea materialului refractar din punct de vedere al durabilității.

Într-o primă campanie de lucru, au fost produse aproximativ 50.000 t de fontă din deșuri feroase și au fost prelucrate peste 5000 t brichete. S-a putut constata că proporția brichetelor în raport cu alte materiale feroase are o influență slabă asupra calității fontei și zgurii. În cursul experimentărilor, cota de brichete a putut fi crescută de la 10% până la 70% din încărcătura metalică, fără înrăutățirea funcționării cuptorului. La o cotă de 70%, respectiv 21 t brichete/h, în încărcătură (total încărcătură metalică 30t/h), cuptorul a realizat producții de 15 t fontă /h și 5 tone zgură/h. A fost astfel dovedită funcționarea economică a procedurii. În afară de aceasta, se pot prelucra "urși" și alte resturi metalice cu conținuturi nedefinite de fier și în bucăți până la 600 mm, scoarțe de oțel și zgură, precum și zgură de oțelărie fracția feroasă, obținându-se fontă cu analiză chimică și temperatură corespunzătoare pentru a putea fi utilizată la oțelărie.

Cuptorul-cuvă este foarte flexibil în legătură cu treapta intermediară a procesării brichetelor, unde pot intra materiale în proporții foarte diferite. Se analizează și varianta insuflării directe, prin lance a unor prafuri, variantă care urmează a fi experimentată mai târziu.

Din punct de vedere al lui TKS-AG, prin funcționarea cuptorului cuvă au fost realizate trei scopuri importante:

- deșeurile feroase pot fi valorificate 100%;
- resturile feroase cum sunt "urși" pot fi prelucrate intern cu obținerea de fontă;
- valorificarea externă a deșeurilor feroase (cca.14%) va fi evitată în foarte mare măsură, iar costurile actuale de valorificare externă, vor scădea sensibil.

Consider că se poate procesa în acest tip de cuptor, alături de brichete și aglomerat și de asemenea pelete. Referitor la aglomerat, în condițiile lucrului pe flux mini-mills se poate produce în instalație discontinuă. În funcție de structura sortimentală granulometrică a deșeurilor, se poate adopta soluția de prelucrare



prealabilă a deșeurilor în vederea procesării în cuvă. De asemenea trebuie avut în vedere faptul că se pot procesa și deșeuri provenite din exterior, ceea ce duce la obținerea de beneficii financiare pentru procesator.

### 3.6. Reciclarea folosind cuptor cu vatră rotativă (RHF)

Procedeul RHF-Demag SMS, se bazează în principiu pe reducerea directă a oxizilor de fier, în cele mai multe cazuri fiind procesate prafuri de oțelărie.

Această tehnologie constă în două stadii: primul, de producere a peletelor brute în faza de pregătire a materiei prime, iar cel de-al doilea, transformarea peletelor brute în fier redus direct (DRI) într-un cuptor cu vatră rotativă.

Un amestec de deșeuri feroase pulverulente și praf de cărbune este peletizat într-un tambur (tobă) sau pe disc pentru a forma pelete brute cu dimensiunea de 9-15 mm, de unde sunt transportate cu o bandă transportatoare la cuptorul cu vatră rotativă.

Un sistem de încărcare proiectat special, distribuie peletele uniform pe vatră, grosimea optimă a stratului de pelete fiind 20-30 mm (2-3 straturi de pelete). Prin intermediul vetrei rotative, peletele parcurg cele trei zone ale cuptorului rotativ în timp de 8-10 min (în funcție de cerințele produsului), unde sunt reduse până la burete de fier (DRI).

Atmosfera din aceste trei zone, este reglată prin utilizarea arzătoarelor și a aerului suflat, pentru a satisface exigențele energetice și metalurgice ale procesului. Cea mai mare temperatură a cuptorului, de aproximativ 1350°C, este atinsă în zona finală de reducere.

Căldura transferată la pelete este dată de radiația de la gazele de deasupra peletelor și vetrei. Este de notat faptul că transferul termic nu este dat de conducție, ci predominant de radiație. Diametrul peletelor crude este de regulă sub 20 mm. Dacă peleta are diametrul peste 20mm, transferul de căldură este prea lent în interiorul peletei (ca urmare a creșterii distanței de la suprafața peletei la centru acesteia). Astfel, viteza de transfer totală este scăzută, în ciuda faptului că viteza foarte mare a fluxului mare de căldură este dată de radiație. Unul sau două straturi de pelete se află pe fundul vetrei. Figura 3.12 ilustrează ideea transferului de căldură și a reacțiilor în RHF [9].

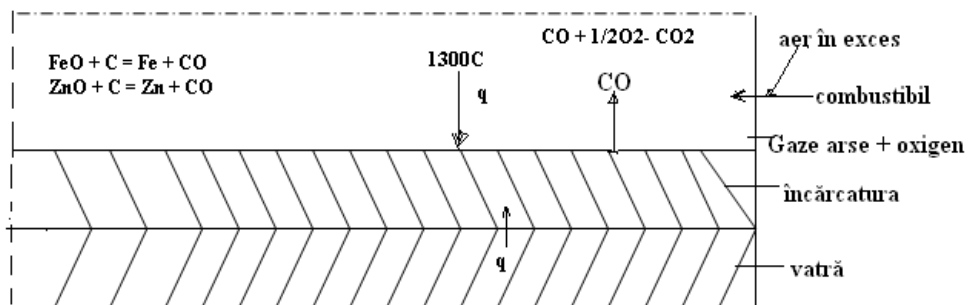


Fig.3.12 Procesele din cuptorul inelar cu vatră mobilă

Este preferabil pentru transferul de căldură ca pe fundul vetrei să nu fie mai mult de trei straturi de pelete, deoarece productivitatea totală a RHF este scăzută.

Carbonul și oxizii de carbon și cei de fier din pelete, reacționează când temperatura peletelor arse este peste 1100°C rezultând fierul metalic și monoxidul

de carbon, respectiv dioxid de carbon. Oxizii de zinc și plumb reacționează de asemenea cu carbonul din pelete, rezultând zinc și plumb metalic, și evident oxizi ai carbonului. Aceste metale la temperatura din cuptor se evaporă și trec în gaze, fiind astfel eliminați din pelete în RHF. Alte impurități, metalele alcaline, halogeni etc., sunt eliminate parțial din pelete.

Prin arderea combustibilului gazos furnizat de arzătoare și monoxidul de carbon rezultat din reducerea peletelor, se obține energia necesară procesului tehnologic de reducere a fierului, zincului și altor oxizi.

Reducerea oxidului de fier formează în jurul peletelor un strat de gaz bogat în monoxid de carbon. Acesta oferă protecție împotriva agresiunii bioxidului de carbon și vaporilor de apă (gaze oxidante) din gazul de deasupra peletelor, astfel că reacțiile de reducere ale peletelor continuă lent.

Formarea startului de monoxid de carbon este foarte importantă pentru reacțiile din RHF. Procentul total de dioxid de carbon din gazele arse trebuie să fie mare pentru a obține mai multă căldură prin combustie și, în același timp, procentul de gaz din jurul peletelor să fie scăzut pentru o viteză de reducere mare a oxizilor de fier, plumb și zinc. Aceste două condiții sunt date pentru RHF în același timp, deoarece transferul de căldură prin radiație depinde de cantitatea de CO<sub>2</sub> (gaz triatomic). Radiația furnizează de asemenea condiții cu o viteză mare de transfer de căldură, care conferă viteze mari de reacție a oxizilor de fier și zinc. La RHF, transferul de căldură, îl constituie stadiul de control al vitezei de reducere a oxizilor de fier și zinc. Astfel, reacțiile din RHF sunt mult mai rapide decât la alte procese de reducere. Reducerea oxizilor de fier și zinc se termină în 5-10 minute în RHF, dar în alte procese continuă până la 10 ore.

RHF are trei zone: încălzire, zonele I și II de reducere. Temperatura fiecărei zone este controlată pentru a obține performanțele dorite în fiecare dintre ele. În zona de încălzire este luat în considerare în special transferul de căldură pentru încălzirea peletelor. În zona de încălzire nu au loc reacții de reducere.

În zona de reducere I, temperatura și presiunea gazului sunt controlate pentru a obține o viteză mare de reacție. Reacțiile de reducere din această zonă sunt foarte rapide. În zona de reducere II, condițiile sunt controlate pentru a promova atât reacția de reducere, cât și pe cea de sinterizare.

Ca urmare a rezultatelor bune obținute la reciclarea prafului în RHF, cercetătorii au experimentat utilizarea nămolului (șlamului), într-o instalație cu circuit tehnologic separat. Tehnica necesară este aceea de a ști cum să fie tratat nămolul care este compus din particule foarte fine și conține 80% apă. Astfel, s-a dezvoltat un sistem nou de deshidratare și un proces nou de aglomerare pentru nămol, care permite RHF să prelucreze nămol cu conținut mare de apă.

În funcție de procedeu (funcționarea cuptorului și compoziția amestecului), este posibilă reglarea conținutului de carbon al DRI între 0,5-5%. Metalizarea totală este între 75% și 94%.

DRI cald este răcit special, evitând re-oxidarea. Alternativ, o presă cu role compactează DRI în fier brichetat la cald (HBI), care evită re-oxidarea și asigură o manipulare mai ușoară a materialului. În tabel sunt prezentate caracteristicile chimice și fizice tipice ale DRI și HBI obținute prin utilizarea RHF.

Cuptorul cu vatră rotativă, ca modalitate de fabricație a DRI, constituie o soluție viabilă de reciclare, în special pentru combinatele care utilizează furnalele. Amestecul de deșeuri dintr-o societate siderurgică tipică (flux integrat) constă din reziduuri generate de furnale, secție de convertizoare, mașinile și liniile de finisare.

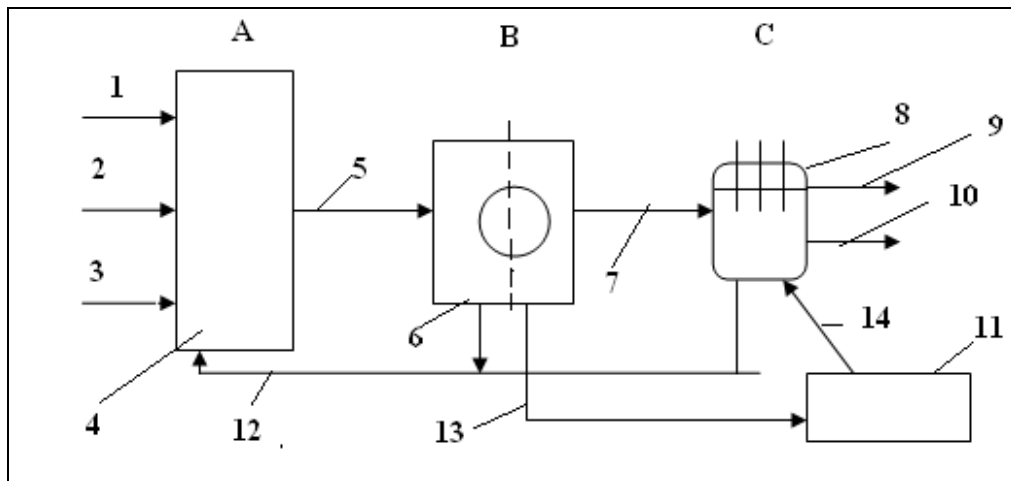
În tabelul 3.12. sunt prezentate caracteristicile chimice și fizice tipice ale DRI și HBI obținute prin utilizarea RHF.

**Tabelul 3.12. Caracteristicile chimice și fizice ale DRI și HBI**

Proprietate	DRI	HBI
Fe total %	>70	>70
Metalizare în Fe %	>75	>90
$C_{fix}$ , %	<1	<2-5
$Y_n$ , %	<0.2	<0.2
$Na_2O + K_2O$ , %	<0.4	<0.4
Rezist la compresiune daN/m <sup>2</sup>	>30	>800
Retur (<5 mm), %	<15	<2

Cercetări interne au arătat că utilizarea DRI-RHF într-un furnal existent devine interesantă la o cantitate de 100000 t/an de deșeu de prelucrat. Ținând cont de proprietățile chimice și fizice ale DRI sau HBI produse în RHF, pe lângă celelalte alternative de utilizare (furnal și alte agregate pentru obținerea fontă lichidă, convertizor), cele mai bune par să fie furnalele. Când volumul deșeurilor care trebuie să fie tratate atinge 300000 t/an, și anume, dacă este necesară o sursă suplimentară de fontă lichidă pentru a satisface necesitățile oțelăriei, atunci procesul de elaborare a oțelului numit **RedSmelt** pare a fi mai competitivă [9].

Tehnologia convențională RedSmelt (figura 3.13) este împărțită în trei stadii procesuale majore: pregătirea materie prime într-o unitate de peletizare, încălzirea și reducerea într-un cuptor cu vatră rotativă și reducerea chimică finală și topirea într-un cuptor cu arc submersat (SAF).

**Fig.3.13. Metoda RedSmelt**

A - pregătirea materiilor prime, B- Încălzire și reducere chimică,  
C - Reducere chimică finală și topire

1- praf; 2- reducător; 3 - fontă; 4 - peletizare; 5 - pelete;  
6 - cuptor cu vatră; 7 - DRI; 8 - cuptor cu arc SAF; 9 - metal; 10- zgură;  
11 - generator de putere; 12 - praf și deșuri reciclate; 13- abur; 14 - electricitate

Un cuptor cu arc submersat (SAF) alimentat cu electricitate în aval de flux topește DRI cald până la fontă și zgură. Trei electrozi ai SAF sunt submersați în baia de zgură topită de deasupra, și ca urmare a rezistenței acestora la conducerea curentului electric, este transformat în căldură. Căldura suplimentară este transferată zgurii prin arcul electric. Acest principiu generează căldură pentru diferitele reacții metalurgice, adică încălzirea și topirea DRI în cuva cuptorului. SAF operează cu electrozi continui la care pasta crudă (în special antracit, cocs, smoală, gudron) este umplută în tuburi cilindrice din oțel, cu nervuri interioare, sudate cap la cap, cel inferior fiind consumat în cuptor. Electrozii sunt reglați în funcție de proces, iar alunecarea este executată conform consumului de electrozi. Tehnologia RedSmelt este adecvată pentru oțelării cu exigențe suplimentare la fontă lichidă, cum sunt secțiunile de furnale sau microuzinele. Microuzinele moderne, bazate pe cuptoarele electrice cu arc, consideră că încărcarea cu fontă lichidă mărește producția de oțel. Dacă deșeurile nu permit generarea cantității necesare de fontă lichidă, la amestec se pot adăuga minereuri. Aceasta va îmbunătăți calitatea fontei lichide. Numai unitățile RedSmelt cu o capacitate de până la 500000 t/an de deșuri procesate sunt fezabile.

### 3.7. Concluzii

Pe baza studiului efectuat privind procedeele de valorificare a deșeurilor feroase mărunte, pulverulente, cât și cele sub formă de nămoluri și șlamuri pot fi concluzionate următoarele:

- ❑ Deșeurile din această categorie prin aplicarea unui procedeu și tehnologii adecvate de procesare pot fi reciclate în proporție de 100% ceea ce conduce la extinderea gamei de materie primă pentru siderurgie, la gradului de poluare a mediului ambiant și evident efectul pozitiv asupra dezvoltării durabile.
- ❑ La alegerea procedeeului și tehnologiei de valorificare trebuie să se aibă în vedere compoziția chimică și granulometrică a deșeurilor, precum și destinația produsului obținut.
- ❑ În cazul deșeurilor care conțin în proporție mare elemente neferoase ( în mod deosebit zinc) este indicată o procesare prealabilă a acestora pentru recuperarea zincului, iar la cantități peste 25% zinc procesarea specifică metalurgiei neferoase după care șlamul rezultat să fie procesat în siderurgie.
- ❑ În funcție de fluxul siderurgic (integrat sau mini-mills) este indicat să se aleagă procedeul de valorificare.
- ❑ Consider că prezintă interes toate cele 6 procedee de reciclare, deținătorii de aceste deșuri pot alege un procedeu clasic sau unul neconvențional

## **CAPITOLUL 4**

### **ECHIPAMENTE UTILIZATE ÎN CADRUL EXPERIMENTĂRILOR ȘI CARACTERISTICILE CALITATIVE ALE DEȘEURILOR RECICLATE**

#### **4.1. Metodologia de lucru. Aparatură utilizată în experimentări**

Strategia și programul experimental au fost concepute astfel, încât să fie posibilă realizarea unui studiu coerent privind analiza deșeurilor și tehnologiile de procesare a acestora. Astfel, programul experimental a propus mai multe serii de experimente de valorificare a acestor produse și subproduse rezultate de la epurarea apelor uzate sub diferite forme, utilizând pe lângă aceste șlamuri, diferite deșeuri pulverulente feroase (rezultate în mod deosebit pe fluxurile de elaborare și procesare a semifabricatelor), precum și aditivi (praf de var, ciment, bentonită, etc.) prezentate în tabelul 4.1.







Aceste deșeuri au fost colectate din puncte diferite: deșeuri pulverulente feroase (prafuri și șlamuri) din iazuri și halde industriale, fluxurile de aglomerare și elaborare a fontei, elaborarea oțelului în cuptoare electrice cu arc și convertizoare cu oxigen, ținător și șlam de ținător de la turnarea continuă, laminoare, acoperiri anticorozive, etc. Pentru fiecare experiment în parte probele au fost caracterizate corespunzător proprietăților fizice și chimice, compoziția granulometrică, teste de stabilitate chimică, densitate, etc.

Studiile experimentale precum și interpretarea rezultatelor obținute au fost realizate cu ajutorul echipamentelor tehnologice, prezentate în tabelul 4.2, din cadrul laboratoarelor de Chimie, Bază Energetică și de Materii Prime, Topituri Metalice, din cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara, Universitatea Politehnică Timișoara [41, 42, 55].




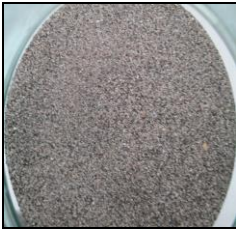






Pe baza datelor experimentale s-a propus schema tehnologică de valorificare a produselor și sub-produsele rezultate de la epurarea apelor uzate, prezentată în figura 4.1. În schema tehnologică de procesare a deșeurilor feroase luate în studiu, având în vedere limitele mari de variație a compoziției granulometrice, precum și proveniența acestora s-a prevăzut cele trei procedee clasice de valorificare.

Cercetările au fost orientate predominant pe valorificarea deșeurilor prin aglomerare, avându-se în vedere obținerea aglomeratului pre-redus, cu un grad de metalizare cât mai ridicat. Am considerat că un aglomerat pre-redus chiar cu un conținut de fier mai scăzut, poate fi utilizat în încărcătura cuptoarelor electrice cu arc, la fel că și scoarțele feroase provenite din procesul de prelucrare a zgurilor de oțelărie [55].




**Tabelul 4.1. Subproduse și deșuri pulverulente**

<p><b>Șlam de la protecție anticorozive</b></p>		
<p><b>Șlam de la epurarea apelor uzate</b></p>		
<p><b>Șlam de aglomerare furnal</b></p>		
<p><b>Țunder</b></p>		

**Tabelul 4.1. Subproduse și deșuri pulverulente**

<b>Praf de oțelărie electrică</b>		
<b>Concentrat din deșeu sideritic</b>		
<b>Bentonită</b>		
<b>Var</b>		
<b>Grafit</b>		

Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate



	DENUMIRE CARACTERISTICI	
1.	<p><b>Mașina de sitare vibratoare „Analysette 3” Fritsch</b> și cuprinde un număr de 5 site cu următoarele dimensiuni ale ochiurilor: 710, 450, 315, 250, 0 <math>\mu\text{m}</math>.</p>	
2.	<p><b>Balanta Sartorius</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• cantitatea minimă de măsurare: 0,5 g;</li> <li>• cantitatea maximă de măsurare: 2200 g;</li> <li>• Precizie: 0,01g</li> </ul>	
3.	<p><b>Moară cu bile</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ mărime inițială particulă : &lt; 4 mm;</li> <li>▪ mărime finală particulă: &lt; 1<math>\mu\text{m}</math> sau &lt; 0,1 <math>\mu\text{m}</math> la măcinare coloidală;</li> <li>▪ cantitatea ce poate fi măcinată: max. 220 ml;</li> <li>▪ număr posturi de măcinare: 1;</li> <li>▪ mărime incintă de măcinare: 500 ml;</li> <li>▪ timp de măcinare reglabil digital in intervalul: 1 sec – 99 min;</li> </ul>	





**Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate**

4.	<p><b>Moara cu rotor ZM200</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• principiul de funcționare : impact si forfecare;</li> <li>• mărime inițială particula: &lt; 10 mm;</li> <li>• mărime finală particula: &lt; 40 μm;</li> <li>• volum probă: 300 ml cu caseta standard;</li> <li>• turație rotor: 6.000 – 18.000 rot/min, reglaj continuu;</li> <li>• viteza periferica rotor: 31 – 93 m/s;</li> <li>• diametrul rotorului: 99 mm;</li> <li>• capacitate: 900 ml cu caseta;</li> </ul>	
5.	<p><b>Cuptor de topire (calcinare) Nabertherm model L15/12/B180</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• putere: 3,6kW;</li> <li>• temperatură maximă : 1700°C;</li> </ul>	
6.	<p><b>Cuptor de topire (calcinare) Nabertherm model LHT 02/17</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• putere: 3kW;</li> <li>• temperatură maximă: 1200°C;</li> </ul>	

**Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate**

7.	<p><b>Presa pentru presare</b> maxim 50tf</p>	
8.	<p><b>Masina de incercare la compresiune</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• domeniul I: 0–500 daN;</li> <li>• domeniul II: 500–1250 daN;</li> <li>• domeniul III: 1250–2500 daN;</li> </ul>	
9.	<p><b>Cuptor Tammann</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• capacitate 3 kg</li> <li>• tensiune 40 V;</li> <li>• intensitate 300 A;</li> <li>• trepte reglare brută 6;</li> <li>• trepte reglare fină 8;</li> </ul>	





**Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate**

10.	<p><b>Instalație pentru producerea aglomeratului</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• diametru exterior 2700 mm</li> <li>• diametru interior 2400mm</li> <li>• înălțime strat de aglomerare 400 mm</li> <li>• capacitate 18 dm<sup>3</sup></li> </ul>	
11.	<p><b>Cuptor cu inducție</b> cu următoarele caracteristici:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• capacitate 10 kg;</li> <li>• diametru creuzet 97 mm;</li> <li>• înălțime creuzet 220 mm;</li> <li>• frecvența curentului 100 KHz;</li> <li>• puterea transformatorului 150 KVA;</li> <li>• tensiunea primar 500 V;</li> <li>• tensiunea în secundar 167 V;</li> <li>• tensiunea variabilă 100/83/50 V;</li> <li>• puterea la înaltă frecvență 50 kW;</li> <li>• durata topirii 50 -60 min;</li> </ul>	

**Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate**

12.	<p><b>Peletizor</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• diametru taler 97 cm</li> <li>• înălțime taler 9 cm</li> <li>• unghi de înclinare 45</li> <li>• capacitate- 66474 cm<sup>3</sup> <ul style="list-style-type: none"> <li>• rotații/min 8</li> </ul> </li> </ul>	 
13.	<p><b>Moară Kollergang</b> capacitate de măcinare 50 kg/h;</p>	
14.	<p><b>Tobă de omogenizare</b> Cu capacitate 200kg/f</p>	

**Tabelul 4.2. Lista echipamentelor accesate**

15.	<p><b>Ciur vibrator cu clasare prin refuz</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• număr maxim de site/fracții granulometrice 7/8;</li><li>• capacitate de clasare 125 kg/h;</li><li>• dimensiunile ochiurilor cuprinse în intervalul 1-100 mm, respectiv (1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 25, 40, 50, 60, 80, 100 mm).</li></ul>	 
16.	<p><b>Etuvă</b> având următoarele caracteristici :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• temperatura maximă 220°C;</li><li>• capacitatea: 20 kg/h;</li></ul>	 

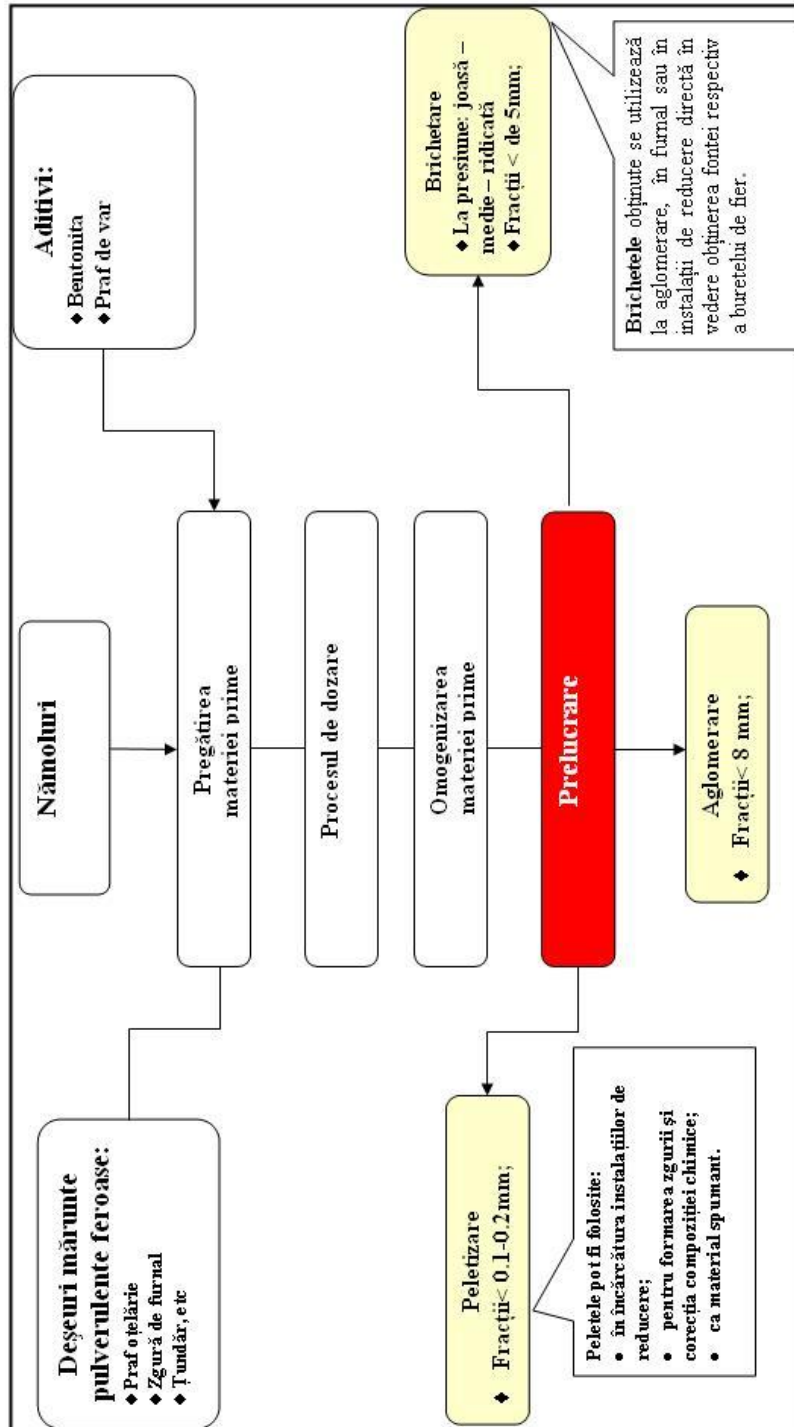


Fig.4.1. Fluxul general tehnologic de prelucrare în cadrul experimentelor de laborator

## 4.2. Caracteristicile calitative ale subproduselor și deșeurilor

Cantitățile importante generate, impactul negativ asupra mediului și potențialul economic datorat componenței utile, fierul, au impus găsirea de soluții pentru reciclarea acestora. Cunoașterea proprietăților permite stabilirea soluției tehnologice optime de reciclare/valorificare [39, 55].

Caracterizarea structurală a deșeurilor, este o etapă foarte importantă pentru a evalua fezabilitatea reciclării acestora. Determinările caracteristicilor calitative au fost efectuate în laboratoarele Facultății de Inginerie Hunedoara, a societății ArcelorMittal S.A. Hunedoara și a Universității Tehnologice Lulea (Suedia).

### 4.2.1. Șlam de la tratarea apei uzate

Șlamurile din siderurgie sunt purtătoare de fier sub formă de oxizi, în proporție destul de mare, astfel încât să fie justificată din punct de vedere economic reciclarea acestora în una din etapele tehnologice ale fluxului siderurgic integrat sau de tip mini-mills. În cazul în care sunt impurificate și cu substanțe organice este posibilă valorificarea lor în alte sectoare industriale.

Pentru a avea probe omogene și stabile pentru analiză, o cantitate de 5 kg de șlam umed (figura 4.2) a fost uscată și calcinată (figura 4.3) în Laboratorul de Chimie din cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara, după care a fost măcinat și sitat cu aparatul de sitare Fritsch tip Analysette 3 Spartan.



Fig. 4.2 Șlam (Mălina-Galați)



Fig. 4.3. Șlam uscat

Distribuția granulometrică a celor 2 probe de șlamuri sunt prezentate în figurile 4.4. și 4.5.

Compoziția chimică a șlamurilor rezultate de la epurarea apelor uzate sunt prezentate în tabelul 4.3. Se constată conținutul de oxid de fier ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mediu și cantitatea de oxid de calciu ( $\text{CaO}$ ), ceea ce îl face atractiv din acest punct de vedere.

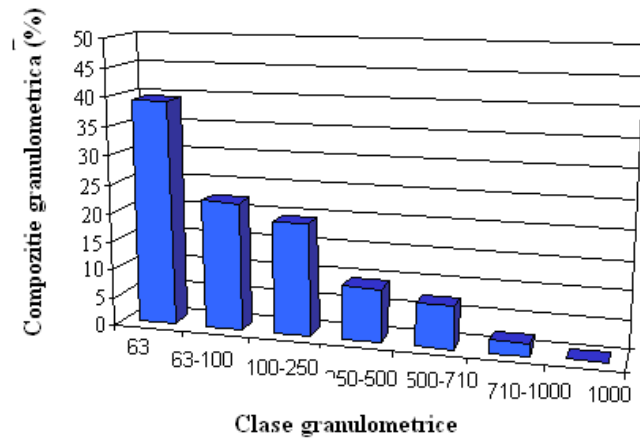


Fig.4.4. Compoziția medie granulometrică a șlamului (N1) de la epurare (Galați)



Fig.4.4. Compoziția medie granulometrică șlamului (N2) de la epurare (Galați)

Tabelul 4.3. Compoziția chimică a șlamurilor

Nr, crt,	Deșeu	Compoziția chimică, (%)							
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Alți oxizi
1	Șlam 1	60,24	18,15	1,61	0,86	0,13	0,21	0,29	18,51
2	Șlam 2	59,96	17,75	1,13	0,87	0,10	0,20	0,34	19,65

#### 4.2.2. Șlam de la acoperiri anticorozive

Tratamentele de suprafață generează cantități importante de șlamuri care sunt estimate la circa 1.000.000 t/an pentru Comunitatea Europeană. Acestea provin de la epurarea apelor reziduale, ape de spălare și soluții concentrate uzate, și sunt formate din hidroxizi metalici, conținând în general circa 80–90% apă.



Dificultatea tratării deșeurilor rezultate din activitățile de pregătire a suprafețelor metalice constă în faptul că acestea sunt foarte variate din punct de vedere al compoziției și proprietăților datorită tehnologiilor diferite de tratare a apelor reziduale și a modului de colectare aplicate de întreprinderi, făcând în unele cazuri imposibilă sau nerentabilă economic prelucrarea lor.

Probele de șlam au fost prelevate de la două linii de protecție anticorrosivă: protecție de fosfatizare-brunare și cea de zincare prezentate în figura 4.6.

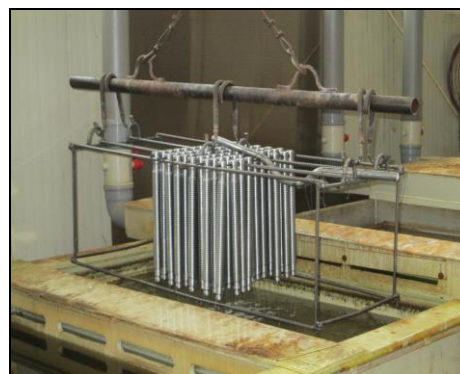


**Fig.4.6. Hala de producție cu linia automată de protecție anticorozivă**

După prelevarea probelor de șlam din bazinele prezentate în figura 4.7, de pe liniile de protecție (figura 4.8), această în cantitate de 5 kg s-a uscat în cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara după cum se observă în figurile 4.9-4.10 și a fost supus operațiilor de măcinare și clasare.



**Fig.4.7. Bazine de protecție**



**Fig.4.8. Operația de protecție**



Fig.4.9. Uscarea șlamului



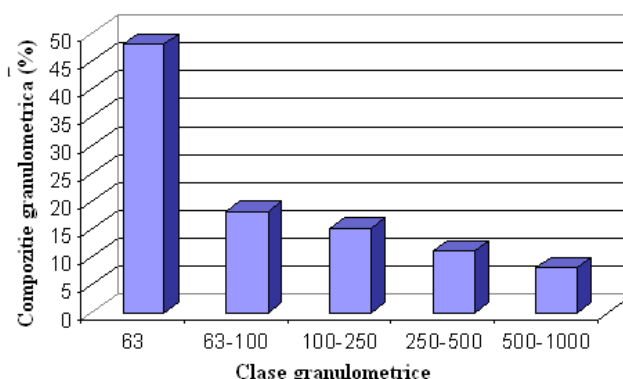
Fig.4.10. Șlam uscat

Pentru aprecierea calității acestor șlamuri provenite de la protecții anticorozive, s-au efectuat determinări ale caracteristicilor fizico-chimice și anume: compoziția granulometrică și compoziția chimică.

Fiecare probă a fost supusă unei operații de pregătire pentru a fi apoi analizată cu ajutorul:

- compoziției granulometrice folosind aparatul de sitare Fritsch;
- analizei microscopice cu scanare (SEM) cu microscopul Merlin Zeiss;
- analiza de difracție a razelor X (XRD) cu aparatul Siemens D5000X-ray.

Granulometria media a celor două șlamuri provenite de la protecțiile anticorozive este prezentată în figura 4.11.



**Fig.4.11. Compoziția medie granulometrică a șlamurilor de la protecție anticorozivă**

Morfologia probelor de șlam este relevantă în imaginile de microscopie electronică cu scanare (efectuate la Universitatea Technologică Lulea), prezentate în figurile 4.12-4.15. Din imagini se pot observa unele neomogenități din punct de vedere a repartiției spațiale a compuşilor în masa de bază. Această situație poate să apară din cauza variației gradului de omogenizare. Pentru fiecare probă de șlam au fost prelevate imaginile corespunzătoare și analizate, cu ajutorul microscopului electronic de scanare. Au fost efectuate câte 4-5 analize chimice, în scopul de a obține o imagine cât mai concludentă a fazelor prezente.

Imaginile și analizele au fost toate colectate de la o singură peletă, în timp ce în alte cazuri, datorită fisurilor sau alte defecte prezente au condus la examinarea tuturor celor trei pelete pentru a obține un rezultat reprezentativ.

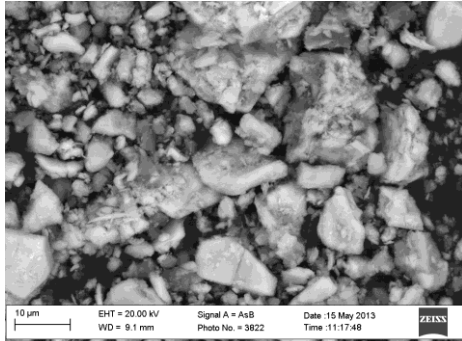


Fig.4.12. Imaginea șlam –P1 la 10 μm

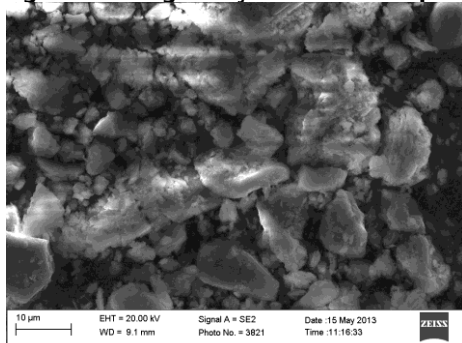


Fig.4.14. Imaginea șlam - P2 la 10 μm

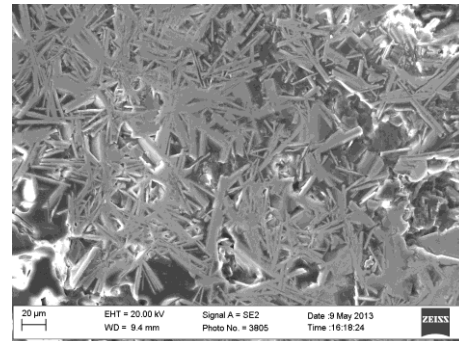


Fig.4.13. Imaginea șlam - P1 la 20 μm

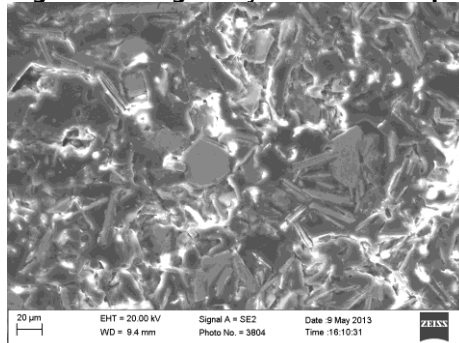


Fig.4.15. Imaginea șlam - P2 la 20 μm

În continuare se prezintă cele mai reprezentative imagini de la microscopul electronic, precum și compoziția chimică pentru cele două probe de șlam (figurile 4.16 și 4.17 sunt caracteristice pentru Proba 1, respectiv figurile 4.18 și 4.19 pentru Proba 2). Comparând analiza chimică și microscopia electronică devine posibil să se determine și să cuantifice fazele care sunt prezente în fiecare deșeu.

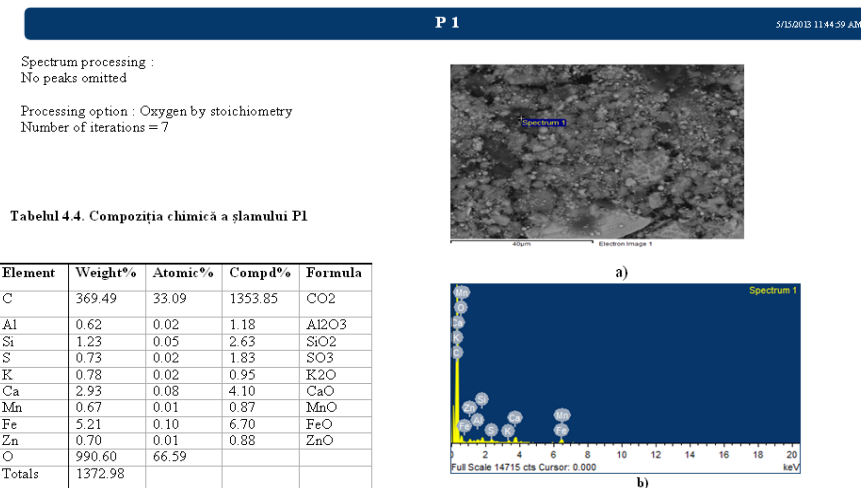
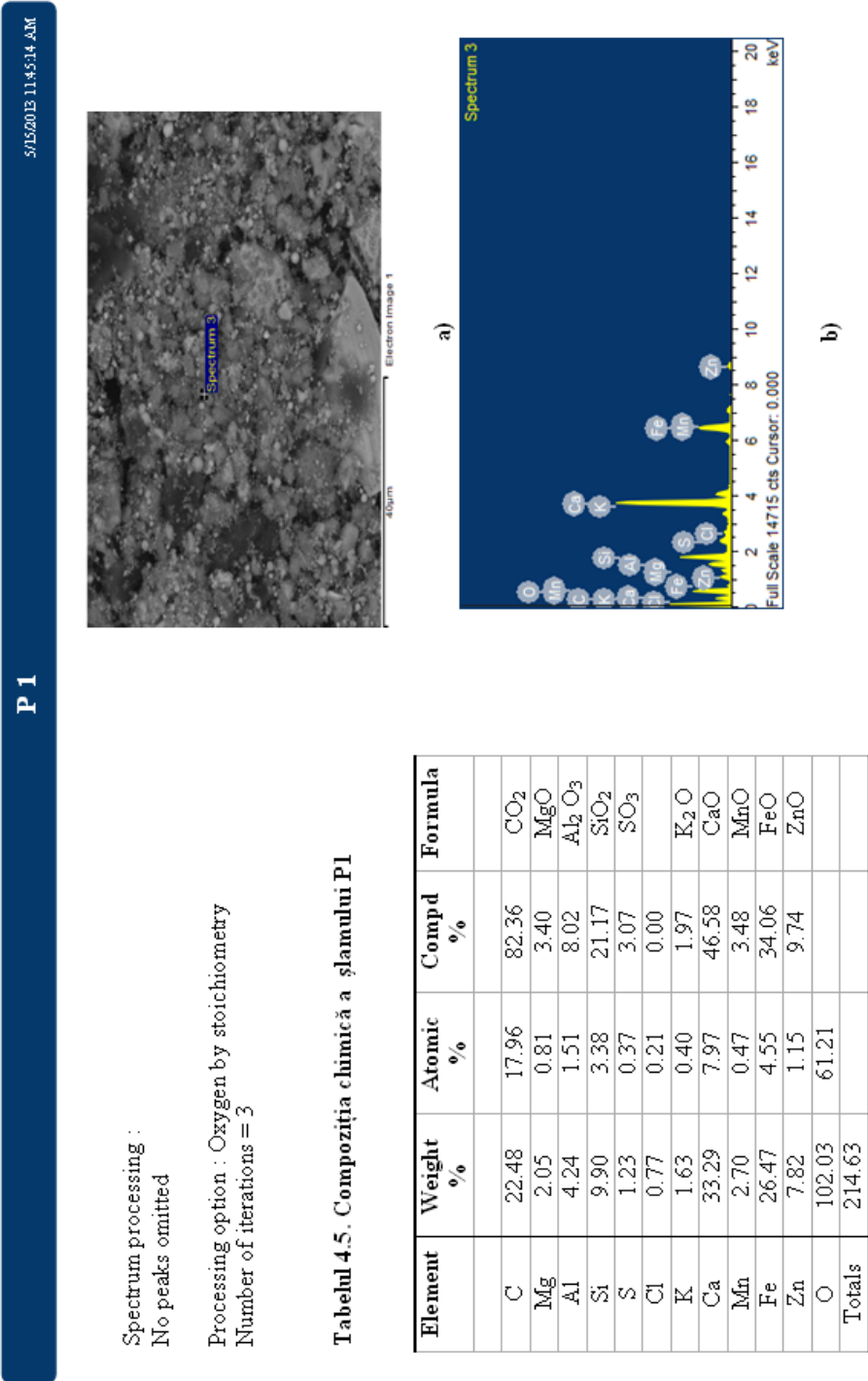


Fig.4.16. Șlamul P1 imagini la microscopul electronic (a) și elementele existente (b)

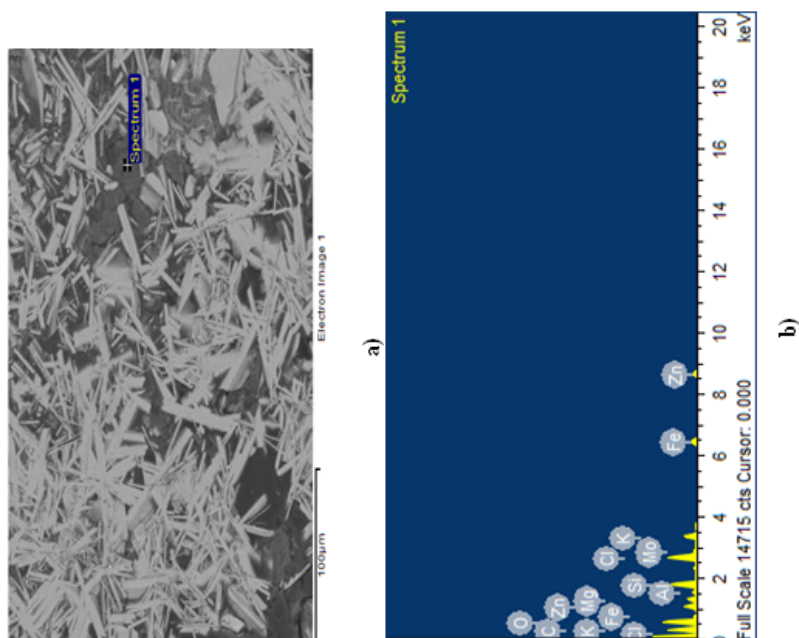


**Fig.4.17. Șlamul P1 imagini la microscopul electronic (a)**

P2 5/9/2013 4:28:19 PM

Spectrum processing :  
 No peaks omitted  
 Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 6

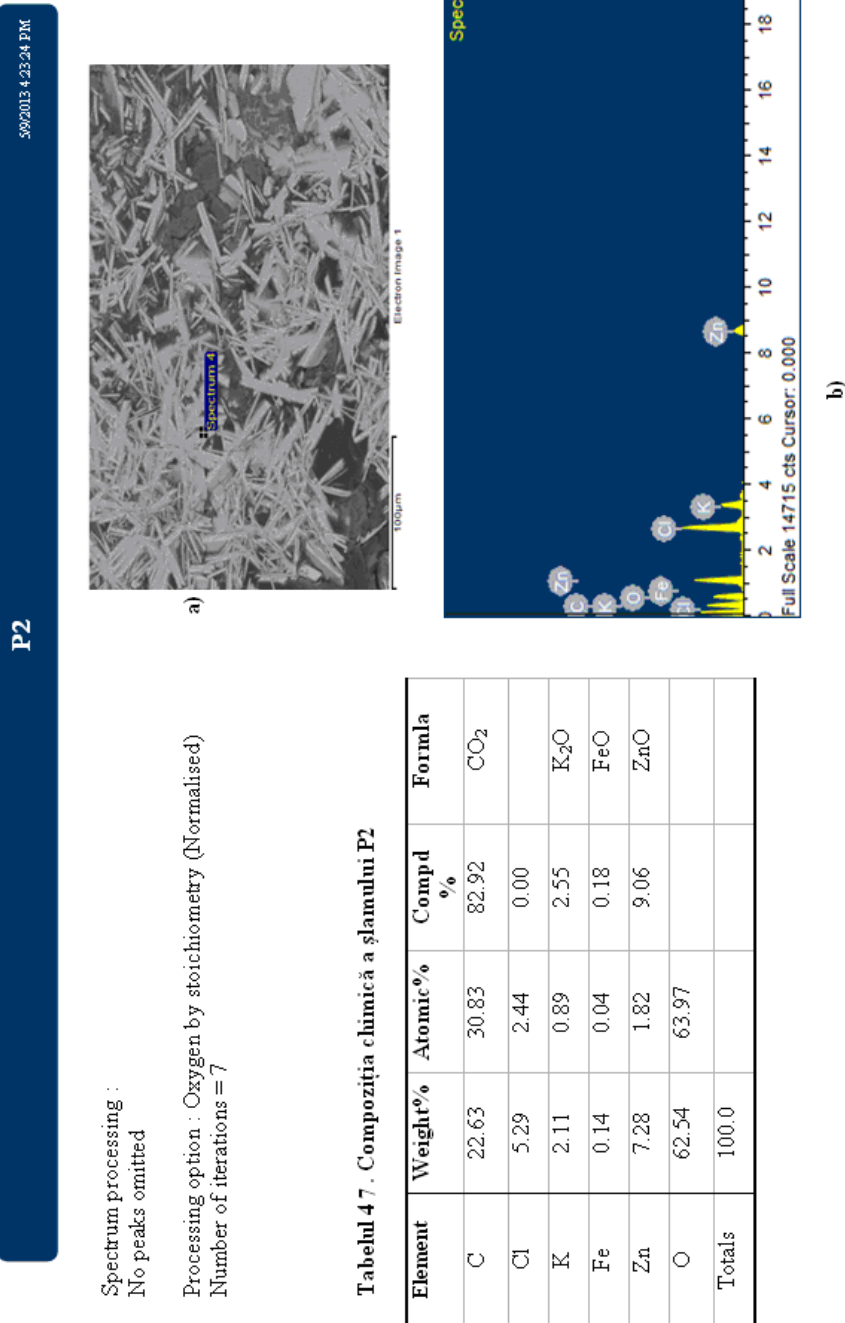
**și elementele existente (b)**



Tabelul 4.6. Compoziția chimică a șlamului P2

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	22.10	29.72	80.98	CO <sub>2</sub>
Mg	0.90	0.60	1.50	MgO
Al	0.27	0.16	0.51	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	2.22	1.28	4.76	SiO <sub>2</sub>
Cl	2.88	1.31	0.00	
K	1.45	0.60	1.75	K <sub>2</sub> O
Fe	2.12	0.61	2.73	FeO
Zn	3.44	0.85	4.28	ZnO
Mo	0.41	0.07	0.61	MoO <sub>3</sub>
O	64.20	64.80		
Totals	100.00			

**Fig.4.18. Șlamul P2 imagini la microscopul electronic (a)**



**Fig.4.19. Șlamul P2 imagini la microscopul electronic (a) și elementele existente (b)**

Cele două probe de șlamuri au fost analizate și cu ajutorul aparatului Siemens D5000X-ray și a Panalytical Empyrean X-ray Diffractometer, din cadrul Universității Tehnologice Lulea, Suedia și rezultatele prelucrate sunt prezentate în figurile 4.20. și 4.21. În urma analizei au fost identificate faze complexe de  $Mn_3 P_2 O_{15}$ , oxid de fier  $FeO$  precum și  $KClO_3$

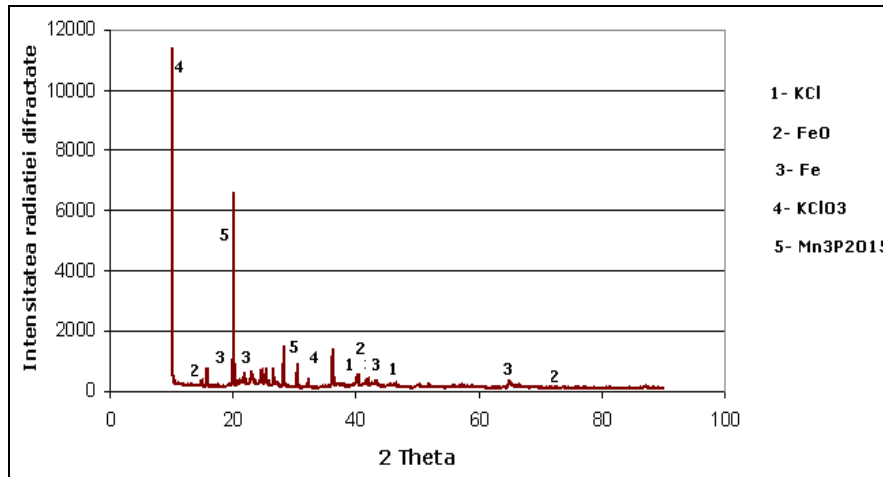


Fig. 4.20. Șlam (P1) de la operația de fosfatere

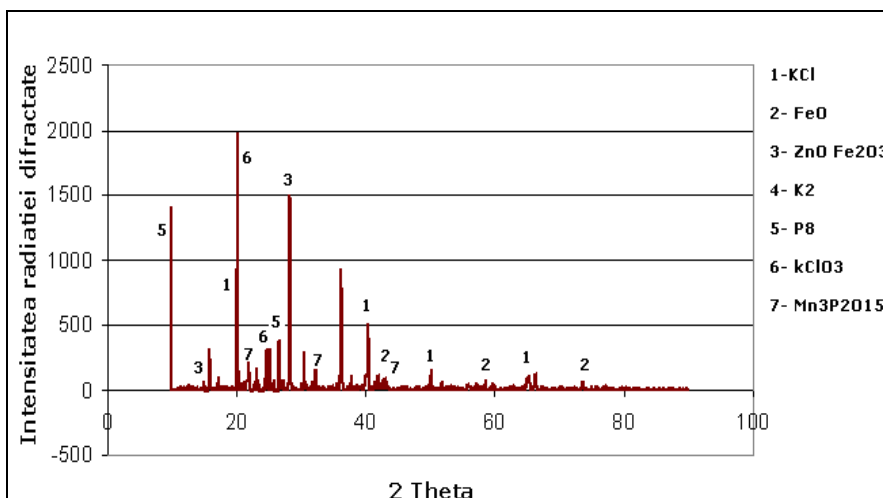


Fig. 4.21. Șlam (P2) de la operația de zincare

### 4.2.3. Țunderul

În secția de laminare la cald, aproximativ 50-70% din volumele de apă utilizată, sunt impurificate cu oxid de fier (țunder) și produse petroliere (emulsii, uleiuri). În procesele de laminare apa se impurifică cu emulsii, ulei și cu țunderul căzut de pe suprafața laminatului. Țunderul este un subprodus/deșeu specific

procesului de laminare și este constituit în principal din oxizi de fier care se desprind și cad de pe lingou în timpul încălzirii, manipulării și prelucrării acestora.

Cantitatea de țunder, având dimensiuni de 0,1-50 mm și forme variate, exprimată în % din cantitatea oțelului supus laminării este:

- 0,8-1,2% la laminoarele de profile mici și sârmă;
- 1,1-1,8% la laminoarele de profile mijlocii;
- 1,5-2,5% la laminoarele de profile grele;
- 2,2-5,0% la laminoarele degrosisoare.

Țunderul are dimensiuni și forme variate, grosimi de 0,1 – 50,0 mm, lungimi și lățimi de ordinul cm. În contact cu apa se fisurează și se sfârmă în particule mici, ajungând și sub forma de praf fin. Țunderul mic și mijlociu este antrenat de apă, Țunderul mare (grosier) se reține pe grătarele prevăzute la locul de cădere.

Țunderul și șlamul de țunder, rezultate din procesul de laminare, împreună cu pierderile de ulei, sunt preluate de apa de răcire directă și transportate în instalațiile de epurare aferente. Țunderul separat prin decantare, este scos cu graifere și depozitat pe platformele betonate adiacente decantoarelor, pentru scurgerea apei și uleiului acumulat.

Astfel, într-o întreprindere siderurgică, sectorul de Laminoare constituie cea mai importantă sursă de poluare a apei, datorită particulelor de oxid de fier (țunder) și a uleiului în suspensie, rezultate în cursul diferitelor operații de răcire și curățire care au loc în procesul de laminare.

Țunderul este format din amestecuri de oxizi de fier:  $\text{FeO}$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  și de 0,5-15% părți sterile (nisip, cărbuni, etc) [41]. Masa volumică în vrac a unei probe de țunder are o valoare medie de  $1,651 \text{ g/cm}^3$ . Porozitatea intergranulară a unei probe de țunder are o valoare medie de 48,02%, astfel încât țunderul în stare măcinată are o greutate specifică de  $3,44 \text{ g/cm}^3$ . Granulometria țunderului este prezentată în figura 4.22.

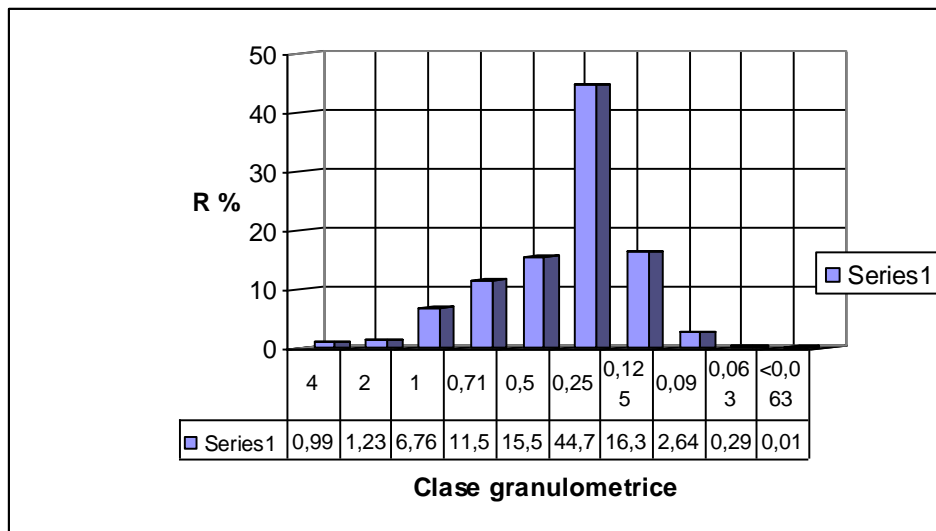


Fig.4.22. Analiza granulometrică a țunderului



Țunderul uscat este reciclat în cuptorul electric, iar șlamul chimic este depozitat și reciclat controlat [40]. Apa epurată este recirculată în proporție de 95% și restul este eliminată în rețeaua de ape pluvial-menajere a platformei.

Conținutul de particule de oxid de fier (țunder) din apele reziduale de la laminoare variază între 1 g/l în cazul laminoarelor de benzi la cald și tablă groasă și de 5 g/l în cazul laminoarelor degrositoare. În tabelul 4.8 se prezintă compoziția chimică a țunderului.

**Tabelul 4.8. Compoziția chimică a țunderului**

Material	Compoziția chimică, (%)					
	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>	Alți oxizi
țunder	66,31	86,53	7,38	0,89	0,51	4,69

Instalațiile de epurare permit reducerea conținutului de țunder până la 0,03g/l, obținându-se în medie, în cazul unei întreprinderi siderurgice, circa 20.000t de material feros prăfos, cu un conținut de 65-70% Fe la 1.000.000t oțel.

Instalațiile de flamare în flux a semifabricatelor adaptate în prezent într-o proporție din ce în ce mai mare, în scopul asigurării calității suprafeței a acestor semifabricate, generează cantități importante de oxizi de fier care se pot recupera din apa folosită pentru îndepărtarea lor [41].

O problemă, în ce privește depozitarea, o constituie țunderul rezultat în pe fluxurile curente, respectiv cel deja depozitat. În funcție de societatea siderurgică (flux integrat cocserie – aglomerare – furnale – oțelărie – laminoare sau mini-uzină), din procesul tehnologic de laminare rezultă în mod curent țunder / cod deșeu 10.02.10.

#### 4.2.4. Șlamul de furnal și praful de furnal

Șlamul de furnal are culoarea neagră datorită conținutului ridicat de carbon și mai ales prezenței carbonului. În stare uscată capătă o culoare maroniu închis care pune în evidență prezența oxizilor de fier.

Umiditatea inițială este ridicată (30-40%) care după depozitare scade progresiv. După staționarea de câteva săptămâni umiditatea lui scade în jur de 20% și devine ușor manipulabil. Pentru o manipulare optimă umiditatea lui trebuie să fie în jur de 10-15%. În condițiile unei umidități sub nivelul de 6%, materialul devine foarte poluant mai ales la transport și manipularea lui, dar și la stocarea îndelungată.

Praful de furnal se compune dintr-un amestec de particule cu dimensiuni cuprinse într-un larg diapazon de dimensiuni. Aceasta se explică prin faptul că particulele de praf au origini diferite, formate în diferite etape ale procesului de elaborare a fontei. Praful conține particule grosiere care se formează la partea superioară a spațiului de lucru al furnalului, dar și fracții fine și foarte fine formate în procesele care au loc în partea inferioară și mijlocie a acestuia.

Probele prelevate au fost supuse clasării pentru determinarea caracteristicilor granulometrice ale acestui deșeu. Rezultatele analizelor granulometrice sunt reprezentate grafic prin curbe granulometrice: curba granulometrică simplă din figura 4.23, indică distribuția cantitativă a claselor granulometrice, valoarea maximă a curbei corespunde clasei cu ponderea cea mai mare respectiv curba granulometrică cumulată care utilizează refuzurile sau trecerile cumulate, cele două curbe din figura 4.24, fiind simetrice de punctul de 50%, pentru fiecare punct suma procentelor de trecere și refuz fiind 100%.

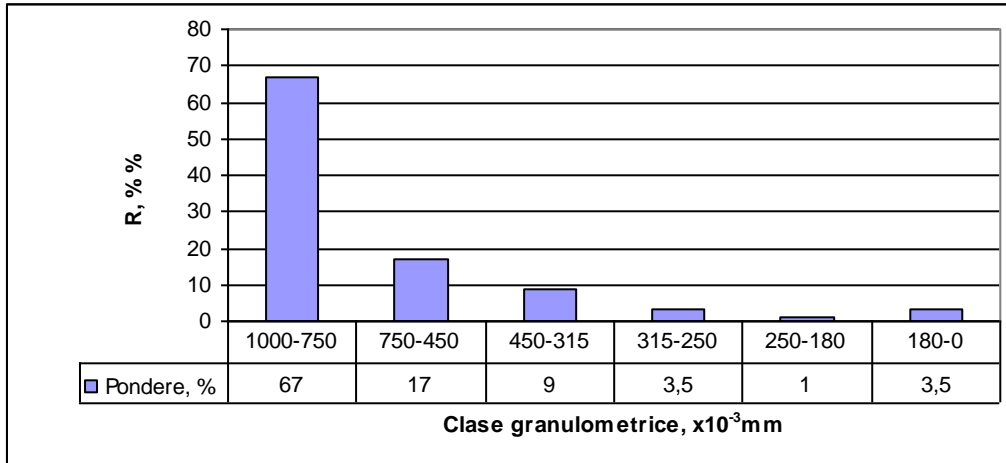


Fig.4.23. Curba granulometrică simplă pentru praful de furnal

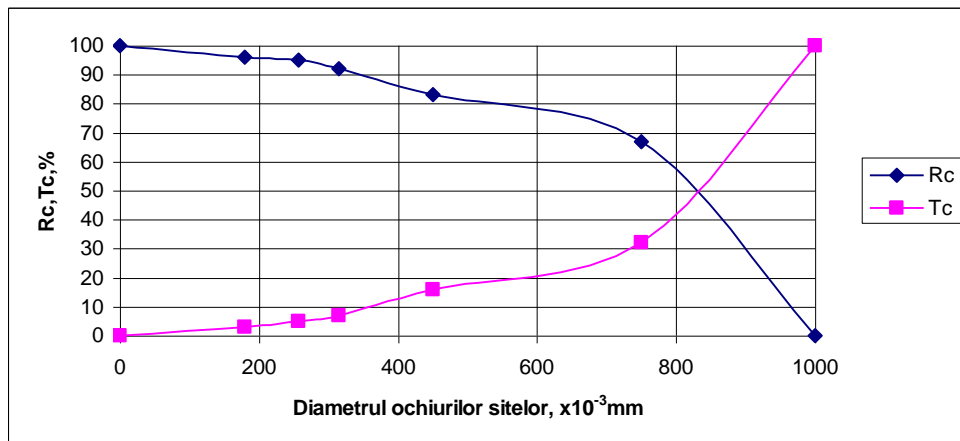
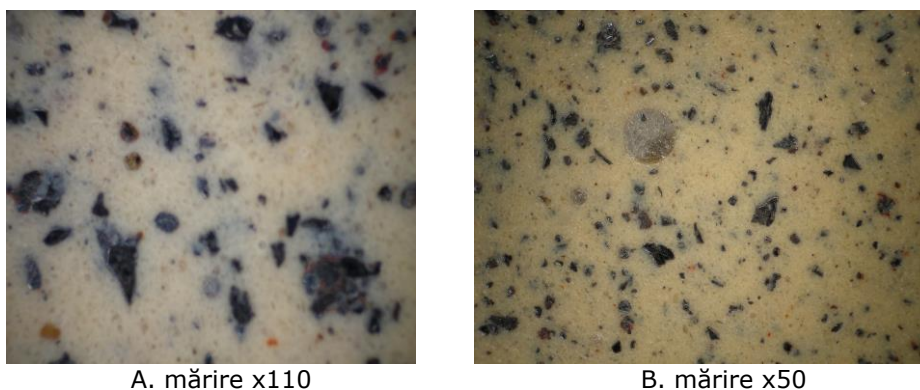


Fig.4.24. Curba granulometrică cumulată pentru praful de furnal

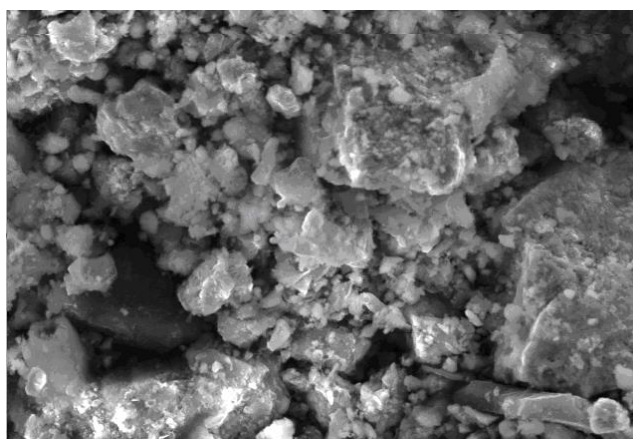
Din punct de vedere morfologic, s-a observat că particulele din șlamul de furnal au dimensiuni și forme diferite, majoritatea fiind poliedrice, iar unele (în proporție mai mică) ușor rotunjite. În figura 4.25 de mai jos se prezintă aspectul unei probe din șlamul de aglomerare - furnale.

În structură apar faze complexe ale oxizilor superiori ai fierului, fazele majoritare având forma magnetitei sau hematitei secundare ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O cantitate însemnată de  $\text{CaO}$  din compoziția prafului de furnal este legată în combinații chimice, ferite complexe de calciu, olivine.



**Fig.4.25. Forma particulelor componente ale prafului de furnal**

Particulele care compun șlamul de aglomerare-furnale au dimensiuni și forme diferite, unele ușor rotunjite altele poliedrice, și sunt prezentate în figura 4.26.



**Fig.4.26. Șlamul de furnal, la mărime x 1000**

Analiza chimică a deșeurii ferose de aglomerare-furnal s-a realizat în cadrul Arcelor Mittal Hunedoara. Șlamul de furnal și praful de furnal provenit din instalațiile de epurare umedă a gazului de furnal se încadrează, din punct de vedere al compoziției chimice, în limitele prezentate în tabelul 4.9.

**Tabelul 4.9. Compoziția chimică a deșeurii ferose aglomerare-furnale**

Material	Compoziția chimică, (%)										
	SiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	P	S	C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
Șlamului de furnal	8,41	7,12	26,45	25,86	0,11	1,11	17,7	7,11	8,43	2,02	0,71
Praful de furnal (Galați)	6,43	8,70	28,02	27,06	0,11	0,35	43	2,25	5,92	0,87	1,06
Praf de furnal (Hunedoara)	8,69	13,39	41,68	41,79	0,11	0,2	17,34	6,29	9,13	0,72	0,62

#### 4.2.5. Șlamul de oțelărie și praful de oțelărie

Praful brut antrenat de gazele evacuate la convertizor poate fi separat prin procedeele de desprăfuire uscată ca praful de oțelărie sau prin procedee de desprăfuire umedă ca șlam de oțelărie. Aceste pulberi sunt considerate produse toxice și periculoase, datorită proprietăților fizico-chimice și evacuarea acestor materiale în depozitele de deșeuri (iazuri, halde) amplasate în apropierea societăților siderurgice reprezintă un pericol pentru mediul înconjurător, deoarece metalele toxice se pot infiltra în sursele de apă potabilă, sol, pe culturi agricole, etc.

Pentru o analiză completă a granulației șlamului de oțelărie în figura 4.27, respectiv figura 4.28, se prezintă curba granulometrică simplă și cumulată pentru praful de oțelărie.

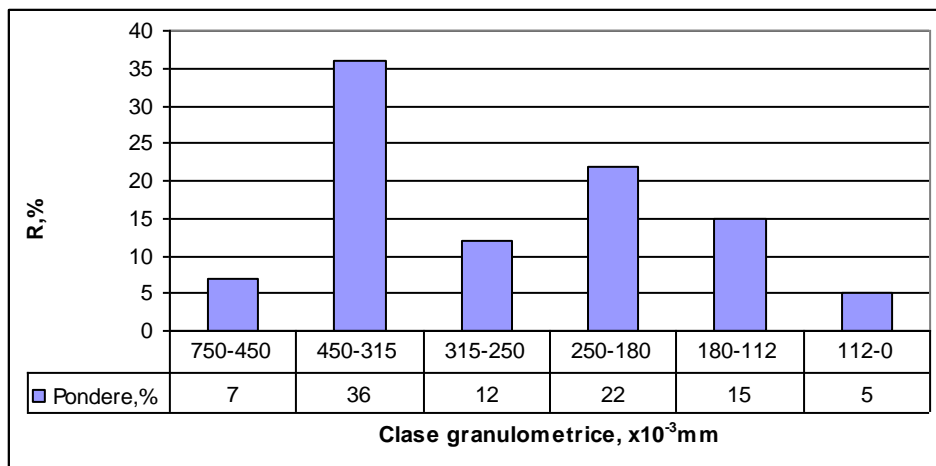


Fig.4.27. Curba granulometrică simplă pentru șlamul de oțelărie

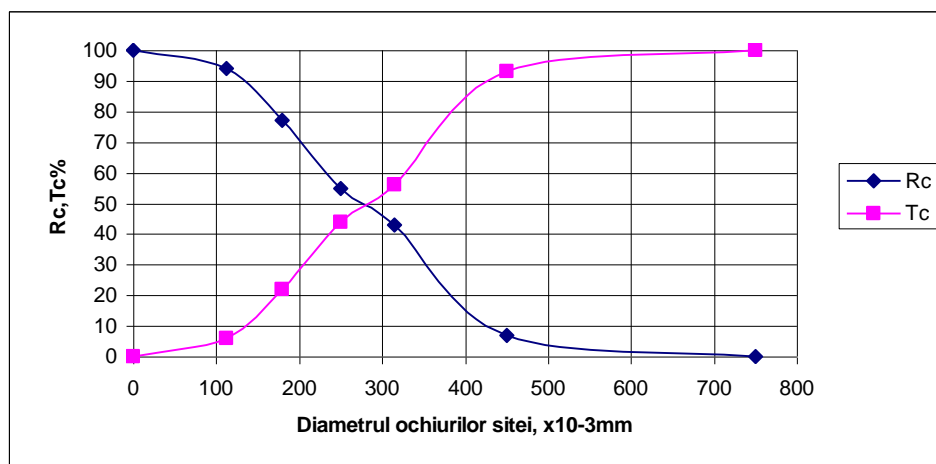


Fig.4.28. Curba granulometrică cumulată pentru șlamul de oțelărie

Combinatele care au instalații de aglomerare recirculă o parte din praful de oțelărie și șlam la producerea aglomeratului. Spre deosebire de praf, șlamul are un conținut ridicat de zinc ce variază de la 1,8-7,8%. Când provine de la elaborarea oțelului din deșeuri de tablă galvanizată, el nu poate fi introdus direct la aglomerare din acest motiv se supune operațiilor de tratare pentru purificare cu recuperare de zinc. Compoziția chimică a șlamului este dată în tabelul 4.10.

**Tabelul 4.10. Compoziția chimică a șlamului de oțelărie**

Denumire deșeu feros	Compoziția chimică, (%)										
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Fe <sub>total</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	S	P	Zn
Șlam de oțelărie	2,79	79,58	64,12	3,71	1,32	8,9	0,38	0,10	0,92	0,1	2,2
Praf de oțelărie (TMK-Reșița)	65,56	5,91	49,47	6,23	1,32	12,71	3,30	3,30	1,02	0,18	0,008

### 4.3. Concluzii

Din datele prezentate referitoare la calitatea deșeurilor studiate se pot concluziona următoarele:

- Deșeurile mărunte și pulverulente avute în vedere pentru experimentări au un conținut de fier în limitele: 0,18-70%
- Unele din deșeuri conțin și carbon, ceea ce prezintă un avantaj pentru procesul de durificare prin ardere a peletelor și brichetelor sau de sinterizare a aglomeratului;
- Șlamul provenit din procesele de acoperire anticorozivă conțin în proporții diferite mangan (Mn) și fosfor (P) elemente reciclabile, utile pentru anumite calități de fontă;
- Compoziția granulometrică a deșeurilor analizate permit procesarea acestora prin una din tehnologiile luate în studiu (peletizare, brichetare, aglomerare).

**PARTEA a II-a**

**CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI PROPRII DE  
RECICLAREA ȘLAMURILOR REZULTATE DE LA  
EPURAREA APELOR INDUSTRIALE**

# **CAPITOLUL 5**

## **VALORIFICAREA ȘLAMULUI REZULTAT DIN OPERAȚIILE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ**

### **5.1. Aspecte generale**

Protecția prin învelișuri anticorozive se realizează prin acoperirea metalului cu un strat subțire de material protector prin tratament chimic sau electrochimic. După fiecare proces componentele sunt curățate prin tehnici diferite, cu volume diferite de apă. Apa de proces, prin urmare, conține toate substanțele chimice de proces (agenții de degresare, acizi, baze, aditivi sau ioni de metal) deci trebuie să fie pre-tratate înainte de evacuare într-un sistem de apă reziduală.

Metodele de tratare a apei reziduale includ neutralizarea și formarea de precipitate. Aceste procese generează șlam umed, care este depozitat în cele mai multe cazuri [33, 47, 49].

Șlamul este produs în contexte tehnice, economice și sociale diferite, necesitând în fiecare din cazuri o abordare holistică pentru a se putea pune în balanță beneficiile, impacturile și costurile (directe și indirecte) ale soluțiilor posibile de eliminare/valorificare și pentru a se putea institui regimuri eficiente de control și management [49].

O trecere în revistă a literaturii de specialitate, arată că în timp ce diversitatea proceselor unitare pentru tratarea șlamului (nămolului) a crescut, există următoarele posibilități de eliminare a acestuia: aplicarea pe teren, depozitare și incinerare [32, 34].

Depozitarea sau reutilizarea ca materie primă depind de anumiți factori, cum ar fi: cerințe legale, costuri, politica de mediu, rentabilitate etc.

### **5.2. Descrierea planului de cercetare**

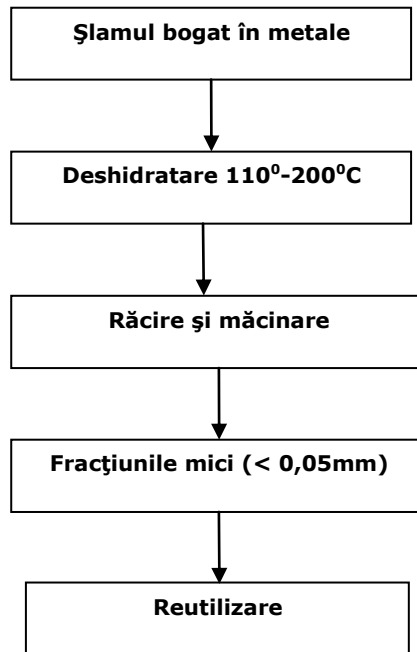
Studiul a fost realizat în două etape, care deși complementare, au fost raportate în mod individual, datorită caracteristicilor lor diferite.

Prima etapă a implicat o vizită la compania de protecție anticorozivă, unde șlamul a fost colectat, în scopul de a identifica procesul de depunere de metal, tratarea efluenților, modalitățile de eliminare a șlamurilor galvanice și costurile acestei eliminări finale.

Colectarea șlamului a fost făcută direct în recipient de stocare, prin eliminarea materialelor până la aproximativ 1 kg.

Din șlamul colectat în companie, o parte a fost preluată de Facultatea de Inginerie Hunedoara, care în cadrul laboratoarelor de *Chimie și Bază Energetică și de Materii Prime*, a fost supus operației de uscare pentru a îndepărta fracțiunea lichidă (apa). Șlamul galvanic, după uscare a fost supus la un tratament termic de 200°C timp de 4-6 h.

Probele de șlam colectate au fost supuse următorului tratament prezentat schematic mai jos în figura 5.1 și utilizat apoi ca materie primă.



**Fig. 5.1. Diagrama operațiilor de tratare a șlamului**

Șlamul, uscat și calcinat, a fost sfărâmat și sortat pe fracții granulometrice cu ajutorul unui set de site calibrate prezentate în figura 5.2.



**Fig.5.2. Tipuri de site calibrate utilizate la sortarea șlamului**

După separarea pe fracții granulometrice, cantitatea de șlam s-a măcinat până la obținerea întregii cantități de pulbere la o dimensiune sub 0,1 [mm]. În urma acestei operații s-a trecut la caracterizarea rezidului solid galvanic, care a fost realizat prin analize fizico-chimice prezentate în subcapitolul 3.3.



### 5.3. Desfășurarea cercetărilor experimentale de laborator

Cercetarea experimentală a urmărit obținerea de informații referitoare la modul de valorificare a șlamului rezultat de la protecții anticorozive. Din punct de vedere tehnologic, valorificarea acestuia în industria siderurgică se poate realiza în combinație cu alte deșeuri feroase (praf de furnal, praf de oțelărie, șlam de aglomerare-furnale), de regulă sub formă pulverulentă, cel mult mărunță.

În programul experimental s-au stabilit trei direcții de valorificare a acestui șlam provenit de acoperiri anticorozive:

- Valorificare prin peletizare;
- Valorificare prin brichetare;
- Valorificarea prin-aglomerare.

În vederea realizării acestor experimente de laborator, s-a utilizat echipamentele tehnologice din laboratorul de Baza Energetică și de Materii Prime din cadrul Departamentului de Inginerie și Management – Facultatea de Inginerie din Hunedoara (prezentate în subcapitolul 4.1).

Activitățile desfășurate în cadrul experimentărilor sunt prezentate în tabelul 5.1 și au constat în obținerea, caracterizarea complexă și testarea stabilității produselor finale (pelete, micropelete, brichete, aglomerate).

**Tabelul 5.1 Prezentarea etapelor**

<b>ETAPA PROCESULUI</b>	<b>MĂSURI PENTRU A INFLUENȚA CALITATEA</b>	<b>INFLUENȚA PROPRIETĂȚILOR</b>
Pregătirea materiei prime	Sfărâmare Clasare Pre-tratamentul materiei prime	Dimensiunea Separarea materialelor pe clase Umiditatea
Procesul de dozare	Pregătirea rețetelor	Compoziția chimică: Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, MnO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , etc.
Procesul de omogenizare	Controlul	
Prelucrarea	Peletizare Brichetare Aglomerare	Structura Porozitate Dimensiunea Temperatura

### 5.4. Valorificare prin peletizare

Pentru valorificarea șlamului pentru acoperiri anticorozive prin peletizare, am experimentat un număr de 6 rețete, care sunt prezentate în tabelul 5.2.

După fiecare rețetă s-a produs o singură șarjă în greutate de 1,5 kg. În fiecare caz peletizarea a decurs corespunzător, ceea ce demonstrează faptul că acest tip de deșeu poate fi procesat sub formă de pelete, proces ce s-a desfășurat în cadrul laboratorului de Bază Energetică și Materii Prime.

În procesul de peletizare, apa a fost adăugată folosind un dispozitiv de pulverizare care asigură un grad de atomizare a apei de peste 90%, umectarea amestecului făcându-se continuu în timpul rotirii talerului. Pentru formarea de micropelete/pelete s-a folosit apa în proporție de 10 %.

**Tabelul 5.2. Componenta rețetelor**

Nr. rețetă	Componenta (%)				
	Șlam de la acoperire	Praf de furnal	Praf de oțelărie	Grafit	Bentonită
R1	40	60	-	-	4
R2	30	30	30	10	4
R3	20	35	30	10	4
R4	20	25	30	20	4
R5	20	-	70	10	4
R6	20	-	65	15	4

Aprecierea finalizării procesului de peletizare s-a făcut vizual, când practic întreaga cantitate de deșeură este umectată, iar dimensiunea peletelor și micropeletelor rămâne constantă.

Pentru un control mai riguros al umidității deșeurilor (în special șlamurile) destinate obținerii micropeletelor și peletelor, în prealabil acestea au fost introduse în etuvă pentru eliminarea umidității, timp de 4 ore până la temperatura de 120°C, creșterea temperaturii făcându-se treptat în aceste 4 ore.

Micropeletele/peletele obținute, prezentate în figurile 5.3 și 5.4 au fost supuse procesului de sitare, cu ajutorul unei instalații de clasare utilizând site cu diametrul ochiurilor este de 5 și 10 mm.

Rezistența mecanică este o proprietate importantă a peletelor, deoarece ele sunt supuse la efortul de compresiune în timpul manipulării, transportului (uneori pe distanțe mari, precum și în timpul încărcăturii în furnal [60, 61]. Proprietățile depind în mare măsură de compoziția chimică și mineralogică, starea fizică, de materiale utilizate, precum și tehnologiile de procesare.

**Fig.5.3. Pelete****Fig.5.4. Micropelete**

Pentru durificarea prin ardere, peletele au fost introduse în creuzete de grafit (figura 5.5.) și în continuare în cuptorul cu rezistență electrică (figura 5.6.). Prin introducerea peletelor în creuzetele de grafit (100 g pelete și 20 g praf de grafit/creuzet), se crează o atmosferă reducătoare pe durata durificării. Durificarea peletelor a avut loc după diagrama prezentată în figura 5.7.



Fig.5.5. Creuzete de grafit cu pelete



Fig.5.6. Durificarea peletelor în cuptor

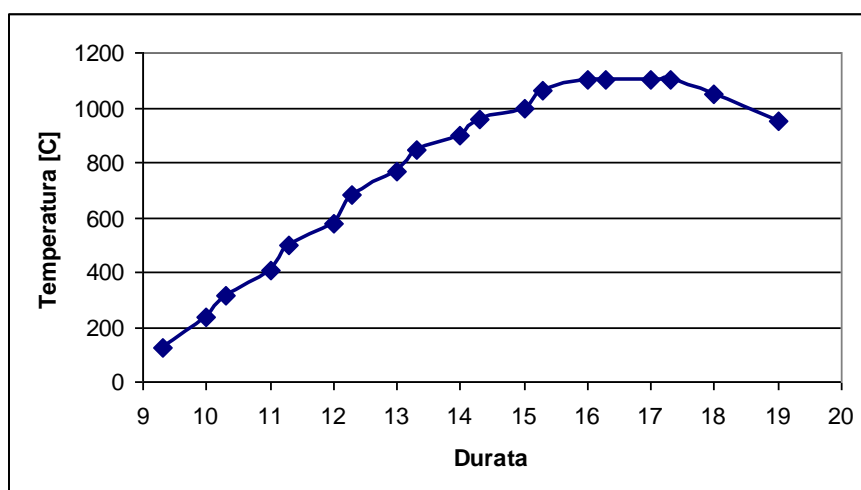


Fig.5.7. Diagrama de durificare a peletelor

Din experimentele efectuate, pe baza observațiilor practice (observarea vizuală) și a valorilor obținute la determinare a rezistenței la compresiune, rezultă că deșeurile utilizate în experimente pot fi prelucrate conform rețetelor propuse. Referitor la comportarea deșeurii în timpul peletizării, se constată că acesta se comportă mai bine în amestec cu alte deșeurii feroase pulverulente, decât procesat singur, în sensul că se obțin în proporții mai mare pelete cu diametrul > 10 mm și mai apropiate de forma sferică. În figura 5.8. se prezintă probele după tratamentul de durificare la diferite temperaturi.



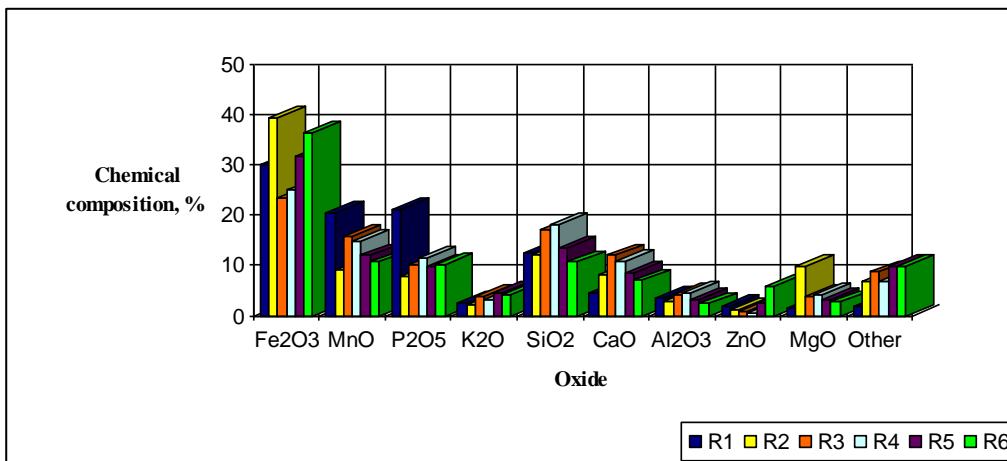
Fig.5.8. Probele după tratamentul de durificare la diferite temperaturi

Din fiecare rețetă au fost alese 5 pelete durificate pentru determinarea rezistenței la compresiune, iar valorile sunt prezentate în tabelul 5.3.

**Tabelul 5.3. Rezistența peletelor**

Rețete	Diametrul (mm)	Rezistența la compresiune (daN/peletă)	Rețete	Diametrul (mm)	Rezistența la compresiune (daN/peletă)
R1	18	190	R4	20	200
	20	250		18	195
	20	200		20	205
	19	180		15	183
	21	220		14	180
R2	17	180	R5	20	215
	14	180		18	195
	16	200		19	195
	18	210		17	186
	15	180		15	178
R3	17	190	R6	19	196
	15	170		17	182
	16	180		15	190
	14	170		20	205
	15	170		16	185

O parte din peletele reduse au fost zdrobite și analizate chimic pentru a determina compoziția lor chimică. Compoziția chimică a produsului rezultat din durificarea la 1100°C este prezentată în figura 5.9



**Fig.5.9. Compoziția chimică a probelor durificate la 1100°C**

Din analiza rezultatelor obținute s-au desprins următoarele aspecte:

- ❑ Încălzirea până la 900<sup>0</sup>C a determinat o creștere a rezistenței la compresiune, dar nu suficientă pentru a putea să reziste la diferite operații în timpul depozitării și transportului;
- ❑ Prin încălzirea la 1000<sup>0</sup>C s-au obținut pelete sinterizate, produsul având suficientă rezistență pentru a putea fi depozitat și transportat
- ❑ Încălzirea la 1100<sup>0</sup>C a condus la obținerea unui produs compact, rezultat din topirea peletelor cu rezistență mare la compresiune.

Din analiza datelor prezentate mai sus reiese că s-a obținut un produs complex de Fe-Mn-P (prezente sub forma de oxizi, reduși de la forma superioară la inferioară), utilizat în încărcătura cuptoarelor pentru producerea unei fonte cu mangan și fosfor (utilizate pentru producerea saboților de frână destinați materialului rulant).

### Concluzii

- ❑ Șlamul rezultat de la epurarea apelor uzate provenite din procesele de galvanizare are un conținut ridicat de mangan (Mn = 35,85%) și fosfor (P = 27,33 %). În ceea ce privește conținutul de fier, acesta este de Fe = 7,26%).
- ❑ În vederea reciclării, șlamul poate fi procesat prin peletizare alături de alte deșeuri feroase pulverulente.
- ❑ Cele mai bune rezultate se obțin în cazul procesării după prima rețeta (R1) în sensul că produsul obținut are conținutul relativ ridicat de Mn și P.
- ❑ Reducere temperaturii de topire a peletelor, în cazul utilizării în componența acestora a șlamului de la acoperiri anticorozive, este determinată de formarea unor compuși complecși cu fosfor, cu temperatură de topire relative joasă
- ❑ Experimentarea utilizării produsului obținut la alierea fontelor cu conținut ridicat de Mn și P prezintă interes, de exemplu a fontelor pentru saboți de frână destinați materialului rulant.

Deșeul analizat în amestec cu alte deșeuri feroase pulverulente procesat prin peletizare a condus la obținerea unor pelete cu rezistențe la compresiune ridicate, ceea ce le recomandă la utilizarea în furnal sau alte agregate de reducere (cuva Hamborn).

## 5.5. Cercetări privind valorificarea șlamurilor prin brichetare

### 5.5.1. Caracteristicile deșeurilor utilizate

În cadrul cercetărilor și experimentărilor prin brichetare, s-a urmărit stabilirea unor corelații, între caracteristicile calitative ale brichetelor definite de rezistența la fisurare-sfărâmare și intervalul de sfărâmare, în funcție de ponderea în rețete a diferitelor subproduse și deșeuri [55, 62, 63].

Pentru aprecierea calității deșeurilor pulverulente, s-au efectuat determinări de caracteristici fizico-chimice și anume: compoziția chimică (tabelele 5.4.-5.6) și distribuția granulometrică a acestora (tabelul 5.7).

**Tabel 5.4. Compoziția prafului de oțelărie -ArcelorMittal Hunedoara**

Fe <sub>t</sub> (%)	FeO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	MnO (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	S (%)	Zn (%)	Alți compuși(%)
53,67	2,98	73,37	3,49	1,07	5,11	2,34	4,80	0,74	0,34	0,84	4,92

**Tabel 5.5. Compoziția chimică zgura de oțelărie-fracție feroasă Hunedoara**

Compoziția chimică a zgurii, (%)											B
Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>m</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S	
44,81	12,17	10,07	28,30	17,05	3,35	4,13	18,75	6,21	0,30	0,28	1,17

**Tabelul 5.6. Nămol roșu (Centrade Oradea)**

Compoziția chimică, (%)													
Fe <sub>t</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	C	Cu	Zn	Pb	As
29,37	8,21	9,12	20,31	0,61	0,33	3,43	5,06	0,31	1,42	0,039	0,16	0,22	0,011

**Tabelul 5.7. Compoziția granulometrică**

Denumire material	Clase granulometrice, (%)						
	< 63μm	63-100 μm	100- 250 μm	250- 500 μm	500- 710 μm	710- 1000 μm	> 1000 μm
Praf electrofiltru oțelărie electrică	60,11	10,28	8,43	7,52	6,81	6,85	0
Praf aglomerare	46,26	18,31	15,65	8,12	6,45	3,21	2
Șlam acoperiri anticorozive	62,86	21,14	7,38	5,12	2,21	1,29	0
Nămol roșu	54,17	15,82	12,13	7,41	7,36	3,18	0
Praf de var	65,21	19,71	5,82	4,13	3,10	2,03	0
Zgură de oțelărie	31,14	25,12	15,36	12,13	8,46	6,89	0,9
Bentonită	47,12	23,25	15,41	7,02	4,08	3,12	0
Praf grafit	32,62	26,43	12,36	7,84	6,51	5,41	8,83

Au fost produse brichete după două variante (A și B), în cadrul fiecărei variante s-au produs brichete după 26 rețete pentru varianta A și 20 de rețete pentru varianta B (prezentate în tabelele 5.1.A. și 5.2. A din Anexă). În prealabil a fost măcinată zgura de oțelărie-fracția feroasă în moara Kollergang pentru a fi adusă la granulație sub 3mm. Pentru producerea brichetelor s-a utilizat o instalație prezentată în subcapitolul 4.1, aflată în cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara.

Fiecare șarjă de brichetare a fost supusă omogenizării, după care s-a introdus în matriță (figura 5.10). După dozare, materia primă a fost supusă operației de omogenizare, și în continuare s-a făcut adaosul de lianți și apă.

Materialul obținut a fost introdus în matriță și presat la presa hidraulică, obținând astfel brichetele (figura 5.11).



**Fig.5.10. Matriță pentru brichete**



**Fig.5.11. Brichetă**

În ambele cazuri s-a pus problema determinării unei forțe optime de presare, astfel încât bricheta crudă să nu se distrugă pe parcursul operației de extragere din matriță și pe parcursul transportului, dar nici să nu fie suprasolicitată instalația de presare [63, 64, 65].

Ulterior rezistența mecanică a brichetei este crescută, fie prin durificare chimică (utilizarea unui liant) sau prin durificare termică (arderea în cuptoare încălzite cu rezistori electrici sau cu flacără). Rezistența la fisurare și sfărâmare s-a determinat pentru 2 brichete din fiecare rețetă, pe instalația prezentată în subcapitolul 4.1.

În prima fază, s-a cercetat influența individuală a diferitelor deșuri din rețelele propuse, asupra rezistenței, prin corelații simple care redau tendința variației [66, 67].

Reprezentările grafice și dependențele matematice, pot confirma sau infirma influența directă a fiecărui component, și pot conduce la determinarea influențelor multicomponent și a funcțiilor multivariabile [68, 69, 70]. Utilizând programul Excel pentru prelucrarea datelor statistice, am obținut reprezentări grafice (figurile 5.12–5.20) în 2 D, descrise de ecuații de corelație simplă neliniară (polinomiale de gradul 2), pentru cele două variante A și B [71, 72].

### **5.5.2. Rezultate obținute la prelucrarea datelor în programul EXCEL**

#### **Varianta A**

O serie de corelații, realizate pentru rețelele din varianta A experimental, sunt prezentate în figurile 5.12-5.13 unde s-a reprezentat variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și respectiv a intervalului de sfărâmare în funcție de proporția prafului de furnal (PF) respectiv praful oțelărie (PO).

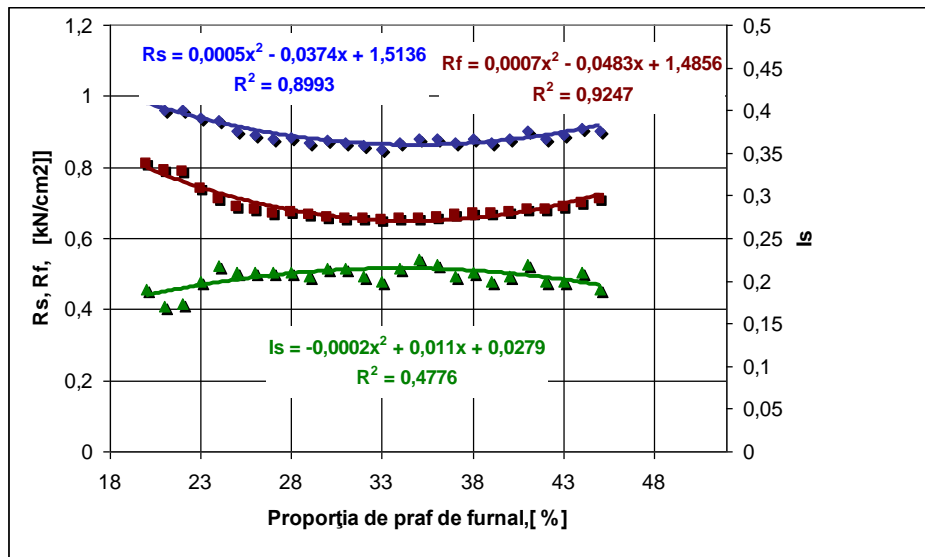


Fig.5.12. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de furnal

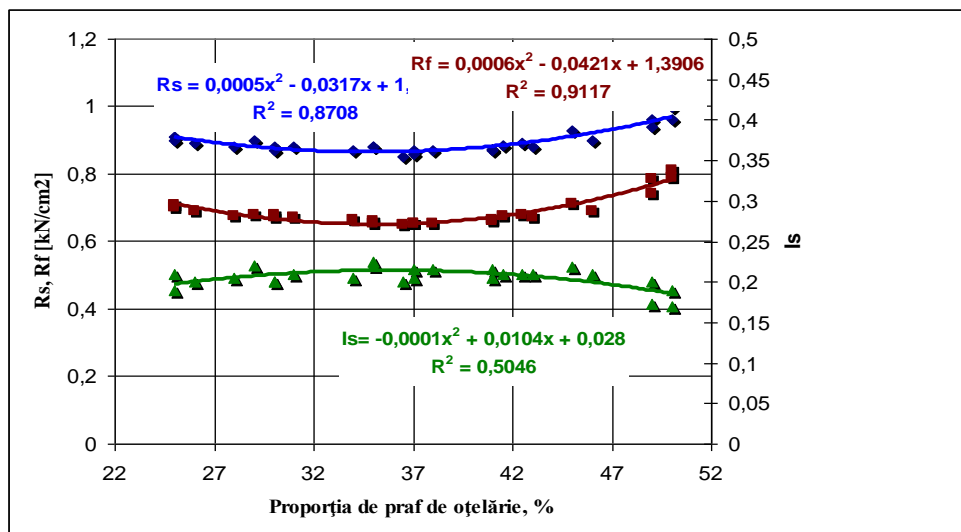
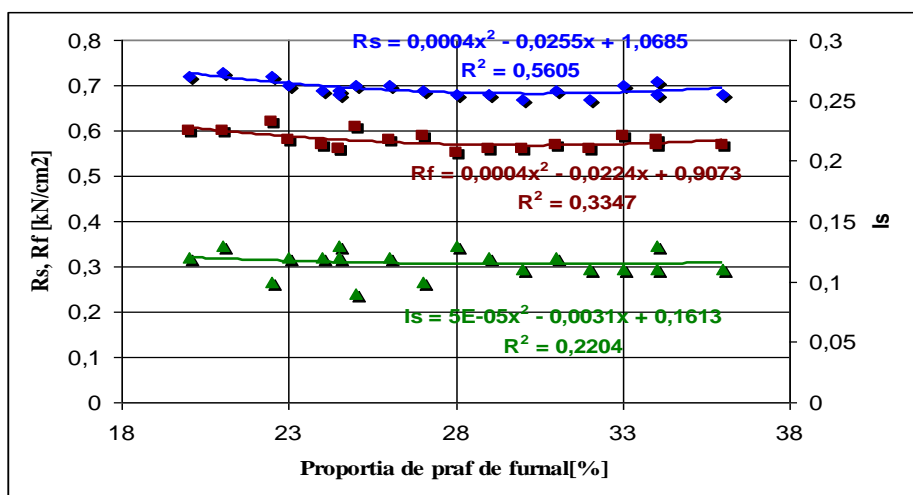


Fig.5.13. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de oțelărie

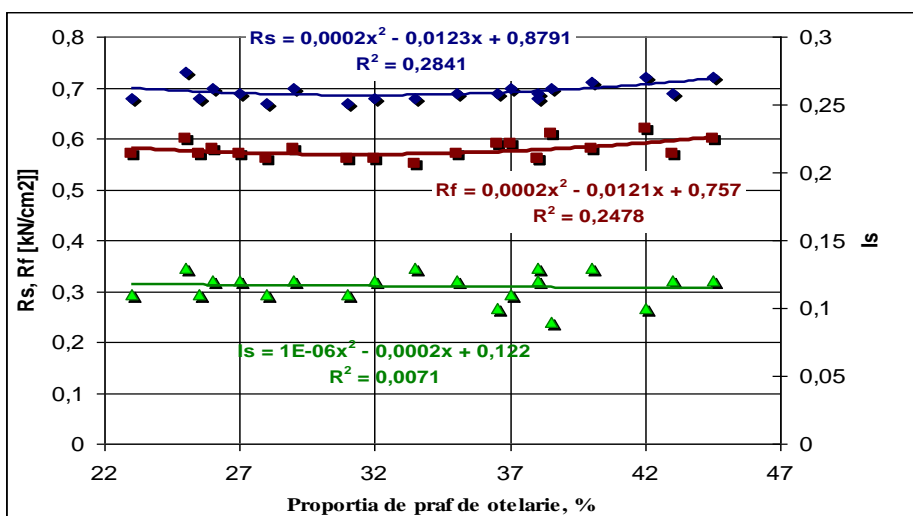


**Varianta B**

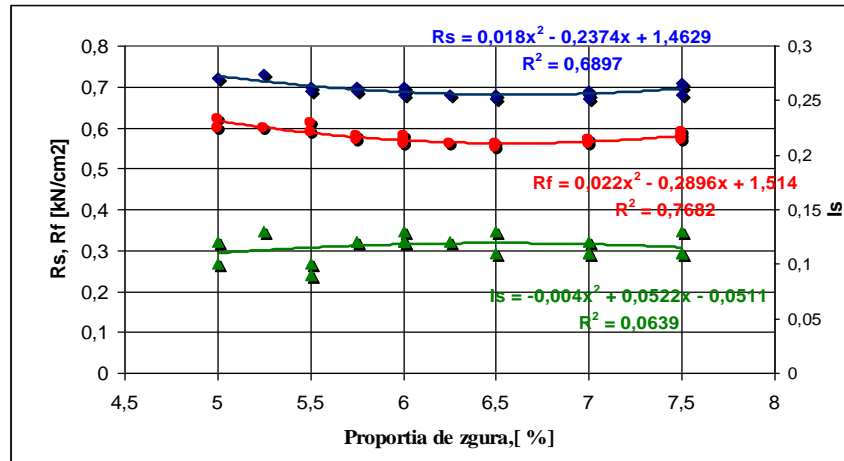
În cadrul aceste variante s-a determinat rezistența la fisurare, rezistența la sfărâmare și intervalul de sfărâmare în funcție de praful de furnal, praful de oțelărie, zgura fracție feroasă (Z) și șlamul de la acoperiri anticorozive.



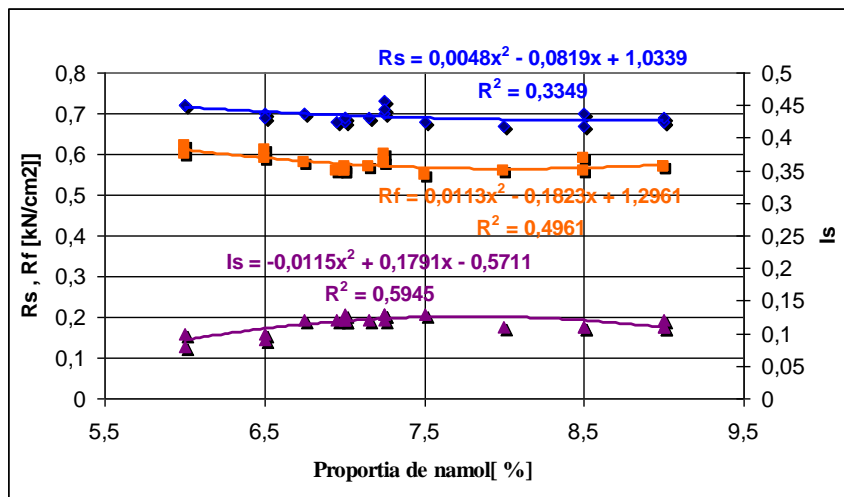
**Fig.5.14. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de furnal**



**Fig.5.15. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția prafului de oțelărie**



**Fig.5.16. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția de zgură**



**Fig.5.17. Variația rezistenței la fisurare, la sfărâmare și intervalul de sfărâmare, funcție de proporția șlamului**

### 5.5.3. Rezultate obținute la prelucrarea datelor în programul MATLAB

A doua etapă o constituie aflarea coordonatelor optimului în spațiul multifactorial, ceea ce înseamnă de fapt determinarea valorilor extreme (maximă sau minimă) ale parametrului de optimizat și ale factorilor pentru care parametrul de optimizat primește aceste valori. Dacă este situat în limitele tehnologice de variație [69, 71].

În continuare, se dorește să se prezintă modelul de optimizare pe datele experimentale obținute, prelevate de la brichete cu ajutorul prelucrării în programul Matlab, ceea ce în model matematic se reduce la prelucrarea matematică complexă a unor dependențe a caracteristicilor analizate în funcție de două sau trei deșeuri.

$$z = a_1 x^2 + a_2 y^2 + a_3 xy + a_4 x + a_5 y + a_6 \quad (5.1)$$

z - parametrul dependent  
 x, y - parametri independenți  
 a<sub>i</sub> - coeficienți.

Mediul Matlab poate genera reprezentări ale suprafețelor de regresie, precum și curbe de nivel ale acestor dependente, volume de variație ale suprafețelor de regresie, linii de contur ale volumelor de variație ale suprafețelor, precum și domenii de variație a acestora [70, 72]. Suprafața de regresie oferă cea mai bună reprezentare a unor domenii în sistemul cu trei dimensiuni.

Ecuatiile matematice determinate analitic, descriu suprafețele de regresie și realizează o modelare matematică sub forma unor ecuații, care țin seama de ponderea în rețete a diferitelor subproduse și deșeuri [71, 72].

### Modelarea matematică în funcție de praful de furnal și praful de oțelărie utilizând varianta A

Seriile de reprezentări din figurile 5.18-5.19. prezintă suprafețele de regresie ale rezistenței la sfărâmare ( $R_s$ ), la fisurare ( $R_f$ ) și intervalului de sfărâmare ( $I_s$ ) precum și curbele de nivel realizate ca proiecții ale acestora. Suprafața de regresie de forma unui paraboloid, prezintă punct de maxim/punct de minim, iar în cazul celor de tip șa punct staționar.

Cunoașterea valorii curbelor de nivel, permite stabilirea unor anumite domenii de variație pentru parametri independenții, în vederea obținerii anumitor valori pentru parametru dependent.

Ecuatia suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.2):

$$R_s = -0,0008(PF)^2 - 0,0011(PO)^2 - 0,0024(PF)(PO) + 0,1397(PF) + 0,1630(PO) - 4,4656 \quad (5.2)$$

Ecuatia suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.3):

$$R_f = -0,0008(PF)^2 - 0,0010(PO)^2 - 0,0025(PF)(PO) + 0,1469(PF) + 0,1616(PO) - 4,8088 \quad (5.3)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.4):

$$I_s = -0,0001(PO)^2 - 0,0001(PF)(PO) - 0,0072(PF) + 0,0014(PO) + 0,3432 \quad (5.4)$$

Coeficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.8.

**Tabelul 5.8. Coeficienți de corelație -A (PF, PO)**

$R_s = F(PF, PO)$	$R_f = F(PF, PO)$	$I_s = F(PF, PO)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,9501$	$r^2 = 0,9661$	$r^2 = 0,7140$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
șă	șă	șă
PF=34,8948% PO =35,4797 % R <sub>s</sub> =0,8639	PF = 34,8861 % PO = 35,8536 % R <sub>f</sub> = 0,6504%	PF = 44,8381 % PO = 37,1369 % I <sub>s</sub> = 0,2085%

### Varianta B

În continuare sunt prezentate câteva din corelațiile obținute pentru varianta B. Astfel în figurile 5.20.-5.31. sunt prezentate atât suprafețele de regresie cât și

curbele de nivel reprezentând dependențele dintre rezistența la sfărâmare, la fisurare, intervalul de sfărâmare și proporțiile de praf de oțelărie (PO), praf de furnal (PF), șlam de la acoperiri anticorozive (ȘI) și zgura de oțelărie (Z).

### Modelarea matematică în funcție de praful de furnal și praful de oțelărie utilizând varianta B

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare pentru este redată de relația (5.5):

$$R_s = 0,0009(PF)^2 - 0,0003(PO)^2 + 0,0001(PF)(PO) - 0,0588(PF) + 0,0170(PO) + 1,2452 \quad (5.5)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.6):

$$R_f = 0,0003(PF)^2 - 0,0208(PF) + 0,8706 \quad (5.6)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.7.):

$$I_s = 0,0003(PF)^2 - 0,0002(PO)^2 + 0,0002(PF)(PO) - 0,0244(PF) + 0,0102(PO) + 0,2968 \quad (5.7)$$

Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.9.

**Tabelul 5.9. Coeficienți de corelație – B (PF, PO)**

$R_s = F(PF, PO)$	$R_f = F(PF, PO)$	$I_s = F(PF, PO)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,8548$	$r^2 = 0,6322$	$r^2 = 0,7391$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
șă	minim	șă
PF = 29,1476 % PO = 34,6100 % $R_s = 0,6826$ %	PF = 31,1419 % PO = - 21,9909 % $R_s = 0,5466$ %	PF = 28,1584 % PO = 32,2462 % $I_s = 0,1171$ %

### Modelarea matematică în funcție de șlamul de la acoperiri anticorozive și praful de furnal

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.8):

$$R_s = 0,0003(PF)^2 + 0,0325(ȘI)^2 - 0,0040(PF)(ȘI) + 0,0061(PF) - 0,2908(ȘI) + 1,5320 \quad (5.8)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.9):

$$R_f = -0,0003(PF)^2 + 0,0286(ȘI)^2 + 0,0003(PF)(ȘI) + 0,0179(PF) - 0,3836(ȘI) + 1,5653 \quad (5.9)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.10):

$$I_s = 0,0005(PF)^2 + 0,0049(ȘI)^2 - 0,0049(PF)(ȘI) + 0,0014(PF) + 0,1010(ȘI) - 0,2512 \quad (5.10)$$

Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.10.

**Tabelul 5.10. Coeficienți de corelație - B (ȘI, PF)**

$R_s = F(ȘL, PF)$	$R_f = F(ȘL, PF)$	$I_s = F(ȘL, PF)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,8858$	$r^2 = 0,9090$	$r^2 = 0,7063$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
minim	șă	șă
PF = 37,6862 % ȘI = 6,7592 % $R_s = 0,6648$ %	PF = 29,1272 % ȘI = 6,5792 % $R_f = 0,5634$ %	PF = 34,2666 % ȘI = 6,7154 % $I_s = 0,1115$ %

### Modelarea matematică în funcție de șlamul de la acoperiri anticorozive și praful de oțelărie

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.11):

$$R_s = 0,0001 (PO)^2 + 0,0190 (\text{\textcircled{S}}I)^2 + 0,0015 (PO) (\text{\textcircled{S}}I) - 0,0156 (PO) - 0,3027 (\text{\textcircled{S}}I) + 1,9274 \quad (5.11)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.12):

$$R_f = -0,0002(PO)^2 + 0,0291 (\text{\textcircled{S}}I)^2 + 0,0002 (PO) (\text{\textcircled{S}}I) + 0,0086(PO) - 0,3884 (\text{\textcircled{S}}I) + 1,6990 \quad (5.12)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.13):

$$I_s = 0,0002 (PO)^2 - 0,0118 (\text{\textcircled{S}}I)^2 + 0,0016 (PO) (\text{\textcircled{S}}I) - 0,0214 (PO) + 0,0987 (\text{\textcircled{S}}I) + 0,1445 \quad (5.13)$$

Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.11.

**Tabelul 5.11. Coeficienți de corelație - B (ȘI, PO)**

$R_s = F(\text{\textcircled{S}}LAM, PO)$	$R_f = F(\text{\textcircled{S}}LAM, PO)$	$I_s = F(\text{\textcircled{S}}LAM, PO)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,9539$	$r^2 = 0,9110$	$r^2 = 0,8238$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
minim	șă	șă
PO = 27,7711 % ȘI = 6,8399 % $R_s = 0,6758$ %	PO = 32,4565 % ȘI = 6,5672 % $R_f = 0,5626$ %	PO = 32,1615 % ȘI = 6,4410 % $I_s = 0,1178$ %

### Modelarea matematică în funcție de zgura de oțelărie și praful de furnal

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.14):

$$R_s = 0,0003 (PF)^2 - 0,0035 (Z)^2 + 0,0005 (PF) (Z) - 0,0259 (PF) + 0,0253 (Z) + 1,0566 \quad (5.14)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.15):

$$R_f = 0,0001 (PF)^2 + 0,00114 (Z)^2 + 0,0004 (PF) (Z) - 0,0099 (PF) - 0,2003 (Z) + 1,5381 \quad (5.15)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.16):

$$I_s = 0,0001 (PF)^2 - 0,0126 (Z)^2 + 0,0004 (PF) (Z) - 0,0103 (PF) + 0,1808 (Z) - 0,4040 \quad (5.16)$$

Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.12.

**Tabelul 5.12. Coeficienți de corelație - B (Z, PF)**

$R_s = F(Z, PF)$	$R_f = F(Z, PF)$	$I_s = F(Z, PF)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,8238$	$r^2 = 0,7883$	$r^2 = 0,8164$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
minim	minim	șă
PF = 34,2037 % Z = 6,0903 % $R_s = 0,6903$ %	PF = 33,4874 % Z = 8,1206 % $R_f = 0,5591$ %	PF = 33,0220 % Z = 7,7134 % $I_s = 0,1229$ %

### Modelarea matematică în funcție de zgura de oțelărie și praful de oțelărie

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.17):

$$R_s = 0,0003 (PO)^2 - 0,0035 (Z)^2 + 0,0005 (PO) (Z) - 0,0259 (PO) + 0,0253 (Z) + 1,0566 \quad (5.17)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.18):

$$R_f = 0,0002 (PO)^2 + 0,0114 (Z)^2 + 0,0004 (PO) (Z) - 0,0099 (PO) - 0,2003 (Z) + 1,5381 \quad (5.18)$$

Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.19):

$$I_s = 0,0001 (PO)^2 - 0,0126 (Z)^2 + 0,0004 (PO) (Z) - 0,0103 (PO) + 0,1808 (Z) - 0,4040 \quad (5.19)$$

Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.13.

**Tabelul 5.13. Coeficienți de corelație – B (Z, PO)**

$R_s = F(Z, PO)$	$R_f = F(Z, PO)$	$I_s = F(Z, PO)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,7883$	$r^2 = 0,7298$	$r^2 = 0,8164$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
șă	minim	șă
PO = 34,2037 % Z = 6,0903 % R <sub>s</sub> = 0,6903 %	PO = 33,5874 % Z = 8,1206 % R <sub>f</sub> = 0,5591 %	PO = 33,0220 % Z = 7,7134 % I <sub>s</sub> = 0,1229 %

### Modelarea matematică în funcție de șlamul de la acoperiri anticorozive și zgura de oțelărie

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la sfărâmare este redată de relația (5.20):

$$R_s = -0,0050 (Z)^2 + 0,0281 (ȘI)^2 - 0,0073 (Z) (ȘI) + 0,1213 (Z) - 0,3112 (ȘI) + 1,2470 \quad (5.20)$$

Ecuția suprafeței de regresie pentru rezistența la fisurare este redată de relația (5.21):

$$R_f = -0,0004 (Z)^2 + 0,0218 (ȘI)^2 + 0,0003 (Z) (ȘI) + 0,0026 (Z) - 0,2871 (ȘI) + 1,4994 \quad (5.21)$$

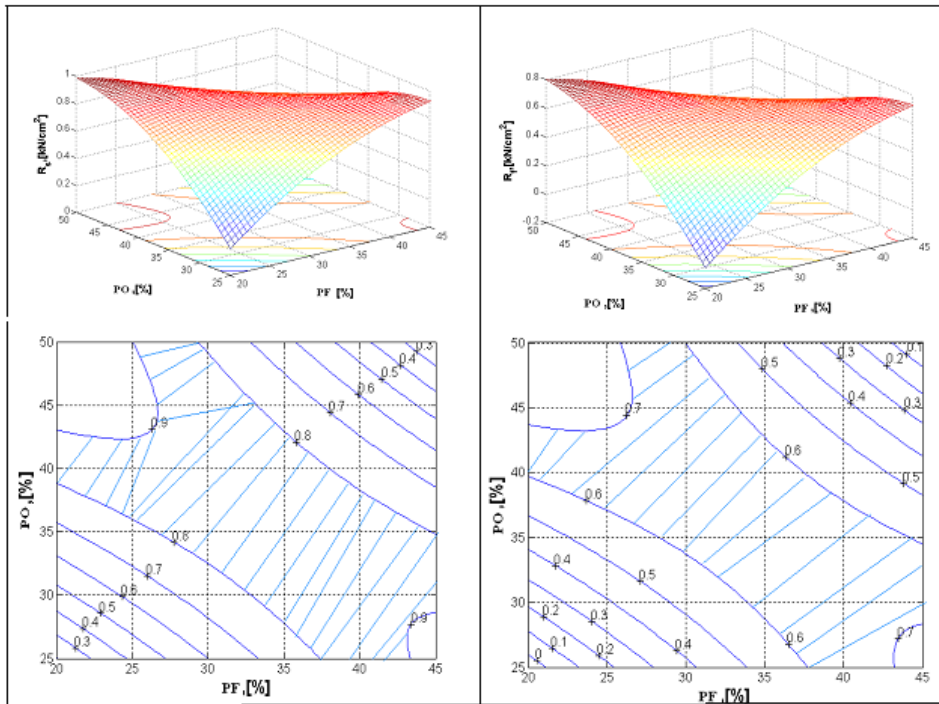
Intervalul de sfărâmare  $I_s$  a brichetelor este dat de relația (5.22):

$$I_s = -0,0079 (Z)^2 + 0,0037 (ȘI)^2 - 0,0083 (Z) (ȘI) + 0,1752 (Z) + 0,0150 (ȘI) - 0,5988 \quad (5.22)$$

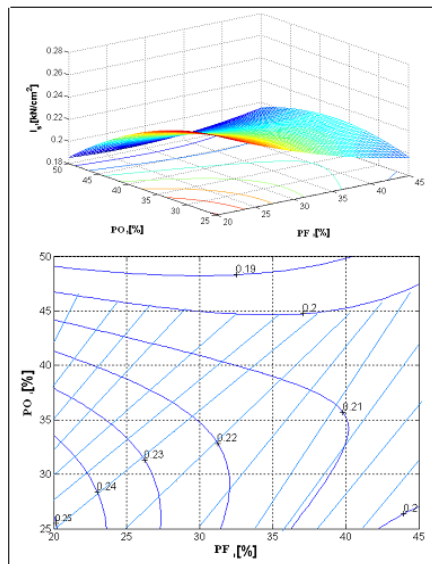
Coefficienții de corelație sunt redați în tabelul 5.14.

**Tabelul 5.14. Coeficienți de corelație – B (Z, ȘI)**

$R_s = F(Z, ȘI)$	$R_f = F(Z, ȘI)$	$I_s = F(Z, ȘI)$
<b>Coeficientul de corelație</b>		
$r^2 = 0,9236$	$r^2 = 0,8807$	$r^2 = 0,8238$
<b>Punct de maxim/minim/șă</b>		
șă	șă	șă
Z = 7,3326 % ȘI = 6,4921 % R <sub>s</sub> = 0,6818 %	Z = 5,1755 % ȘI = 6,5623 % R <sub>f</sub> = 0,5640 %	Z = 7,6862 % ȘI = 6,5624 % I <sub>s</sub> = 0,1236 %

**Varianta A****a.****b.**

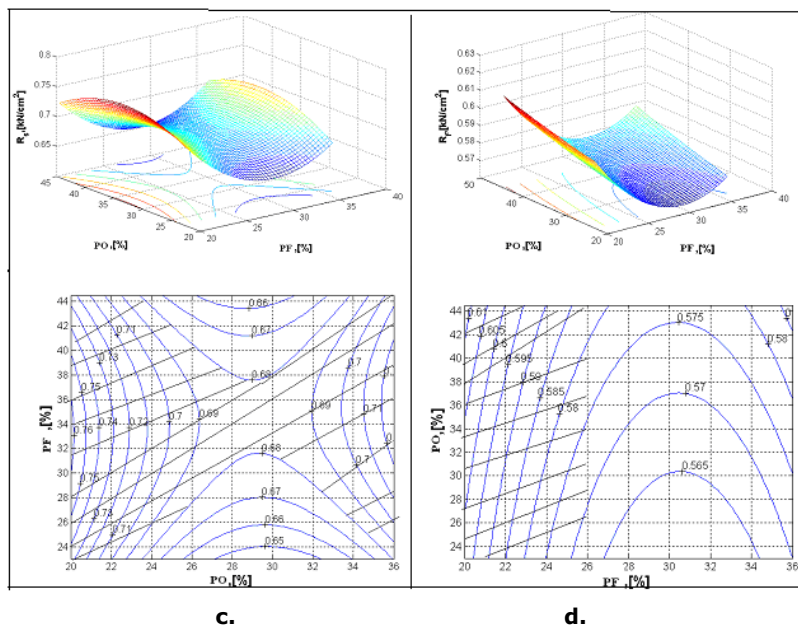
**Fig.5.18. Rezistența la sfărâmare (a) și fisurare(b) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie(PO) și praf de aglomerare furnal (PF)**



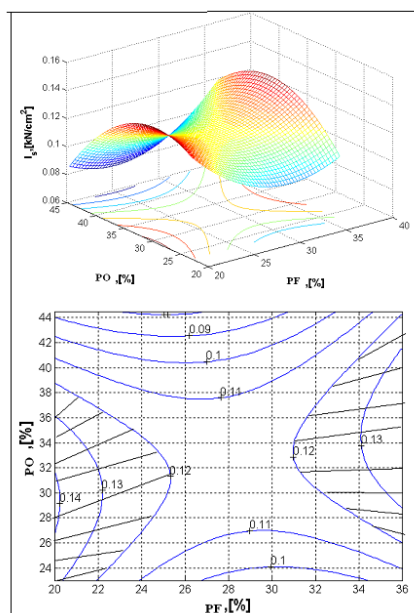
**Fig.5.19. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de (PO) și praf de aglomerare furnal (PF)**

**Varianta B**

Seriile de reprezentări din figurile 5.20 – 5.21 prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(PF, PO)$ ,  $R_f = f(PF, PO)$  și  $I_s = f(PF, PO)$ .



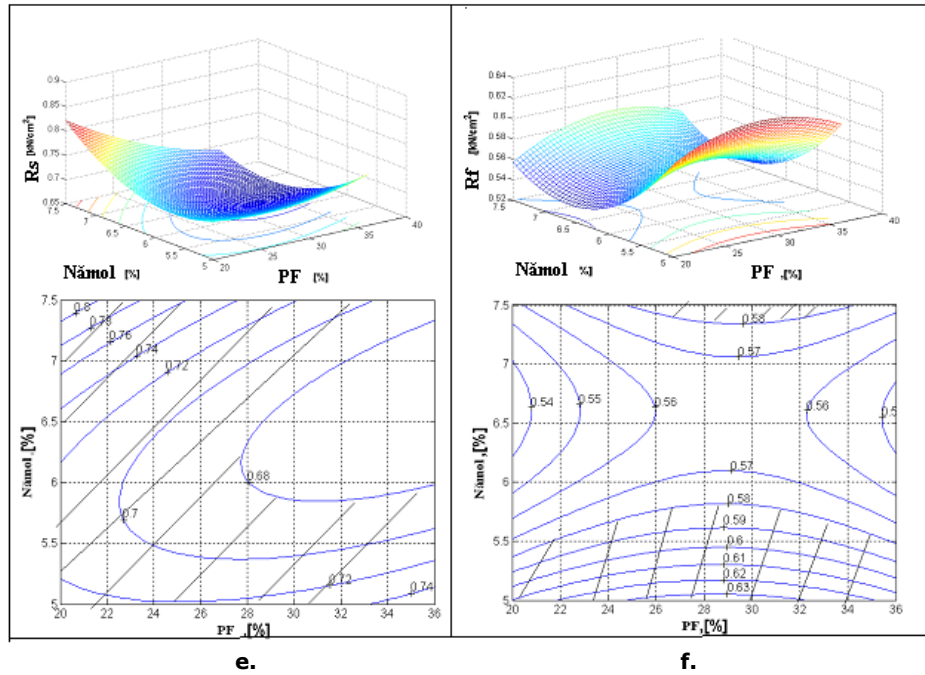
**Fig.5.20. Rezistența la sfărâmare (c) și fisurare(d) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie (PO) și praf de aglomerare furnal (PF)**



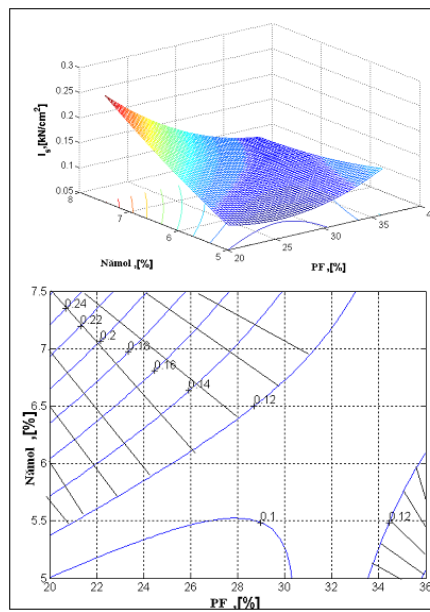
**Fig.5.21. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de praf de oțelărie (PO) și praf de aglomerare furnal (PF)**



Seriile de reprezentări din figurile 5.22.- 5.23. prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(\text{Șlam}, \text{PF})$ ,  $R_f = f(\text{Șlam}, \text{PF})$  și  $I_s = f(\text{Șlam}, \text{PF})$ .

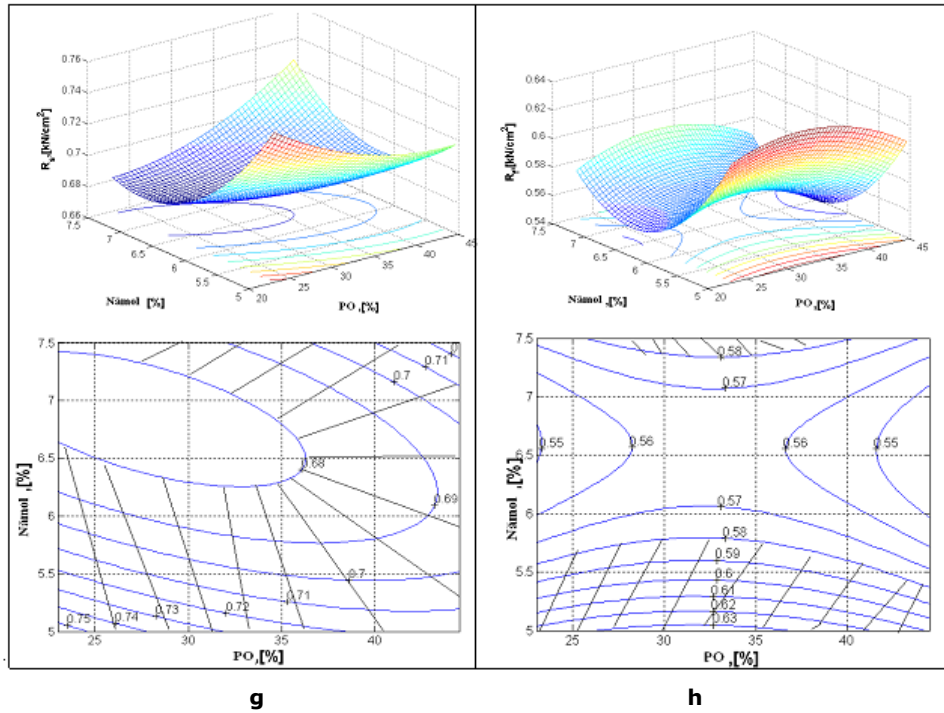


**Fig.5.22. Rezistența la sfărâmare (e) și fisurare(f) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de aglomerare furnal (PF)**

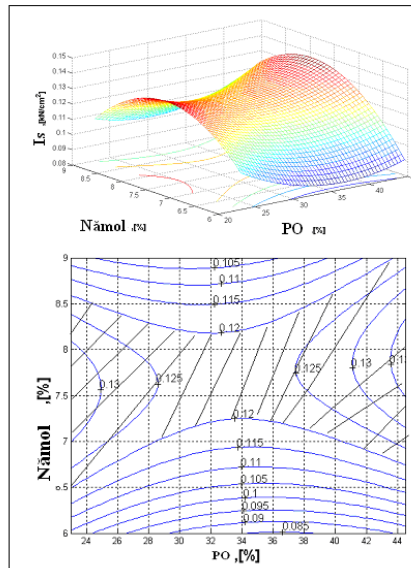


**Fig.5.23. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de aglomerare furnal (PF)**

Seriile de reprezentări din figurile 5.24.–5.25. prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(\text{Șlam}, \text{PO})$ ,  $R_f = f(\text{Șlam}, \text{PO})$  și  $I_s = f(\text{Șlam}, \text{PO})$ .

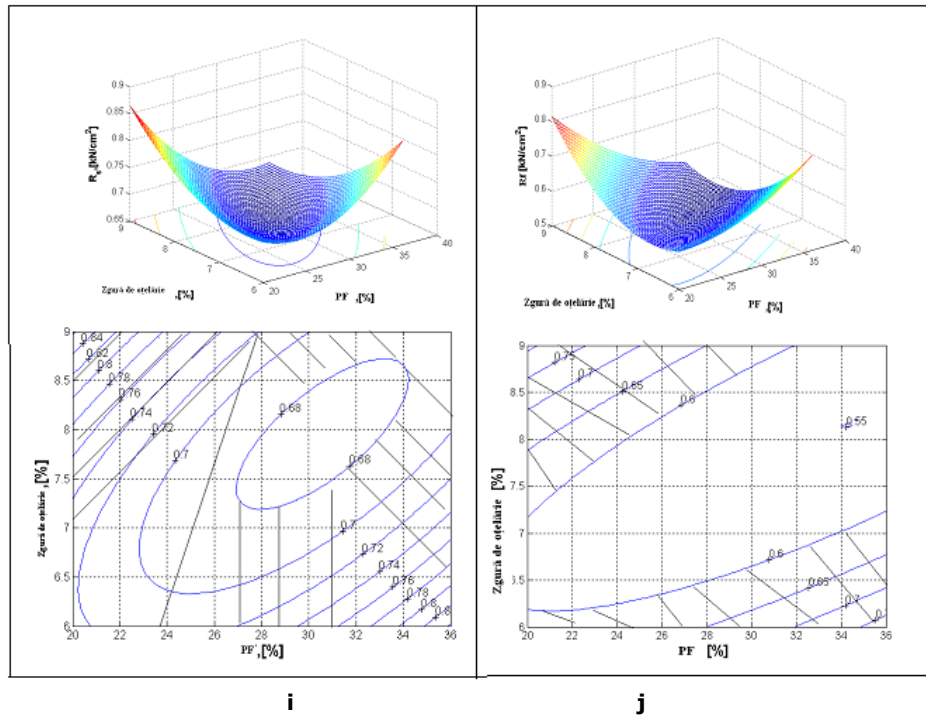


**Fig.5.24. Rezistența la sfărâmare (g) și fisurare(h) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de oțelărie (PO)**

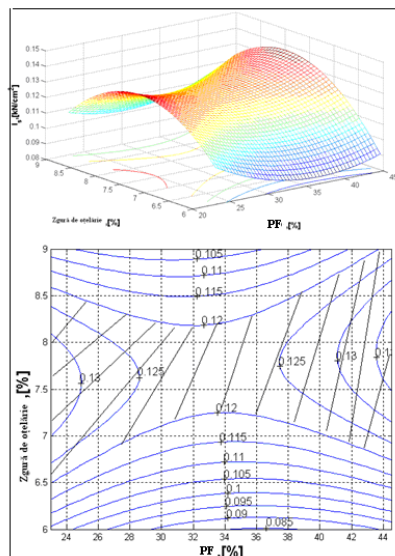


**Fig.5.25. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și praf de oțelărie (PO)**

Seriile de reprezentări din figurile 5.26. – 5.27. prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(\text{Zgură}, \text{PF})$ ,  $R_f = f(\text{Zgură}, \text{PF})$  și  $I_s = f(\text{Zgură}, \text{PF})$ .

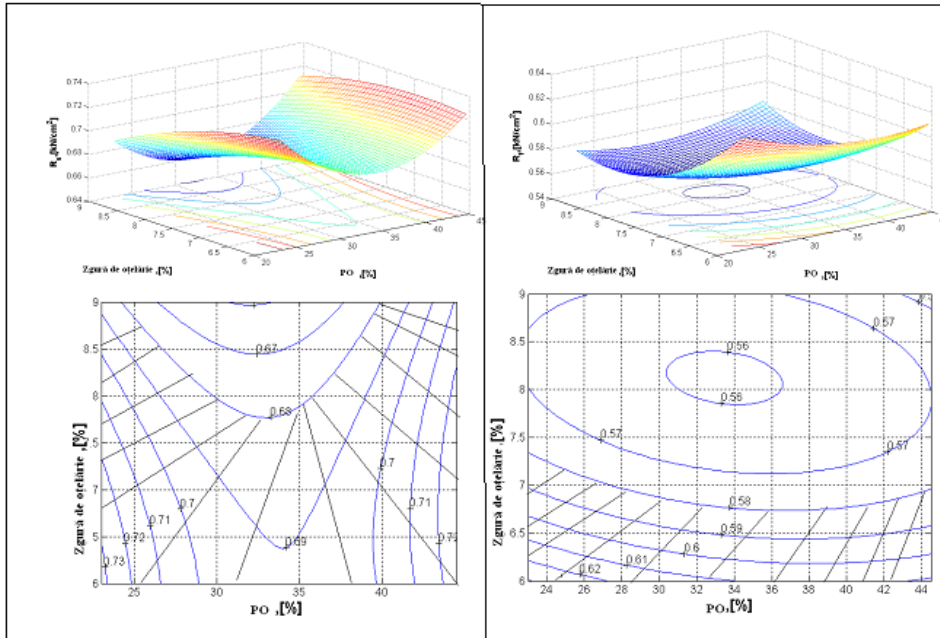


**Fig.5.26. Rezistența la sfărâmare (i) și fisurare(j) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură de oțelărie și praf de aglomerare furnal (PF)**



**Fig.5.27. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgură de oțelărie și praf de furnal (PF)**

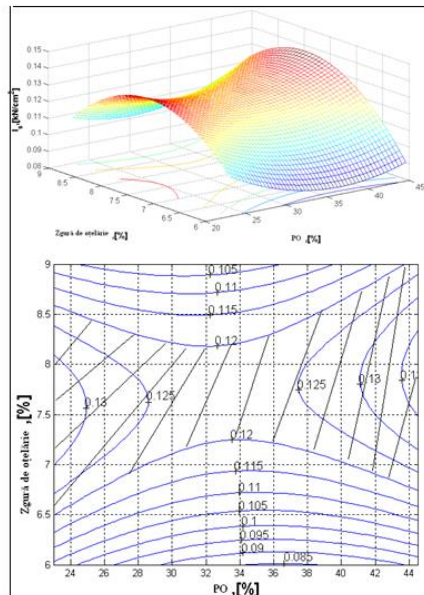
Seriile de reprezentări din figurile 5.28.- 5.29 prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(\text{Zgură}, \text{PO})$ ,  $R_f = f(\text{Zgură}, \text{PO})$  și  $I_s = f(\text{Zgură}, \text{PO})$



k

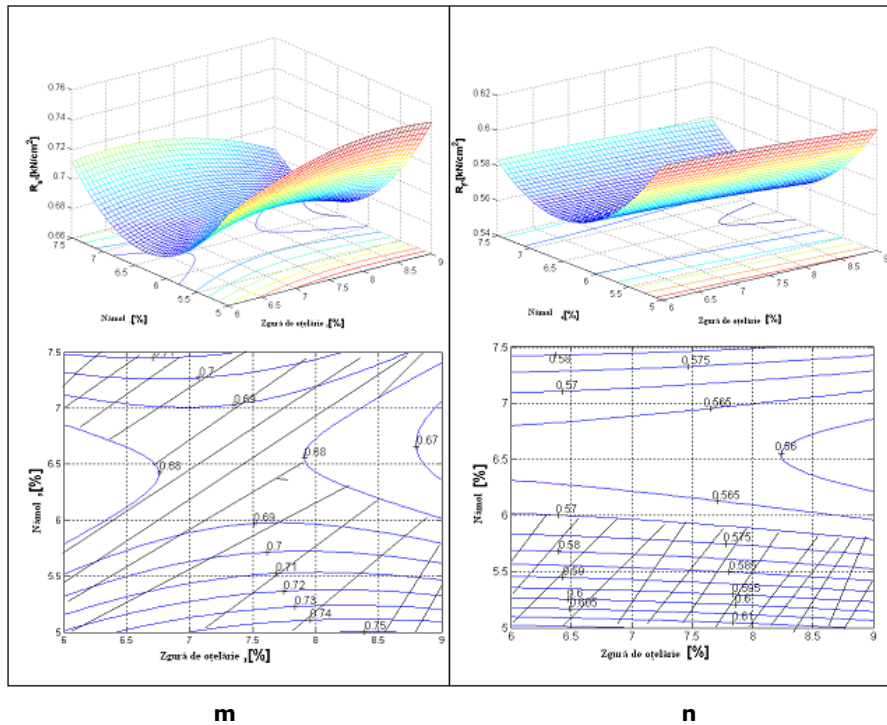
l

**Fig. 5.28. Rezistența la sfărâmare (k) și fisurare(l) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgura de oțelărie și praf de oțelărie (PO)**

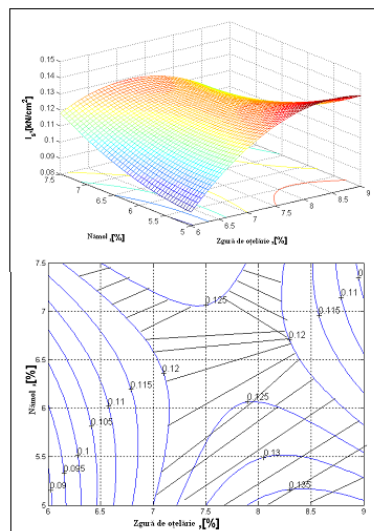


**Fig.5.29. Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de zgura de oțelărie și praf de oțelărie (PO)**

Seriile de reprezentări din figurile 5.30.-5.31 prezintă suprafețele de regresie și curbele de nivel pentru  $R_s = f(\text{Zgură}, \text{Șlam})$ ,  $R_f = f(\text{Zgură}, \text{Șlam})$  și  $I_s = f(\text{Zgură}, \text{Șlam})$ .



**Fig. 5.30. Rezistența la sfărâmare (m) și fisurare(n) a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și zgura de oțelărie**



**Fig.5.31 Intervalul de sfărâmare a brichetelor în funcție de cantitățile procentuale de șlam și zgura de oțelărie**

### Concluzii

În urma experimentărilor și prelucrării datelor obținute în cadrul acestora rezultă următoarele concluzii:

□ Corelații stabilite în programul Excel și Matlab reprezintă foarte bine influența proporțiilor de deșeuri utilizate în procesul de reciclare asupra calității brichetelor;

□ Datele obținute în cadrul experimentărilor, au fost prelucrate în programele de calcul EXCEL și MATLAB, în vederea stabilirea unor corelații între caracteristicile calitative ale brichetelor, definite de rezistența la fisurare-sfărâmare și intervalul de sfărâmare, în funcție de ponderea în rețete a diferitelor subproduse și deșeuri.

□ Din corelațiile obținute în programul EXCEL reiese faptul că pentru ambele variante experimentate, s-au obținut rezultate bune (mai bune la varianta A). Pe baza corelațiilor obținute doctoranda a propus pentru deșeurile utilizate următoarele limite de variație:

□ **Varianta A:** PF= 28-43%); PO= 27-45%; PF + PO= 70%; optim PF= 35% și PO= 35%, pentru celelalte deșeuri se mențin proporțiile din experimentări; se pot obține în aceste condiții valori pentru  $I_s \geq 0,21$  kN/cm<sup>2</sup>.

□ **Varianta B:** ZF= 5-7,5%; SI = 6-9%; pentru celelalte deșeuri se mențin proporțiile din experimentări, cu precizarea PF + PO = 61,5%; optim SI = 8,5% și ZF= 6,5%; se pot obține în aceste condiții valori pentru  $I_s \geq 0,12$  kN/cm<sup>2</sup>.

□ Rezultatele obținute în programul MATLAB confirmă valabilitatea rezultatelor bune obținute pentru ambele variante experimentate, în cadrul programului EXCEL.

□ Pe baza corelațiile multiple se pot stabili limite mai precise de variație pentru parametrul de corelație independenți, în sensul obținerii unor valori impuse pentru parametrul dependenții. Atât pentru brichetele produse după varianta **A** cât și după **B**, respectarea limitelor impuse pentru participația deșeurilor în componența brichetelor, conform reprezentărilor grafice, asigură încadrarea pentru  $R_f$ ,  $R_s$  și  $I_s$  în limitele stabilite.

□ Încercările de rezistență la fisurare, sfărâmare conduc la concluzia că deșeurile experimentate pot fi procesate prin brichetare, iar când se dorește valorificarea prin brichetare a zgurei de oțelărie este indicată varianta B.

### 5.6. Valorificarea șlamurilor prin aglomerare

Experimentările privind procesarea deșeurilor sub formă de aglomerat, au urmărit producerea unui aglomerat cu un grad ridicat de metalizare, utilizabil în încărcătură cuptoarelor pentru producerea fontei, feroaliajelor sau oțelului [74].

Având în vedere caracteristicile constructive ale instalației de aglomerare s-a ales greutatea șarjei de aglomerare egală cu 30 kg. S-a experimentat valorificarea prin aglomerare a șlamului rezultat de la acoperiri anticorozive (șlamul de la acoperiri anticorozive de la firma Promt Distrib SEBEȘ) și șlamuri de aglomerare furnale(depozitate în iazul Bataga- Hunedoara), alături de alte deșeuri (pulverulente și mărunte) cu conținut de fier, rezultate în industria siderurgică și minieră (prepararea minereurilor).

Compoziția chimică a celorlalte materiale se prezintă în tabelul 5.15, iar compoziția granulometrică a materialelor care compun șarja de aglomerare este prezentată în tabelul 5.16.

**Tabel 5.15. Compoziția chimică a componentelor șarjei de aglomerare**

Component	Compoziție chimică, (%)									
	Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
Praf oțelărie <sup>1)</sup>	56,67	2,98	73,37	3,49	4,8	1,07	5,11	2,34	-	0,34
Șlam de ag-fur,	24,41	7,14	26,93	8,30	0,72	7,48	8,39	1,98	0,11	1,10
Conc,deș sid, <sup>2)</sup>	38,57	-	55,10	20,04	-	10,83	8,81	1,45	-	-
Zg,oț,-fr,Fe	45,28	11,95	9,96	16,44	4,71	4,47	18,90	6,72	0,31	0,24
Țunder	68,22	67,42	25,07	1,64	1,13	0,78	0,25	0,38	-	-
Cenușă <sup>3)</sup>	20,5	-	-	35	0,2	24,0	7,0	2,5	0,01	1,6
Calcar	0,3	-	-	-	0,91	0,82	53,5	0,6	0,05	0,02

<sup>1)</sup>ZnO =0,84%; <sup>2)</sup> K<sub>2</sub> O =0,23; Na<sub>2</sub> O =0,69%; <sup>3)</sup> K<sub>2</sub>O =0,25; Na<sub>2</sub>O = 0,76%

**Tabelul 5.16. Compoziția granulometrică a materialelor în șarja de aglomerare**

Nr. Crt	Denumire sortiment material	Dimensiune material, (μm)						
		Clase granulometrice, (%)						
		< 100	100-250	250 - 500	500-710	710-1000	1000-2500	2500-3000
1	Șlam de la acoperiri anticorozive	83,14	7,33	5,08	2,25	1,2	0	0
2	Praf de oțelărie electrică	70,39	8,41	7,52	6,81	6,85	0	0
3	Șlam aglomerare - furnale	66,51	15,25	8,04	5,72	4,48	0	0
4	Concetrat deșeu sideritic	3,23	5,78	7,87	8,67	9,76	62	2,12
5	Zgură de oțelărie fracția feroasă	0	0,5	1,81	15,56	24,76	55,25	2,12
6	Țunder	0,32	0,56	1,21	22,24	28,45	53,78	2,44
7	Cenușa cocsului	84,34	12,56	3,14	0	0	0	0
8	Calcar	0,56	0,78	1,31	15,44	35,56	45,34	1,01
9	Cocs	0,53	0,98	1,09	16,03	33,67	46,67	1,03

În cadrul experimentărilor efectuate s-au produs 8 șarje de aglomerat după 4 rețete, 2 șarje/rețetă, componența șarjelor fiind prezentată în tabelul 5.17.

Pe baza rețetelor prezentate în tabelul 5.17. s-a calculat compoziția chimică a șarjelor de aglomerare crude, datele obținute fiind prezentate în tabelele 5.3. A – 5.6. A (Anexe).

Țundărul a fost supus operației de ciuruire, fracția mai mare de 5mm fiind reintrodusă la măcinat (în moara Kollergan).

Calcarul și cocsul au fost măcinate fiecare la granulație cca 3mm, după care au fost ciuruite pe sitele de 3mm, 2,5 mm și 0,5 mm.

**Tabelul 5.17. Componența șarjelor de aglomerare**

Nr. crt	Sortiment deșeu	Componența rețetelor, (%)			
		R1	R2	R3	R4
1	Șlam de la acoperiri anticorozive	10	15	20	5
2	Praf de oțelărie electrică	30	25	20	25
3	Șlam de aglomerare- furnale	10	10	10	20
4	Concetrat deșeu sideritic	15	10	10	15
5	Zgură de oțelărie fracția feroasă	20	25	25	20
6	Țunder	13	13	13	13
7	Cenușa cocsului	0,23	0,25	0,27	0,30
8	Calcar	1,77	1,75	1,73	1,70
TOTAL		100	100	100	100

Adoasul de cocs pentru sinterizare și reducere. kg/100 kg șarjă crudă: 10- rețeta R1: 12- rețeta R1: 14- rețeta R1: 17- rețeta R1:

Adoasul de apă pentru micropelletizare 10kg/100kg șarjă crudă

Fracții 0,5–2,5 mm au fost utilizate în șarja de aglomerare, iar cu celelalte fracții s-a procedat astfel: fracțiile mai mari de 3 mm au fost introduse la măcinat, iar celelalte două fracții au fost depozitate fiecare separat, pentru utilizarea lor în cadrul altor experimentări [75, 76, 77].

Calitatea aglomeratului și consumul de combustibil, sunt direct influențate de gradul de măcinare a combustibilului. Granulația optimă a combustibilului la aglomerare. care conduce la consumuri minime și calitate bună a acestuia este cea cuprinsă între 0,5-2 mm [78].

Fracțiile mai mari de 2 mm și în special cele de 3 mm dezvoltă prin ardere cantității mari de căldură, și conduc la o supraîncălzire a amestecului supus aglomerării, iar fracția fină sub 0,5 mm este ușor reactivă și căldura rezultată nu este utilizată în mod eficient. Combustibilul trebuie să fie cât mai omogen amestecat cu materialele supuse aglomerării, astfel încât în procesul de sinterizare să se evite temperaturi locale prea mari [79].

Principali fondanți utilizați în procesul de aglomerare sunt calcarul și uneori dolomită. În timpul procesului de sinterizare a minereurilor mărunte, oxidul de calciu din calcar, reacționează cu componenții acizi din sterilul acestora, cu care formează compuși eutectici cu punct de topire scăzut, acestea constituindu-se ca nucleu primare de formarea noi faze, aglomeratului. Pentru aceasta calcarul trebuie să fie măcinat la granulații sub 3 mm considerându-se pentru procesul de aglomerare și calitatea aglomeratului valoarea optimă a granulație cuprinsă între 0,5-2 mm.

Asimilarea calcarului în masa de aglomerat se face cu atât mai bine cu cât granulația lui este mai fină. Granulele de calcar peste 3 mm, nu se asimilează complet în timpul procesului de aglomerare se calcinează la oxid de calciu, care în timpul răcirii, depozitării și transportului, absoarbe din umiditatea atmosferică și se hidratează, ducând la sfărâmarea aglomeratului. În ceea ce privește compoziția chimică, calcarul trebuie să satisfacă condițiile tehnice impuse pentru calcarul



metalurgic [78, 80]. În baza celor prezentate s-a ales pentru aceste 2 sortimente de material granulația de la 0,5-2 mm.

Patul de protecție este format din pelete cu granulație peste 13 mm fiind încărcate direct pe grătarul instalației. În cadrul experimentărilor înălțimea patului de protecție a fost cuprinsă între 30-60 mm, consumul fiind în acest sens de 35-75 kg pelete/m<sup>2</sup> grătar. Patul de protecție îmbunătățește condițiile de aglomerare, protejând grătarul împotriva temperaturilor ridicate, reduce antrenarea fracțiilor mărunte din încărcătură sub grătar, și permite conducerea procesului de aglomerare până la ultimul strat, fără a se produce lipirea aglomeratului de barele grătarului. Deasemenea patul de protecție împiedică obturarea cu material mărunț a secțiunii libere dintre barele grătarului, îmbunătățind astfel regimul de aspirație.

După dozarea deșeurilor utilizate în procesul de aglomerare, dozare în funcție de rețeta utilizată, aceste materiale au fost introduse în toba de omogenizare și umectate în vederea formării micropelurilor. Împreună cu aceste materiale a fost introdus și cocsul mărunț necesar asigurării căldurii procesului de sinterizare, pe de o parte, iar pe de altă parte a asigura dezvoltarea reacțiilor de reducere a oxizilor de fier, și într-o anumită măsură mult mai mică a celor de mangan [63, 81].

După omogenizarea amestecului de aglomerare (șarja crudă) se introduce în ceașca de aglomerare, în care inițial s-a introdus pe grătar stratul de protecție, se repartizează cât mai uniform pe secțiune instalației și se îndeasă uniform. Se aprinde arzătorul se rabate capacul instalației deasupra șarjei, timp în care este pornit exhaustorul (ventilatorul) și se lasă aprins în medie 60 secunde pentru aprinderea cocsului, după care se rabate de pe ceașcă și se stinge. Ca urmare a expirației de aer prin stratul de material cocsul se aprinde și frontul de sinterizare avansează de la suprafața încărcăturii spre grătar.

În funcție de excesul de cocs, în stratul de sinterizare se dezvoltă reacțiile de reducere a oxilor de fier de la forma superioară spre forma inferioară și, într-o anumită proporție la fier metalic [59].

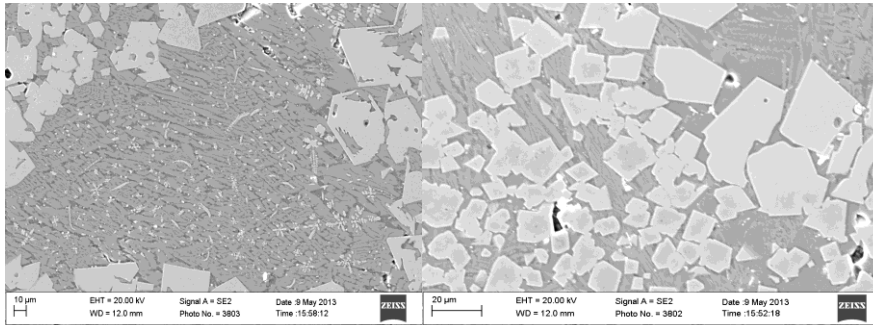
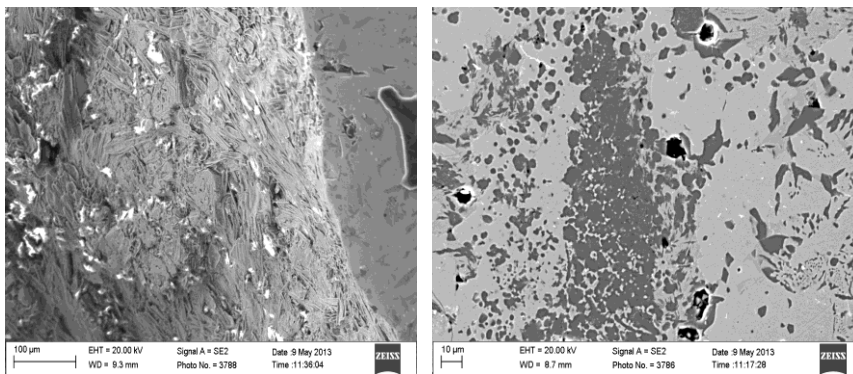
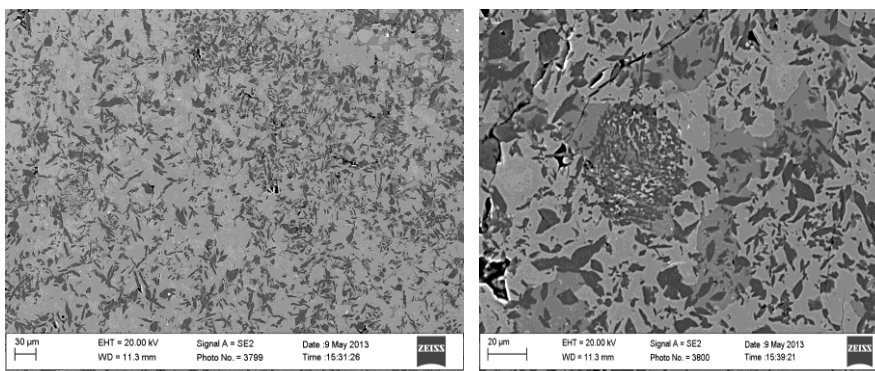
Deoarece șlamul de la acoperiri anticorozive conține substanțe care generează compuși volatili (Cl<sub>2</sub>, S) pe durata sinterizării s-a urmărit și evacuarea gazelor arse. La proporții de până la 10% șlam în componența șarjei degajările de volatili aduse de șlamul de la acoperiri anticorozive nu ridică probleme deosebite. La proporții de peste 10% din șlam se degajă intens volatili în gazele arse, astfel încât acestea au un miros înțepător (compuși ai clorului și sulfului). Pe durata procesului de aglomerare s-a urmărit evoluția depresionii, temperaturii și reducerii înălțimea stratului de aglomerare, datele fiind prezentate în tabelul 5.18.

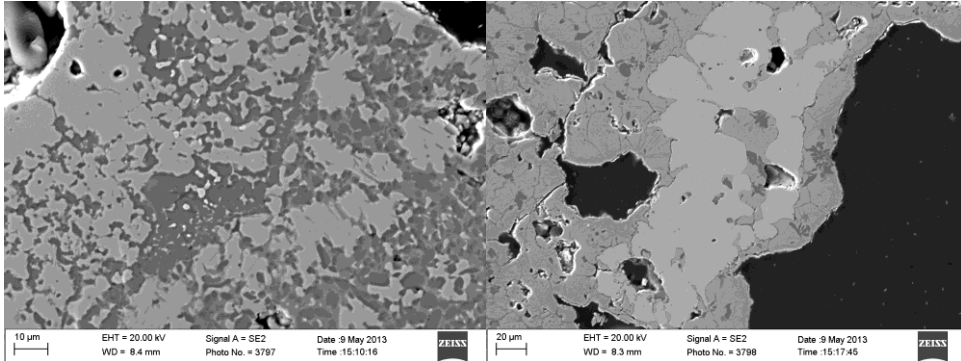
După terminarea procesului de aglomerare s-a evacuat aglomeratul s-a lăsat să se răcească, după care s-au determinat caracteristicile calitative (compoziția chimică și rezistența mecanică).

Caracteristicile de rezistență pentru fiecare șarjă este prezentată în tabelul 5.8.-5.15.A. Se prezintă de asemenea imagini SEM în figurile 5.32.-5.35, pentru fiecare aglomerat în parte, iar analizele detaliate în anexă figurile 5.8.A-5.19.A

Tabelul 5.18. Parametrii procesului de aglomerare

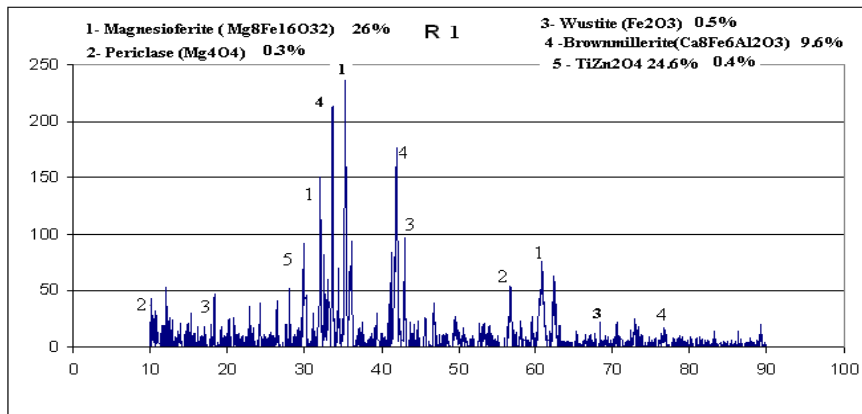
TIMPUL MINUTE	NUMĂR ȘARJĂ							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	<b>Depresiunea, (mm / col apă)</b>							
1	400	420	415	418	415	405	411	409
5	400	420	410	415	412	401	406	404
10	385	415	410	412	407	397	402	399
15	375	415	400	405	400	391	396	396
20	380	410	395	397	396	388	392	391
25	380	395	390	390	391	384	388	387
30	375	390	390	386	387	380	383	384
35	375	390	385	382	382	376	378	379
40	370	385	380	376	377	372	374	375
45	370	380	375	370	372	368	370	369
Oprirea procesului de aglomerare în minutul 47								
	<b>Temperatura, (°C)</b>							
1	53,2	52,1	52,8	53,8	53,9	50,6	54,2	55,3
5	60,4	61,5	64,3	63,4	60,8	63,5	62,2	65,4
10	71,5	70,5	79,5	74,5	71,9	78,5	71,6	73,4
15	82,8	81,9	87,8	82,8	84,7	87,6	81,7	83,7
20	87,5	89,5	97,8	88,5	89,8	97,1	85,4	86,5
25	110,6	111,8	119,7	112,6	112,6	112,3	108,5	111,8
30	190,5	200,5	198,5	194,5	195,6	193,4	186,7	192,7
35	310,2	315,7	319,6	315,2	312,4	311,7	308,4	313,5
40	430,5	432,7	437,6	433,5	434,6	435,5	434,9	436,6
45	465,5	475,2	471,2	463,5	469,9	468,5	468,8	469,8
Oprirea procesului de aglomerare în minutul 47								
	<b>Reducerea înălțimii șarjei de aglomerare, (mm)</b>							
1	3	4	4	3	5	5	6	6
5	7	9	8	9	10	11	12	11
10	12	14	14	13	15	17	18	18
15	18	19	21	22	25	27	29	28
20	26	27	27	27	26	28	30	29
25	30	32	31	30	31	30	32	33
30	53	55	56	56	57	58	59	59
35	65	65	67	66	78	78	80	80
40	73	76	80	80	80	79	82	82
45	80	82	81	83	85	84	87	86
Oprirea procesului de aglomerare în minutul 47								

**Fig.5.32. Imagine SEM - aglomerat din rețeta 1****Fig.5.33. Imagine SEM - aglomerat din rețeta 2****Fig. 5.34. Imagine SEM - aglomerat din rețeta 3**

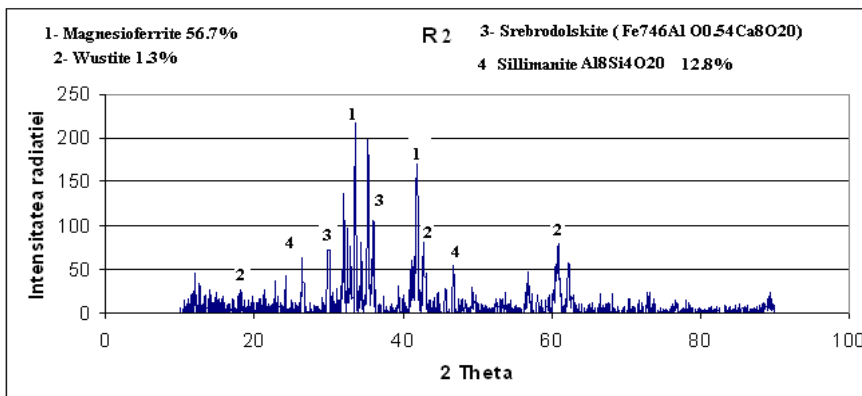


**Fig.5.35. Imagine SEM - aglomerat din rețeta 4**

Din fiecare șarjă de aglomerat, s-au prelevat probe și s-a analizat cu ajutorul analizei de difracție cu raze X (XRD) și au fost procesate cu ajutorul programului Excel. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 5.36.- 5.39.



**Fig.5.36. Difracția de raze X pentru aglomeratul din R1**



**Fig.5.37. Difracția de raze X pentru aglomeratul din R2**

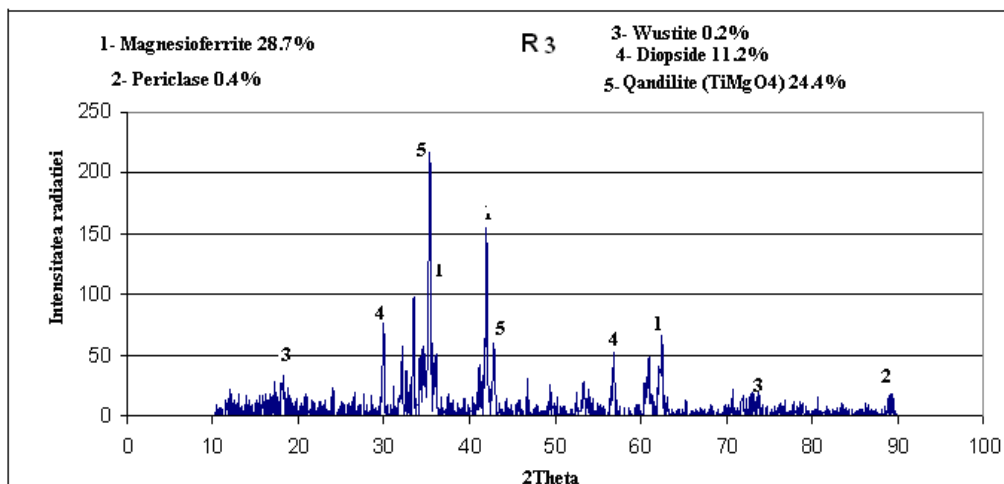


Fig.5.38. Difrakția de raze X pentru aglomeratul din R3

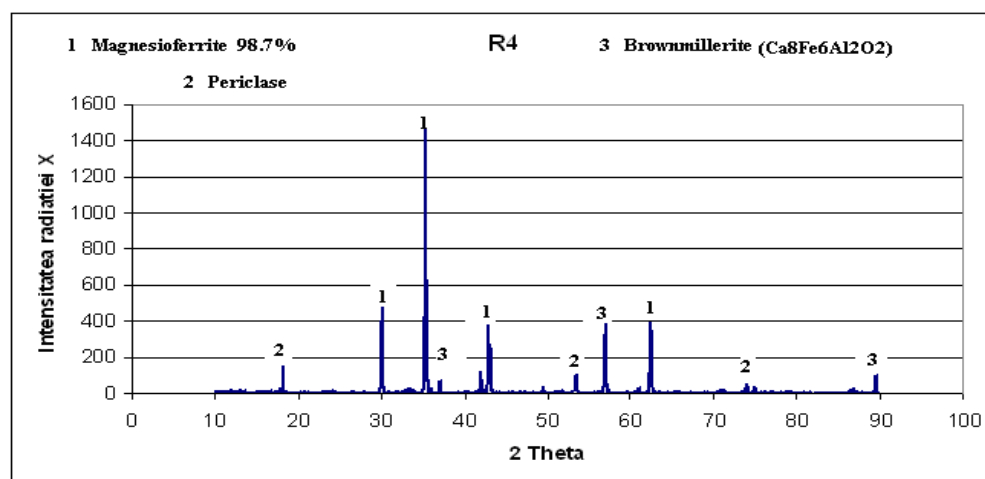


Fig.5.39. Difrakția de raze X pentru aglomeratul din R4

Se poate observa, prin indexarea imaginilor de difracție, prezența diferitelor faze care conțin fier: magnesioferita și wustita în diferite procente. Dacă procentul de magnesioferită este mai mare în cazul aglomeratului din rețeta R4 (98,7%), acesta scade pentru fiecare rețetă ajungând în cazul rețetei R1 la 26%. În cazul wustitei însă aceasta lipsește în R4, dar se regăsește în procent de 1,2% în cazul aglomeratului din R2 (1,3%).

### Concluzii

Din analiza procesului de aglomerare și a rezultatelor experimentale rezultă următoarele concluzii:

- În cadrul experimentărilor privind procesarea deșeurilor sub formă de aglomerat, s-a obținut aglomerat cu un grad ridicat de metalizare (32,22–92,12%), utilizabil în încărcătură cuptoarelor pentru producerea fontei, feroaliajelor sau oțelului. Având în vedere caracteristicile constructive ale instalației de aglomerare s-a ales greutatea șarjei de aglomerare egală cu 30 kg
- Pentru asigurarea necesarului de căldură s-a introdus în șarja de aglomerare cocs (10-17 kg cocs/100 kg șarjă), iar pentru asigurarea unei bazicități corespunzătoare calcar(1,7-1,77%).
- Procesarea deșeurilor prin aglomerare a avut loc după patru rețete, după fiecare rețetă s-au produs 2 șarje (în total 8 șarje). Deoarece șlamul de la acoperiri anticorozive conține substanțe care generează compuși volatili cu clor și sulf, pe durata sinterizării s-a urmărit și evacuarea gazelor arse.
- La proporții de până la 10% șlam în componența șarjei degajările de volatile aduse de șlamul de la acoperiri anticorozive nu ridică probleme deosebite. La proporții de peste 10% din șlam se degajă intens volatile în gazele arse, astfel încât acestea au un miros înțepător (compuși ai clorului și sulfurii).
- Din punct de vedere a rezistenței mecanice aglomeratul produs după fiecare șarjă este corespunzător, cele mai bune valori fiind obținute pentru rețeta nr.3
- Prin aglomerare pot fi valorificate o gamă largă de deșeuri cu conținut de fier și de elemente însoțitoare ale fierului, de exemplu mangan, rezultate din diferite operații siderurgice (preparare minereuri, elaborare fontă și oțel, laminare la cald, acoperiri anticorozive);
- Conținuturile de fier principalul element urmărit a se valorifica, variază în limite mari, în funcție de componența rețetei de aglomerare;
- Pentru a urmări influența adaosului de combustibil asupra gradului de metalizare a fost variată participația cocsului în șarja de aglomerare, pe de o parte, iar pe de altă parte o dată cu creșterea acesteia, a crescut și înălțimea patului de protecție, pentru a proteja grătarul instalației împotriva încălzirii excesive;
- Parametrii urmăriți pe durata procesului de aglomerare variază în limite normale, observându-se o micșorare a depresiunii cu creșterea adaosului de cocs ca urmare a unui aglomerat mai puțin dens. De asemenea cu creșterea proporției de cocs crește temperatura sub grătar și scade înălțimea stratului de aglomerat în instalație;
- Caracterizarea aglomeratelor s-a realizat și prin utilizarea tehnicilor avansate de tip microscopie electronică de baleiaj (SEM) și difracție și fluorescență de raze X. În urma acestor analize au fost evidențiate ca faze unice oxizii de fier cristaline;
- Din analiza morfologică de tip microscopie electronică de baleiaj (SEM) la mărimi 80 μm, 100 μm, 200 μm și 400 μm s-a constatat că în proba analizată preponderent se află fier(Fe) și oxigen (O), iar manganul (Mn) are o prezență pe aproape întreaga suprafață a aglomeratelor. În același timp siliciu (Si) și aluminiu (Al) se află concentrat în diferite zone ale aglomeratelor. De asemenea, se poate constata prezența magneziului (Mg) în zonele în care se află și calciu (Ca).
- Valorile obținute pentru rezistența aglomeratului demonstrează că acesta poate fi folosit și în agregatele pentru elaborarea fontei.

### 5.7. Topirea aglomeratului redus în cuptorul cu rezistență tip Tamman

După determinarea rezistenței la sfărâmare aglomeratul redus a avut granulația corespunzătoare încărcării în cuptorul Tamman, în vederea extragerii fierului sub formă de fontă. Creuzetul cuptorului Tamman are o capacitate de 3 kg fontă, astfel încât având în vedere conținutul de fier din aglomerat (46,76%) și greutatea specifică a acestora (2,69 kg/dm<sup>3</sup>) în creuzet au fost încărcate pe măsura topirii 3,08 – 3,32 kg aglomerat. Pentru a obține o zgură cu raport de bazicitate  $I_b = 1,15-1,30$  s-a făcut un adaos de var de 45–55 grame (tabelul 5.19.)

Deoarece topirea a avut loc în creuzet de grafit, procesul de carburare (cu carbon din grafit) conduce la o uzură avansată a acestuia am efectuat și un adaos de cocs mărunț (granulație sub 2mm) în creuzet de 60–70 g/șarjă, având din aglomeratul produs după rețeta 4 (șarjele 7 și 8 de aglomerat). Tabelele 5.20 și 5.21. prezintă compoziția fontei obținute și a zgurii. Durata topirii unei șarje este de 30-35 de minute, la terminarea acesteia se toarnă topitura metalică (fontă) și zgură în forme de grafit. S-a determinat greutatea fontei și a zgurii, rezultând o scoatere de metal prezentată în tabelul 5.20.

**Tabelul 5.19. Componența încărcăturii**

Nr. șarjă fontă	Nr.șarjă aglomerat	Componența încărcăturii, (kg)			
		Aglomerat	Cocs	Var	Total
1	7	3,25	0,65	0,55	4,45
2	7	3,15	0,60	0,50	4,25
3	8	3,32	0,70	0,50	4,52
4	8	3,08	0,60	0,45	4,13

**Tabelul 5.20. Compoziția chimică a fontei**

Nr.șarjă fontă	Nr.,șarjă aglomerat	Compoziția chimică (%)						Fontă (kg)	Scoaterea, (%)
		C	Mn	Si	P	S	Fe		
1	7	3,98	0,91	0,79	0,18	0,06	94,08	2,142	48,13
2	7	4,15	0,79	0,68	0,19	0,06	94,13	2,039	47,98
3	8	4,06	0,88	0,81	0,16	0,05	94,06	2,326	51,45
4	8	3,89	0,82	0,73	0,17	0,06	94,35	2,038	49,36

**Tabelul 5.21. Compoziția chimică a zgurii**

Nr, șarjă	Compoziția chimică, (%)							CaO/SiO <sub>2</sub>
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	MnO	S	
1	43,67	37,02	8,47	6,02	0,93	0,84	1,72	1,18
2	43,98	36,13	9,17	7,15	0,84	0,78	1,62	1,22
3	44,75	36,22	8,78	7,89	0,98	0,96	1,23	1,24
4	44,06	37,18	8,81	7,44	0,88	0,89	1,34	1,19

#### Concluzii

□ În cuptorul Tamman au fost elaborate 4 șarje de fontă, utilizând ca încărcătură aglomerat metalizat produs după rețeta nr.4 (șarja 7 și 8). Scoaterea de metal a fost cuprinsă 47,98–51,45% și indicele de bazicitate

de 1,18–1,24 ceea ce corespunde procesului de elaborare a fontei în furnal sau în alt agregat de reducere

□ Din datele prezentate mai sus rezultă că prin topirea aglomeratului redus în cuptoare în care sunt create condiții pentru dizolvarea carbonului se poate obține fontă.

□ Zgura rezultată din topirea sterilului din aglomerat și adaosul de var, corespunde din punct de vedere al compoziției chimice zgurii bazice de furnal.

□ Consider că și în cazul procesării brichetelor în cuva Hamborn acestea sunt supuse în principiu unor asemenea operații tehnologice.



## CAPITOLUL 6

# CERCETĂRI ȘI EXPERIMENTĂRI EFECTUATE LA UNIVERSITATEA TEHNOLOGICĂ LULEA PRIVIND VALORIFICAREA ȘLAMURILOR CU CONȚINUT DE FIER

### 6.1. Generalități

În timpul efectuării stagiului în străinătate (în perioada 01 martie -31 mai 2013) la *Luleå Techniska Universitet - Sweden* în Process Metallurgy Department prin programul Școala doctorală în sprijinul cercetării în context european, contract cu finanțare POSDRU/CPP107/DMI 1.5/S/77265 s-au observat și analizat aplicarea bunelor practici în activitatea de cercetare la Universitate.

Universitatea a fost înființată la 1 iunie 1971, la Porsön în Lulea ca Högskoleenheten i Luleå. Numele a fost schimbat ulterior din Högskolan i Lulea în Luleå University College). În 1997 acesteia i-a fost acordat statutul de Universitate de către guvernul suedez, și este de atunci cunoscut sub numele de Universitatea de Tehnologie Luleå.

Universitatea este structurată pe 6 Departamente :

- Departamentul de Administrarea a Afacerilor, Tehnologie și Științe Sociale;
- Departamentul de Arte, Comunicare și Educație;
- Departamentul de Științe medicale;
- Departamentul de Inginerie resurselor de mediu și naturale civilă;
- Departamentul de Informatică, Inginerie Electrică și spațiu;
- Departamentul de Științe Inginerie și Matematică.



**Fig.6.1. Universitatea Tehnologică Luleå.**

În timpul stagiului am studiat și analizat diverse rapoarte elaborate, în urma efectuării studiilor și cercetărilor de către colectivele de cercetători din Universitate, pe domeniul reciclării și valorificării deșeurilor rezultate din industria de materiale.

Analiza s-a axat cu preponderență pe: metode de valorificare a deșeurilor pulverulente rezultate din industria metalurgică, influența factorilor externi asupra acestor metode, influența gazului reducător asupra produselor obținute în urma valorificării deșeurilor, analize chimice ale produselor (pelete și brichete) în urma acțiunii gazului reducător, analize de difracție cu raze X (XRD) și microscopie cu scanare electronică (SEM).

Am avut acces la materiale documentare cu caracter ne-secret privind studiile efectuate de colectivele de cercetători, respectiv la baza de date cu rapoartele întocmite de aceștia pentru domeniul de cercetare studiat. Informațiile pot fi găsite și sub formă electronică, acestea putând fi descărcate de pe site-ul Universității.

În cadrul acestui stagiului am participat la diferite întâlniri în cadrul grupului de la *Minerals and Metals Recycling Centre* printre care menționez:

- ❑ instruirea în ceea ce privește utilizarea aparaturii existente din cadrul laboratoarelor aferente acestui departament;
- ❑ participarea la susținerea și apărarea tezei de doctorat susținute *Recycling Process Water in Complex Sulphide Ore Flotation*, de Fatai Kolawole Ikumapayi.
- ❑ la experimentări pentru proiectul de cercetare "*Energy efficient recycling of in-plant fines in Rotary Hearth Furnace (RHF)*"
- ❑ prezentarea periodică de rapoarte de activitate a cercetărilor efectuate în cadrul departamentului "*Interactions Between Iron Oxide and the Additives Olivine, Quartzite and Calcite in Magnetite Pellets*" - Par Semberg, "*Reduction Kinetics of Wustite - coke mixture*", Vincent Feynerol

Laboratoarele sunt dotate cu echipamente pentru studiul proceselor de preparare a minereurilor (deșeurilor feroase pulverulente și mărunte) și de reducere a acestora.

În continuare se prezintă metodele de analize și aspecte din laboratoarele în care mi-am desfășurat activitatea de cercetare prevăzută în cadrul programului de mobilitate tip stagiul în străinătate (UE), precum și rezultatele cercetărilor efectuate.

## 6.2. Metode de analize

Se prezintă în continuare etapele de pregătire a probelor și metodele de analiză cu ajutorul cărora s-a determinat caracteristicile calitative ale șlamurilor, precum și a peletelor, brichetelor și a aglomeratelor.

Aceste determinări s-au realizat în cadrul Universității Tehnologice Luleå, Suedia unde am efectuat stagiul doctoral.

### 6.2.1. Analiza microscopică cu scanare (SEM)

Scopul analizei microscopice cu scanare (SEM) a fost obținerea unei vederi reprezentative a fiecărei probe în parte.

Pregătirea probelor a constat din următoarele operații: prelevarea probei din materialul de examinat, fixarea probelor, obținerea unei suprafețe plane, șlefuirea și lustruirea probelor. Fixarea probelor s-a făcut cu ajutorul rășinii epoxidice și cu aparatul de vidat după cum se poate observa în figura 6.1.A. prezentate în anexă.

Probele au fost șlefuite pe mașina de șlefuit probe metalografice (figura 6.2.A. și figura 6.3.A), prin șlefuire umedă cu hârtie abrazivă cu granulație de diferite dimensiuni câte 4 minute pentru fiecare tip de hârtie, în total 24 min. După fiecare etapă de șlefuire, probele au fost spălate și uscate pentru a elimina eventualele reziduuri [82].

Instrumentul utilizat în microscopia electronică de scanare poartă denumirea de microscop electronic de scanare prezentat în figura 6.2., Microscop Merlin Zeiss. Camera probei este legată la o pompă de vid care realizează un vid de  $10^{-4}$  torr. Suportul pentru probă poate fi deplasat în direcțiile x-y-z și poate fi rotit în jurul tuturor axelor. În felul acesta pot fi selectate diferite zone de pe suprafața probei și pot fi analizate mai multe suprafețe ale probei, după cum se poate observa din figura 6.3.



Fig. 6.2. Microscop Merlin Zeiss



Fig. 6.3. Imagine din interiorul camerei

Au fost prelevate imagini și analize din diferite zone ale probelor, pregătite și șlefuite (figura 6.4.), atât din zonele periferice cât și din centrul lor. În zonele alese pentru analiză, au fost luate de obicei câte 4-5 analize chimice pentru a obține o imagine de asamblu a fazelor prezente. În unele cazuri, imaginile și analizele au fost toate colectate de la o singură peletă, în timp ce în alte cazuri, datorită fisurilor sau alte defecte prezente au condus la examinarea tuturor celor trei pelete pentru a obține un rezultat reprezentativ.

Din imagini se pot observa unele neomogenități din punct de vedere al repartiției spațiale a compușilor în masa de bază. Această situație poate să apară din cauza variației gradului de omogenizare.

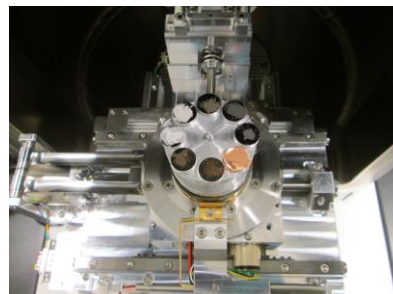


Fig.6.4. Probele pregătite pentru analiza SEM

### 6.2.2. Analiza de difracție cu raze X (XRD)

Difracția de raze X este metoda de investigație cel mai des utilizată pentru a pune în evidență compoziția fazelor și caracterul nanocristalin a probei de analizat. Difracția de raze X (XRD) este o metodă de analiză calitativă (dar și cantitativă) nedistructivă, care poate furniza informații structurale și chimice detaliate cu privire la cristalografia unei game largi de materiale anorganice sau organice.

Metodele de examinare XRD sunt aplicabile unei vaste categorii de materiale: pulverulente sau procesate, organice sau anorganice, naturale sau de sinteză, cristaline sau amorfe, și nu în ultimul rând nanomaterialelor [82].

Calitatea datelor colectate într-un experiment de difracție, depinde foarte mult de modul în care este tratată proba din care se prepară specimenul ce urmează să fie investigat. Datorită diferențelor dintre proprietățile diferitelor faze: densitate, dimensiune și forma particulelor, duritate, stare de aglomerare, etc., pot apărea neomogenități atât la scară microscopică cât și la scară macroscopică.

Un exemplu tipic a principiului de difracție de raze X este prezentat schematic în figura 6.5

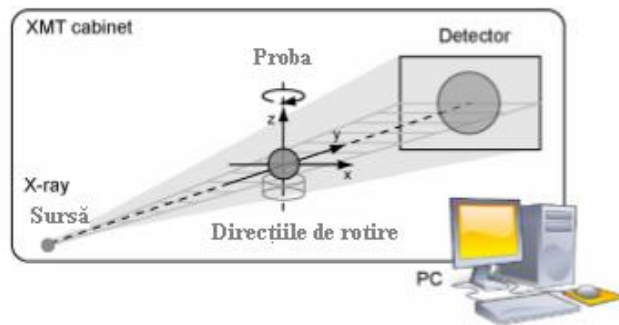


Fig.6.5. Schema de difracție raze X [ 83]

Probele, în vederea analizei cu ajutorul acestei metode, au fost pregătite după cum se observă în figurile 6.4. și 6.5.A și amplasate pe dispozitivul din figura 6.6.A și apoi analizate cu ajutorul aparatului Siemens D5000X-ray și a Panalytical Empryean X-ray Diffractometer prezentat în figura 6.7.A.

În urma analizei prin această metodă se obține o curbă de difracție ce reprezintă variația intensității radiației difractate ( $I$ ) în funcție de dublul unghiului de incidență ( $2\theta$ ).

### 6.2.3. Analiza cu ajutorul Hess Instruments Heating Microscop

Metoda de măsurare se bazează pe analiza termo-optică, pentru a oferi soluții potrivite pentru diferite aplicații cu privire la viteza de încălzire și temperatura de funcționare a diferitelor materiale. Se analizează conturul unui obiect de testare, forma precum și modificarea dimensiunilor într-un interval de temperatură definită.

Probele analizate au fost prima dată mojarate pentru a obține prafuri fine, care apoi au put fi prelucrate sub formă de mini-brichete și introduse în cuptor, după cum se poate observa în figurile 6.7-6.9.A.

Determinarea s-a făcut cu ajutorul Hesse Instruments Heating Microscope, prevăzut cu un sistem de testare complet proiectat, care permite să determine cu

ușurință caracteristicile la temperatură înaltă pentru o gamă largă de materiale, acesta fiind prezentat în figura 6.6.

Proba este poziționată într-un cuptor tubular, imaginile sunt preluate în lumina transmisă, iar în final rezultatele sunt înregistrate cu ajutorul software de pe calculatorul atașat aparatului (figura 6.7) [81].

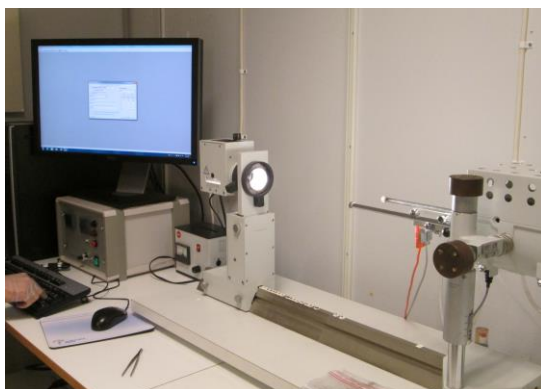


Fig.6.6. Hesse Instrumente Heating Microscope

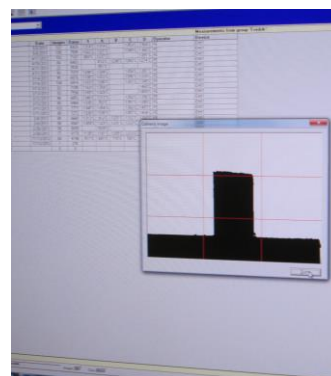


Fig.6.7. Imagine procesată

## 6.3. Experimentări și rezultate privind auto-reducerea brichetelor

### 6.3.1. Considerații generale

În industria siderurgică la nivel mondial, rezultă peste 400 kg de subproduse și deșeuri pentru fiecare tonă de oțel elaborată. Ponderea cea mai mare din aceste subproduse (70-80%) este reprezentată de zgură. Zgura de furnal este folosită în cea mare parte în industria materialelor de construcții, drumuri și autostrăzi, precum și în domeniul construcțiilor civile, industriale și agricole. Zgura de oțelărie deferizată este utilizată de asemenea în construcții în mod deosebit autostrăzi și drumuri [85, 86, 87]. Frația feroasă din zgura de oțelărie este reintrodusă în circuitul siderurgic fie în încărcătura furnalelor, fie a cuptoarelor electrice cu arc. Sub-produsele rămase pot fi clasificate ca și: praf, șlamul și țunder, care atât din considerente ecologice, dar și economic trebuie valorificate [88].

În mod tradițional, majoritatea cantităților de praf generate, șlamul și țunderul (inclusiv uleios) sunt reciclate în cuptoare prin intermediul procesului de sinterizare.

Un obstacol în procesul de sinterizarea a fracțiunilor solide din aceste subproduse (șlam, țunder uleios), este constituit de o primă etapă, aceea de pre-tratare a acestora, precum și de depozitarea acestora în depozite de deșeuri [66].

În ultimii ani costurile de depozitare a acestora au crescut datorită condițiilor de mediu impuse, prin urmare reciclarea acestor subproduse a devenit o necesitate, atât pentru a evita costuri suplimentare, cât și pentru lărgirea bazei de materie primă.

Prin urmare, recuperarea acestor tipuri de subproduse prin procesul de sinterizare a devenit o practică uzuală.

### 6.3.2. Materiale, experimentări și analize

#### 6.3.2.1. Materiale și pregătirea probelor

Am ales metoda experimentală de valorificare a acestor deșeuri sub formă de brichete. Aceasta este o metodă foarte comună pentru recuperarea deșeurilor, prezentând avantajul că pot fi valorificate simultan, atât deșeuri mărunte cât și pulverulente, numărul sortimentelor fiind determinat de rețeta aleasă.

Brichetele folosite pentru studii experimentale de laborator, au fost produse după 4 rețete de firma SSAB-Merox, Lulea. În figura 6.8 se prezintă una dintre aceste brichete, precum și caracteristicile dimensionale și modul de amplasare a termocuplului, pentru determinarea temperaturii în centrul brichetei, pe durata încălzirii acesteia și compararea cu temperatura feței exterioare a brichetei, respectiv temperatura spațiului de lucru a cuptorului [86, 89, 90, 91]. A fost realizat ansamblul de mai sus, în care un termocuplul a fost introdus în interiorul brichetei și al doilea în exterior, fixat pe suprafața brichetei. Pentru introducerea termocuplului în interiorul brichetei, aceasta a fost găurită în centru cu un burghiu cu diametru de 4,5 cm (diametrul termocuplului de 4 cm) pe o adâncime egală cu 1/2 din înălțime.

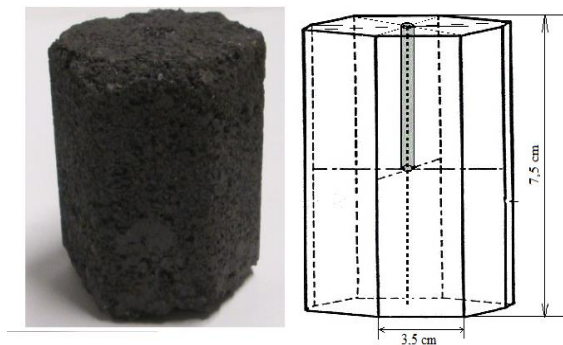


Fig.6.8. Bricheta

Compoziția chimică a brichetelor furnizate de firma SSAB-Merox, Lulea este prezentată în tabelul 6.1.

Din analiza datelor prezentate în tabelul mai sus, se constată următoarele:

- ❑ conținutul de fier variază în limitele 37-41% relativ scăzut comparativ cu minereurile utilizate în prezent, dar acceptabil pentru produse obținute din valorificarea deșeurilor;
- ❑ conținutul de oxid de calciu și bioxid de siliciu variază în limitele 19-21% , respectiv 6-7% ceea ce asigură pentru brichete un indice de bazicitate (în medie)  $I_b=3$  (2,93-3,20), deci convenabil pentru utilizarea acestora în încărcătura cuptoarelor din oțelării (oțelării electrice);
- ❑ oxizii de aluminiu și de magneziu din conținutului brichetelor acționează favorabil asupra fluidității zgurii și capacității de desulfurare, comportament asemănător având și oxizii alcalini (cel de sodiu și potasiu);
- ❑ brichetele au un conținut de carbon în limitele 7,70-10,35% ceea ce poate asigura obținerea unui grad de auto-reducere acceptabil.

**Tabelul 6.1. Compoziția chimică a brichetelor**

<b>Compoziția chimică</b>	<b>R1</b>	<b>R2</b>	<b>R3</b>	<b>R4</b>
<b>Fe [%]</b>	39,56	<b>40,82</b>	37,05	38,53
<b>CaO [%]</b>	19,99	<b>19,35</b>	20,53	19,77
<b>SiO<sub>2</sub> [%]</b>	6,31	<b>6,05</b>	6,74	6,75
<b>MnO [%]</b>	0,95	<b>0,92</b>	0,99	0,95
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [%]</b>	0,11	<b>0,10</b>	0,12	0,11
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [%]</b>	1,87	<b>1,90</b>	2,22	2,02
<b>MgO [%]</b>	2,82	<b>2,54</b>	2,60	2,44
<b>NaO [%]</b>	0,06	<b>0,06</b>	0,06	0,06
<b>K<sub>2</sub>O [%]</b>	0,17	<b>0,16</b>	0,15	0,14
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [%]</b>	0,68	<b>0,63</b>	0,71	0,74
<b>TiO<sub>2</sub> [%]</b>	0,52	<b>0,52</b>	0,52	0,54
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [%]</b>	0,09	<b>0,07</b>	0,09	0,08
<b>GIF [%]</b>	-9.8	-9.2	-12.2	-11.2
<b>C [%]</b>	7.97	7.77	10.21	10.35
<b>S [%]</b>	0.55	0.54	0.54	0.55

### 6.3.2.2. Experimentări și analize tehnologice

Experimentele de reducere au fost efectuate într-un cuptor vertical cu tub din oțel Eurotherm (figura 6.9), cu viteză variabilă de încălzire și temperatura maximă de 1200°C.

O diagramă schematică ilustrând ansamblul cuptorului, pozițiile de monitorizare a temperaturii și a debitului de gaz este prezentată în figura 6.10.

**Fig.6.9. Cuptorul Eurotherm**

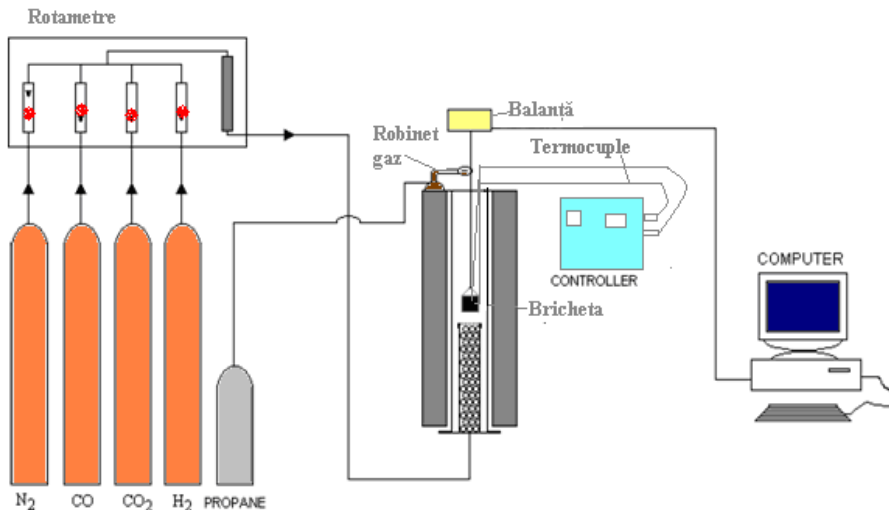
Scopul acestui experiment, a fost de a verifica influența atmosferei din cuptorul de reducere (prin îmbogățire cu N<sub>2</sub>) în procesul de reducere a brichetelor (figura 6.11), prin varierea debitului de gaz în cuptor, diferența de temperatură la

suprafață și în interior, precum și diferența dintre greutatea brichetei inițiale și greutatea finală (bricheta redusă-figura 6.12).

După introducerea brichetei în interiorul cuptorului, ambele termocupluri au fost conectate la sistemul electronic de înregistrare a temperaturii, pentru monitorizarea temperaturii în interiorul și în afara acestuia, simultan. Temperatura a fost înregistrată manual, la un interval de 10 minute pentru toate termocuplurile.

O balanță electronică a fost poziționată deasupra cuptorului, pentru a monitoriza schimbările în greutate în timpul proceselor. Pierderea netă în greutate a fost calculat pe baza cântăririi, înainte și după reducere.

În aceste experimente au fost trei parametri variabili: debitul de gaz și viteza de încălzire (parametri independenți), precum și scăderea greutății brichetei (parametru dependent). Pentru studierea influenței debitului de gaz, viteza de încălzire a fost fixată la  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  și debitul  $\text{N}_2$  a fost variat de la 0 l/min la 10 l/min (0, 1, 3, 5, 10 l/min). Pe de altă parte, în timp ce se studia viteza de încălzire, debitul de gaz a fost fixat la 3 l/min și viteza de încălzire a fost variată de la 3 până la  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (3, 5,  $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).



**Fig.6.10. Diagrama schematică a aparaturii utilizată în testul de reducere a brichetei**

Modificarea vitezei de încălzire afectează în mare parte diferența de temperatură între suprafață și miezul brichetei ( $120\text{-}130^{\circ}\text{C}$ ). Cu toate acestea, nu a existat nici un efect semnificativ asupra pierderii totale de masă.



**Fig.6.11. Brichetele înainte de reducere**



**Fig.6.12. Bricheta după reducere**



### 6.3.2.3. Rezultate și analize tehnologice

În urma analizelor efectuate datele au fost prelucrate în programul de calcul Excel. Compararea datelor au dus la concluzia că diferența de temperatura între interiorul și exteriorul brichetei este permanentă pe tot parcursul experimentelor. Timpul de menținere a brichetei în atmosferă inertă este cel mai important parametru care influențează gradul de reducere și gradul de metalizare. După fiecare experiment s-au prelevat probe aferente fiecărei brichete (figura 6.13) și s-au supus analizelor.



Fig.6.13. Probe prelevate din brichetele reduse

### 6.3.2.4. Reducerea brichetelor

În cadrul cercetărilor privind reducerea brichetelor au fost efectuate un total de nouă experimente, în lucrare fiind prezentate cele mai semnificative. Reducerea brichetei a fost făcută prima dată în mediul ambiant și la o viteză de încălzire de 3°C/min până la 1100°C, debitul de gaz 1l/min. În figura 6.14. se prezintă evoluția temperaturii de la suprafața brichetei (A), din interiorul brichetei (B) precum și temperatura cuptorului. Diferența medie de temperatura dintre exteriorul și interiorul brichetei a fost de 67°C. Pierderea în greutate a brichetei a fost de 19,2%.

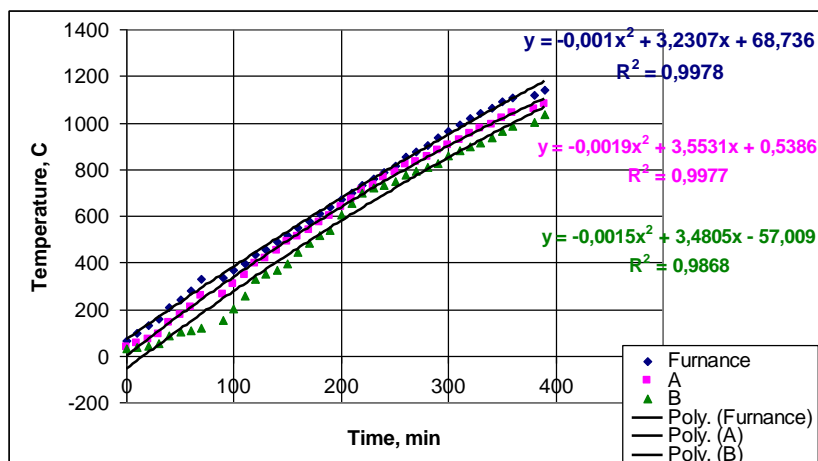


Fig.6.14. Diagrama de încălzire pentru bricheta 1

La creșterea vitezei de încălzire până la 5°C/min păstrând atmosfera cu un debit de gaz (3l N<sub>2</sub>/min), diferența medie de temperatură între termocuplu A și B a fost de aproximativ 66°C, și pierderea în greutate a brichetei B2 a fost de 20,26% și se prezintă grafic în figura 6.15.

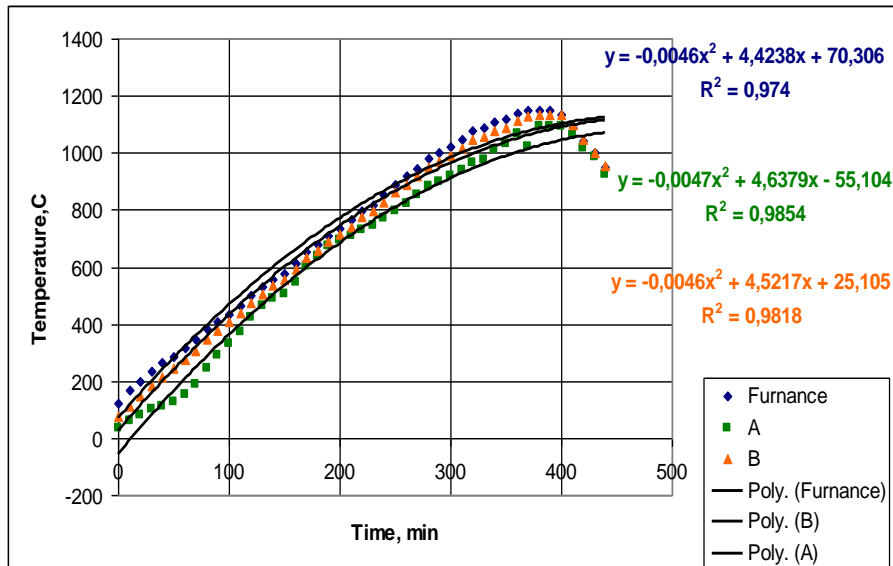


Fig.6.15. Diagrama de încălzire a brichetei 2

În cazul brichetei B3 pierderea în greutate a fost puțin mai mare (21,57%), cu o viteză de încălzire 3°C/min sub un flux de gaz N<sub>2</sub> 3l/min. Figura 6.16. prezintă evoluția temperaturii în partea interioară a brichete și modul în care se abate de la temperatura de suprafață.

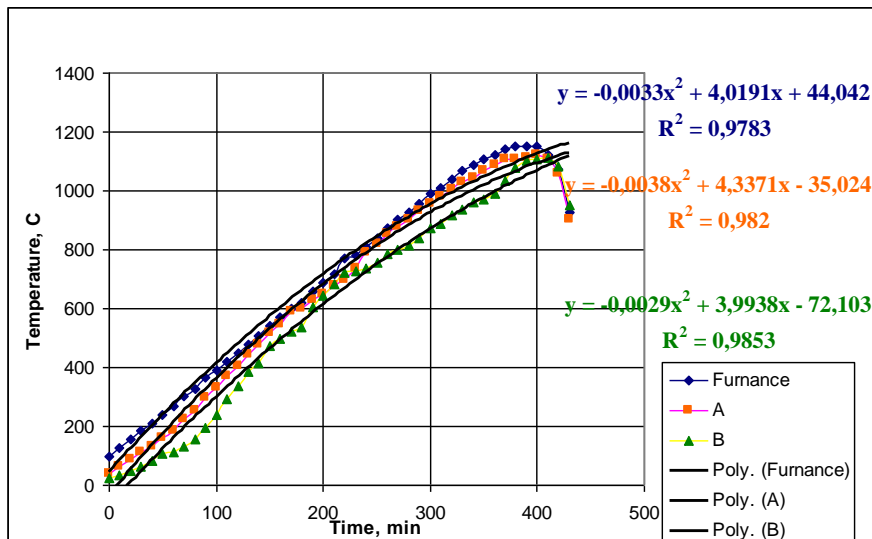


Fig.6.16. Diagrama de încălzire a brichetei 3

Privind cu atenție figurile 6.14.-6.16. se constată că, diferența medie de temperatură dintre suprafața brichetei și a nucleului este aproape aceeași, și pierderea totală de greutate este foarte puțin influențată de atmosfera cuptorului. Prin urmare, se poate trage concluzia, că chiar sub atmosferă ambiantă, presiunea parțială a oxigenului în interiorul brichetei este foarte scăzută. Atmosferă reducătoare sau presiunea parțială scăzută a oxigenului în interiorul brichetei, ar putea fi atribuită monoxidului de carbon (CO), produs local care rezultă din reacția de reducere directă cu carbonul. În plus, este cunoscut faptul că presiunea din interiorul brichetei auto-reducătoare, va fi mai mare decât presiunea exterioară, care duce la prevenirea intrării oricărui gaz în interiorul brichetei.

În cadrul experimentărilor efectuate, viteza de încălzire a fost corelată cu puterea cuptorului. Se constată că la debite mari de azot, există întotdeauna un decalaj între temperatura programată și cea efectivă a cuptorului, în special la temperaturi ridicate.

Ca urmare, s-a decis să se mențină brichetele în cuptor timp de o oră după ce cuptorul atinge temperatura dorită, indiferent de temperatura și timpul programului. După finalizarea timpului programat, brichetele se lasă să se răcească în interiorul cuptorului în mediu de azot.

Din datele prezentate în figura 6.17. rezultă că pentru bricheta B4 viteza de încălzire mare, mărește diferența dintre temperatura suprafeței și centrul acesteia. În timpul acestui experiment, debitul de gaze N<sub>2</sub> s-a menținut la 3 l/min în timp ce viteza de încălzire a fost programată la 25°C/min.

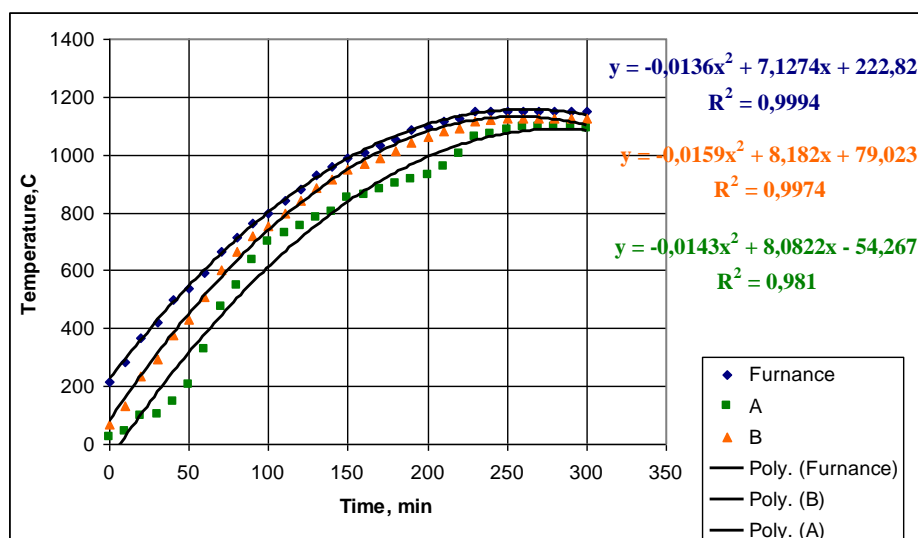


Fig.6.17. Diagrama de încălzire a brichetei 4

Ca urmare există o diferență între temperatura cuptorului și programul ales, deoarece bricheta a fost ținută în cuptor timp de o oră după ce a atins 1150°C, indiferent de indicația programului. Diferența medie de temperatură dintre cele două termocupluri (suprafață și miez) a fost de 122°C și pierderea în greutate totală a fost de 26%. Decalajul mare între miez și temperatura suprafeței este atribuită conductivității termice scăzută a brichetelor și natura endotermă a reacției de reducere directă cu carbonul. Pierderea mare în greutate, comparativ cu cele

anterioare s-a datorat faptului că brichetele au fost menținute pentru mai mult timp, la 1150°C, fiind astfel create condiții pentru dezvoltarea mai intensă a reacției de auto-reducere directă cu carbon.

Un alt experiment de reducere, a fost acela în care s-a programat debitul de gaz de 10 l/ min N<sub>2</sub> și o viteză de încălzire lentă (cu 3°C/min). În acest experiment pentru bricheta auto-reducătoare nu s-a mai prevăzut gaura centrală pentru montarea termocuplului, urmărindu-se doar diferența dintre temperatura cuptorului și a suprafeței brichetei. Bricheta a fost menținută la temperatura 1150°C timp de o oră.

În figura 6.18. datele pentru bricheta B5 arată variația celor două temperaturi, în cuptor și termocuplu B plasat la suprafața brichetei. Pierderea totală în greutate a brichetei supusă reducerii a fost de 25%.

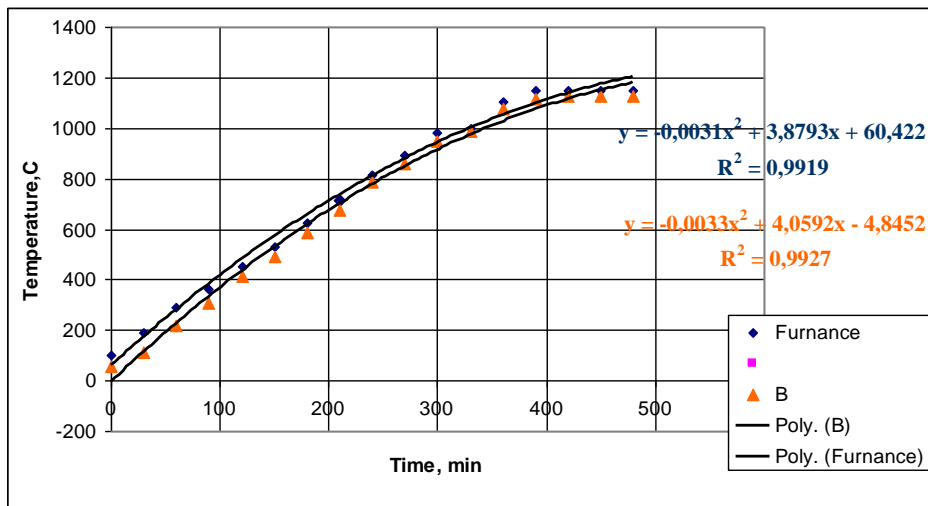


Fig.6.18. Diagrama de încălzire a brichetei 5

### 6.3.2.5. Analiza de difracție de raze X (X-RAY)

În continuare brichetele au fost analizate cu ajutorul metodei de difracție cu raze X, folosind aparatul prezentat în anexă 6.4.A. În prima etapă de lucru, au fost prelevate probe din fiecare brichetă, obținându-se 4 eșantioane după cum urmează:

- unul din partea superioară a brichetei (reprezentativ pentru partea superioară);
- unul din partea inferioară a brichetei (reprezentativ pentru partea inferioară);
- unul din partea din mijloc a brichetei (reprezentativ pentru partea centrală);
- unul sub formă de amestec (partea superioară-partea inferioară-mijloc), reprezentativ pentru întreaga brichetă.

Ca urmare, în cazul celor 5 brichete au fost analizate în total 20 de probe. Probele au fost măcinate și apoi supuse analizei XRD.

Din experimentele efectuate, pe baza observațiilor practice, s-a luat decizia comparării diagramelor de la suprafața a celor 5 brichete. În urma analizelor XRD, din figura 6.19-6.21 rezultă că principalele faze care conțin Fe sunt: hematita,

magnezioferita și Fe metalic. Se poate observa un conținut de Fe metalic mai ridicat în suprafața SB4, iar în celelalte probe foarte scăzut.

Primele trei brichete B1, B2 și B3, au fost reduse într-un cuptor în atmosferă de azot, în care viteza de încălzire a fost lentă (3–5 C/min). Se poate observa din figurile 6.19-6.21 că aceste brichete nu au un conținut ridicat de fier metalic.

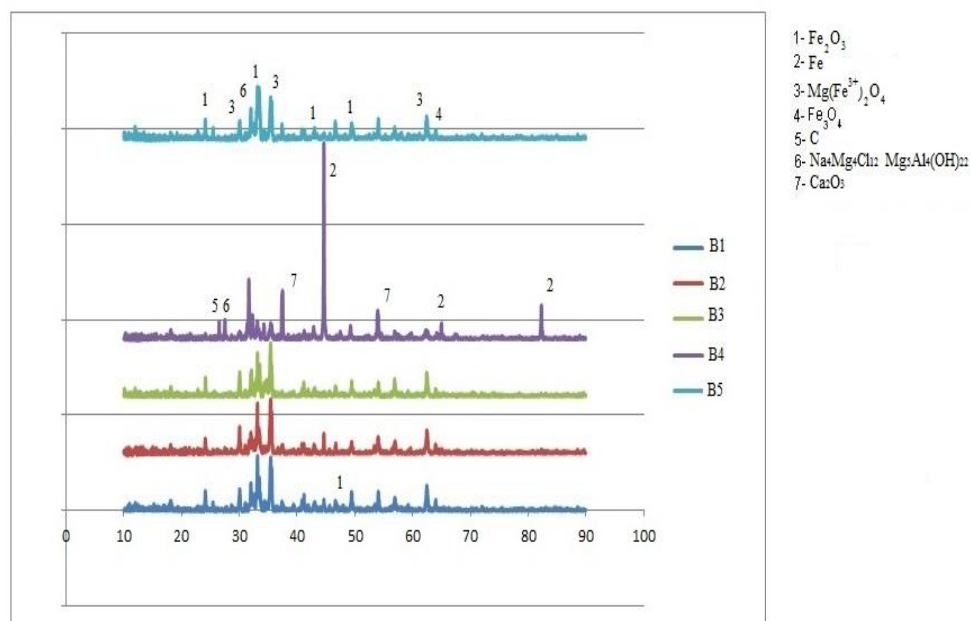


Fig.6.19. Analiza XRD pentru suprafețele brichetelor

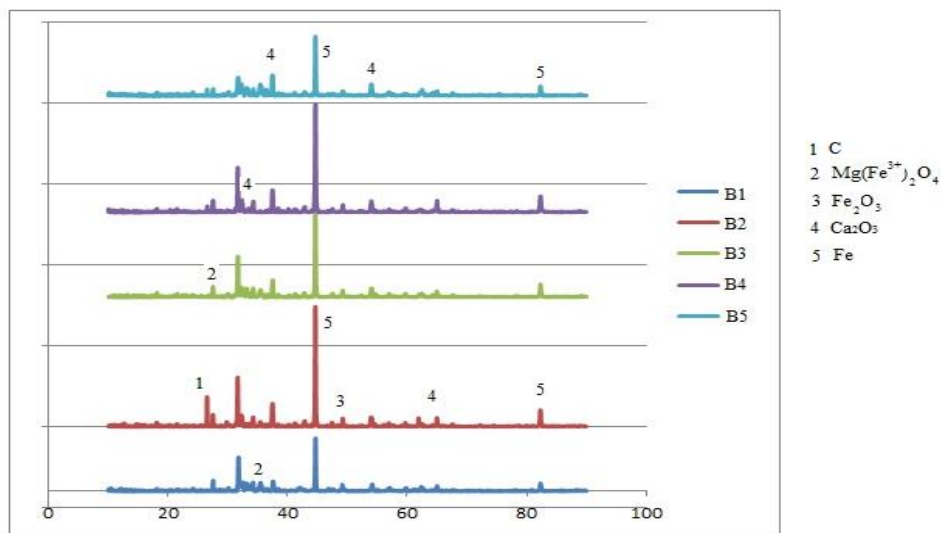
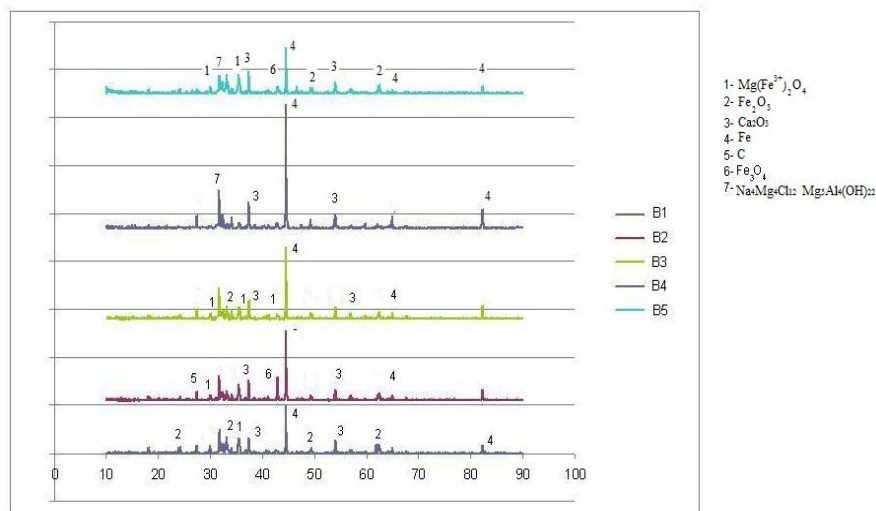


Fig.6.20. Analiza XRD pentru partea de jos a brichetei

Între timp, analiza, de asemenea, a arătat că brichete B4 din cauza vitezei de încălzire accelerată ( $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), în atmosferă de azot și a păstrării timp de o oră la  $1150^{\circ}\text{C}$ , conținutul de fier metalic este mult mai mare decât în celelalte trei cazuri.

Pentru analiza ultimei brichete (B5), gradul de metalizare s-a dovedit a fi mai mic decât cea pentru B4 (bazat pe XRD vârf de intensitate pentru Fe), dar încă mai mari decât celelalte (B1-B3).



**Fig.6.21. Analiza XRD a brichetelor amestec omogen**

Comparând cifrele, se poate observa că oxidarea a fost mai pronunțată în probele luate din suprafața brichetelor, comparativ cu cele din partea de jos a brichetelor. Acest lucru este explicabil, deoarece gazul protector ( $\text{N}_2$ ) a fost introdus în cuptor la baza acestora, ceea ce face oxidarea brichetelor să fie mai pronunțată în partea de sus decât în partea de jos.

### 6.3.2.6. Concluzii

Pe baza cercetărilor efectuate și prezentate în acest capitol se pot concluziona următoarele:

- ❑ Deși metalizarea superioară a fost obținută sub atmosferă inertă, atmosferă  $\text{N}_2$  sau debitul, are un efect redus asupra gradului de metalizare, cu excepția suprafeței brichetei care este expusă la aer.
- ❑ Viteza de încălzire, are o influență semnificativă asupra diferenței de temperatură între miezul brichetei și suprafața ei. Cu cât este mai mare viteza de încălzire, cu atât este mai mare și diferența de temperatură dintre suprafață și miezul brichetei.
- ❑ Timpul de retenție a brichetei în atmosferă inertă, este cel mai important parametru care influențează gradul de reducere, respectiv de metalizare.
- ❑ Cu toate acestea, un echilibru între debitul de gaz inert, viteza de încălzire și timpul de retenție, trebuiesc bine corelat pentru a maximiza randamentul în reducerea și gradul de metalizare.

## 6.4. Studiul fazelor componente din brichete supuse reducerii la temperaturi între 500-1200°C, produse la FIH

### 6.4.1. Considerații teoretice privind reducerea oxizilor de fier

Ansamblul proceselor fizice și fizico-chimice din furnal, se desfășoară în mod continuu în condițiile deplasării descendente a încărcăturii de minereuri, fondanți și cocs, în contracurent cu fluxul ascendent al gazelor reducătoare.

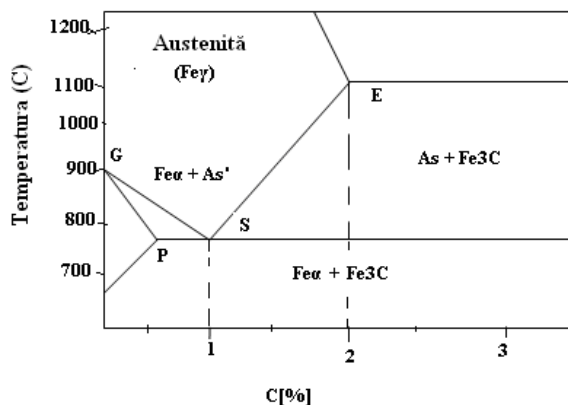
Procesele de reducere se desfășoară pe cea mai mare parte a înălțimii furnalului. În zona temperaturilor moderate au loc reducerile indirecte, iar la temperaturi ridicate reducerile directe [78, 79].

Pe măsura încălzirii încărcăturii, aceasta suferă o serie de transformări fizice și fizico-chimice. Astfel, după evaporarea apei higroscopice, are loc disocierea hidraților de fier (hidro - hematite, hematite, limonite).

Disocierea carbonaților, hidroxizilor și a altor combinații complexe, are loc la temperaturi depinzând de natura acestora, și de presiunile parțiale ale gazelor ce rezultă din reacții cu gazul de furnal [80, 91].

Carburarea fierului în furnal, se realizează în principal cu carbon solid și cu monoxid de carbon. Reacțiile de carburare fiind exoterme și având loc cu scăderea volumului vor fi favorizate de scăderea temperaturii și de creșterea presiunii. Factorii care influențează acest proces sunt determinați de natura fazelor existente în sistemul Fe-C, după cum se poate observa în figura 6.22.

Procesele de cementare corespund domeniului de temperatură 500-1200°C și domeniul de concentrație 0-2,11%C. Curbele de echilibru din diagramă, delimitează domeniile eterogene de cele omogene. Până la punctul S ferită (Fe<sub>α</sub>) coexistă cu austenită (Fe<sub>γ</sub>) saturată în carbon (A<sub>s</sub>') sau cu cementită (Fe<sub>3</sub>C). La dreapta punctului S, cementita este în echilibru cu austenită saturată în carbon sau cu Fe<sub>α</sub>.



**Fig.6.22. Diagrama fazelor sistemului Fe- C**

Carburarea este cu atât mai puternică, cu cât raportul CO<sub>2</sub>/CO este mai mic, și pentru a utiliza produsul obținut în metalurgia pulberilor, este necesar un tratament de decarburare [73].

Reacțiile de reducere a minereurilor de fier cu ajutorul oxidului de carbon, au loc în funcție de temperatură, până la anumite concentrație a componentului reducător (CO), și a celui oxidant (CO<sub>2</sub>) din gazul reducător, respectiv raportul CO/CO<sub>2</sub>.

Pentru studiul mecanismului transferului de oxigen din interiorul unui oxid de fier, folosind la reducere hidrogenul sau oxidul de carbon, Edström a conceput diagrama prezentată în figura 6.23.

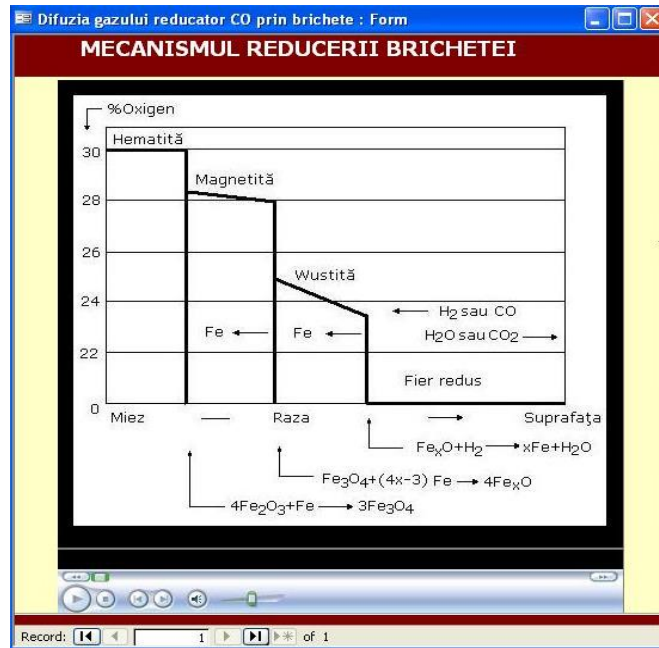


Fig. 6.23. Reprezentarea schematică a mecanismului reducerii cu  $H_2$  sau  $CO$

S-a dovedit că reducerea unei minereu de fier cu ajutorul agenților reductori gazoși ( $CO$  și  $H_2$ ), se face de la suprafață spre centru, și are loc prin intermediul unor straturi de oxizi intermediari: wustită și magnetită (la temperaturi mai mari de  $572^{\circ}C$ ) [73].

La temperaturi mai mari de  $572^{\circ}C$ , straturile intermediare de magnetită și wustită sunt destul de importante. Stratul de magnetită este dens, iar cel de wustită este poros (structură cu vacanțe  $Fe_{0.94}O$ ). Datorită acestei porozități, are loc accesul liber al gazului de la exterior spre interfața wustită- fier. Oxidul de carbon reacționează cu wustită formând fier, iar bioxidul de carbon difuzează liber prin stratul de fier până în curentul de gaz reductător. Acestea fac posibilă difuzia fierului cu ușurință prin rețeaua oxidului la interfața fier-wustită, la interfața wustită-magnetită și apoi magnetită- hematită.

Reacțiile chimice de cea mai mare importanță pentru acest studiu, sunt prezentate în tabelul 6.2., precum și intervalul de temperatură la care au loc. Reducerea oxizilor de fier cu oxidul de carbon sunt exoterme (exceptând reducerea de la  $Fe_2O_3$  la  $FeO$ ) [92, 93, 94, 95].

Din studiul literaturii de specialitate [73, 91, 92, 95-103], s-a ajuns la concluzia în procesul de reducere se respectă principiul succesiunii transformărilor (Principiul lui Baikov), după care oxizii superiori se reduc mai întâi la oxizii inferiori și abia apoi se obține metalul, cu condiția ca toți oxizii intermediari să fie stabili în condițiile date



**Tabelul 6.2. Reacțiile chimice și intervalul de temperatură**

<b>NR. CRT</b>	<b>REAȚIA</b>	<b>INTERVALUL DE TEMPERATURA (°C)</b>
1.	$\text{Me}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MeO} + \text{H}_2\text{O}$	200-450
2.	$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\uparrow$	450-540
3.	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$	540-600
4.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$	600-680
5.	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	600-680
6.	$\text{CaCO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2 \text{Fe} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 3\text{FeO} + \text{CaO} + 2 \text{CO} + \text{CO}_2$	680-750
7.	$3\text{FeO} + 5\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 4\text{CO}_2$	740-850
8.	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$	800-850
9.	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 2\text{CO} \rightarrow \text{FeO} + 2\text{CaO} + 2\text{CO}_2 + \text{Fe}$	850-900
10.	$\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 4\text{Fe} + \text{CO}$	900-1000
11.	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	1000-1080
12.	$\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$	1080-1160

#### 6.4.2. Experimentări privind reducerea brichetelor produse la FIH

În tabelul 6.3 se prezintă compoziția chimică a deșeurilor și lianților folosiți pentru producerea brichetelor din cadrul Facultății de Inginerie Hunedoara. După cum se poate observa toate deșeurile conțin între 30-70% Fe, precum și alți oxizi. S-au produs brichete după rețeta prezentată în tabelul 6.4, iar compoziția chimică este redată în tabelul 6.5.

Experimentele au fost efectuate într-un cuptor vertical cu tub din oțel Eurotherm temperatură maximă de 1200°C. Acesta este conectat la un program de înregistrare computerizat, precum și la balanța din partea superioară a cuptorului, care ne indică masa brichetei pe durata desfășurării experimentului.

O diagramă schematică ilustrând ansamblul cuptorului, pozițiile de monitorizare a temperaturii și a debitului de gaz, este prezentată în figura 6.24. Cuptorul a fost programat la o temperatură de încălzire de 1150°C pentru reducerea brichetelor, iar temperatura din interiorul acestuia a fost controlată cu ajutorul termocuplului, atașat brichetei prezentate în figura 6.25. și 6.26. Volumul de gaz a fost controlat, cu ajutorul unor valve și un debitmetru-(flow meters). Acest gaz a fost introdus în cuptor pe la baza acestuia și a fost ars în partea superioară, prin intermediul arzătorului de gaz. Diagrama de încălzire a fost variată și ea prin modificarea vitezei de încălzire precum și a timpului de menținere a temperaturii.

**Tabel 6.3. Compoziția chimică a materiei prime utilizată**

Compoziție	Nămol Epurare Galați	Praf de Aglomerare furnale	Praf de oțelărie	Țunder	Nămol Rosu	Zgură	Bentonită
Fe <sub>total</sub>	42,16	39,06	53,67	68,22	31,89	43,68	-
Fe <sub>metalic</sub>	-	-	-	-	-	27,38	-
CaO	18,15	18,15	5,11	0,25	9,18	17,25	1,8
MgO	-	3,02	2,34	0,38	0,82	11,23	0,89
SiO <sub>2</sub>	0,29	9,96	3,49	1,63	10,02	11,76	69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	1,93	1,07	0,78	21,39	4,26	11
TiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	4,12	-	-
FeO	-	12,98	2,98	67,42	-	12,01	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,24	41,37	73,37	25,07	45,59	9,96	1,8
MnO	1,61	1,61	4,80	1,13	0,67	4,56	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,54	-	-
ZnO	0,86	0,86	0,84	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,14	0,74	-	-	0,59	-
C	-	6,75	-	-	-	-	-

**Tabelul 6.4. Componența rețetei**

Componența rețetei (%)								
Praf de furnal	Praf de oțelărie	Nămol epurare	Nămol roșu	Zgură frac.feroasă	Țunder	Bentonită	Var	Grafit
20	30	5	2	3	22	7	5	6

**Tabelul 6.5. Compoziția chimică a rețetei**

Compoziția chimică, (%)													
Fe <sub>total</sub>	Fe <sub>metalic</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO	MnO	K <sub>2</sub> O	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C
42,97	0,82	18,68	40,15	6,95	1,80	8,79	2,21	0,08	2,24	0,010	0,46	0,26	1,35

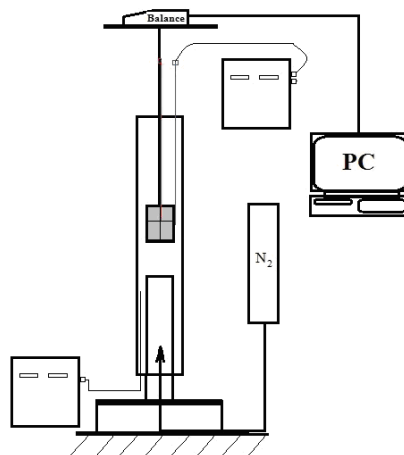
**Fig.6.24. Schema aparatului utilizată în testul de reducerea brichetei**



Fig.6.25. Bricheta înainte de reducere



Fig.6.26. Bricheta după reducere

Condițiile de lucru fiind următoarele: volumul de gaz a fost  $N_2$  10l/min și viteza de creștere a temperaturii de  $15^\circ C/min$  până la temperatura de  $1150^\circ C$  și menținută timp de 4 h. Diagrama de încălzire este prezentată în figura 6.27, iar variația scăderii în greutate este prezentată în figura 6.28. Pierderea în greutate a brichetei a fost de 33,5%

### 6.4.3. Analize

Probele prelevate din brichetă au fost analizate înainte și după reducerea în cuptor, cu ajutorul instrumentelor bazate pe microscopia optică și cea electronică cu scanare (analiza SEM) prin procesarea diferitelor semnale cum ar fi electroni secundari și pe spectrometria de raze X și prelucrarea de raze X caracteristice.

Analizele efectuate au avut ca principal scop cunoașterea principalelor faze componente ale brichetei care conține Fe: wustită, magnesioferită, hematită. În acest sens probele prelevate au fost pregătite conform descrieri din subcapitolul 6.2. și supuse acestor analize.

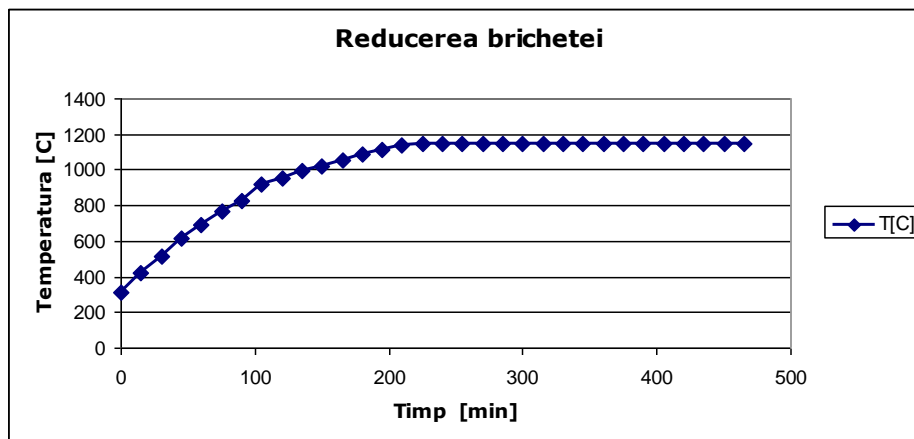


Fig.6.27. Variația temperaturii de încălzire în timp 15C/min, N2 10l/min

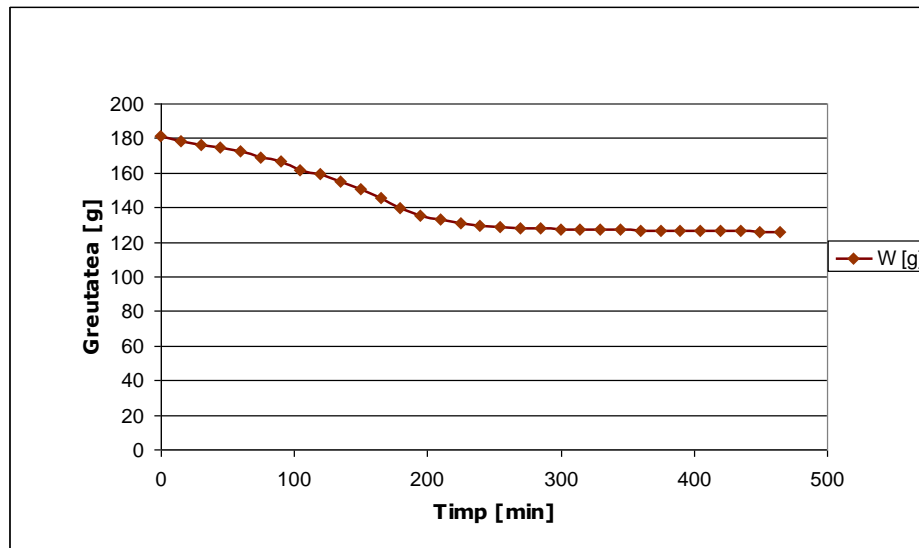


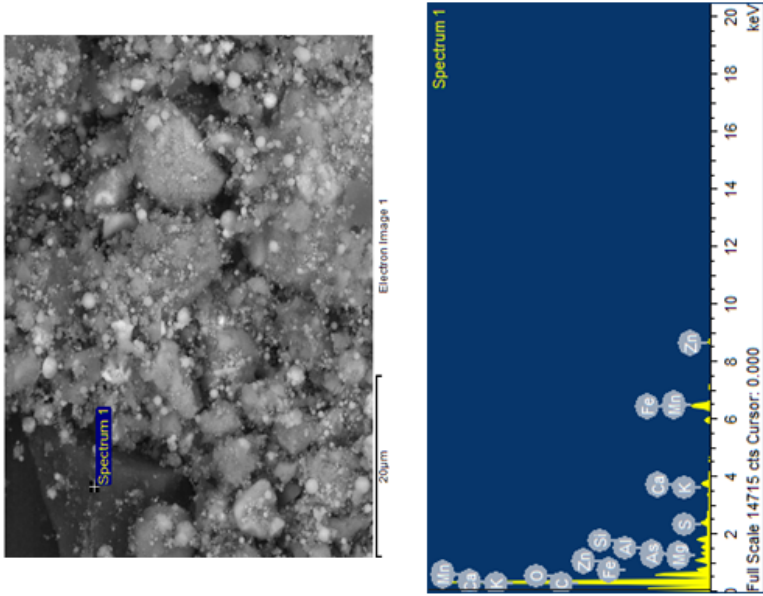
Fig. 6.28. Variația scăderii greutatei brichetei în timp

#### 6.4.4. Rezultate și discuții

Pe probele prelevate din bricheta crudă, diferitele faze au fost observate prin intermediul microscopului electronic Merlin Zeiss, după cum se poate observa în figurile 6.29-6.34, precum și analiza chimică și profilul liniar al elementelor.

În urma analizei microscopiei electronice cu scanare (SEM) efectuată în diferite spectre ale probei și la mărimi de 20  $\mu\text{m}$  respectiv 40  $\mu\text{m}$  s-a constatat că în proba analizată (bricheta înainte de reducere) preponderent se află fier (Fe) și oxigen (O), iar manganul (Mn) are o prezență pe întreaga suprafață a brichetei

**Brichetă**  
 58/0013 3:57:10PM



Spectrum processing :  
 No peaks omitted  
 Processing option : Oxygen by stoichiometry  
 Number of iterations = 4

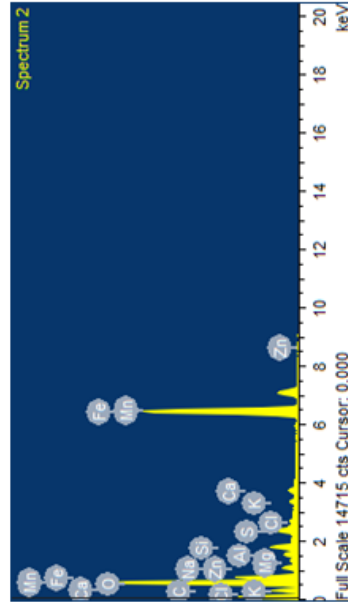
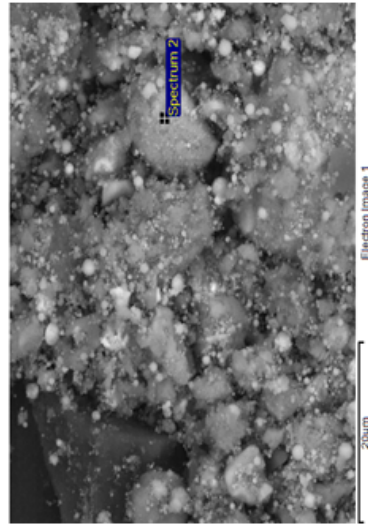
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	245.12	32.54	898.12	CO <sub>2</sub>
Mg	1.23	0.08	2.04	MgO
Al	0.98	0.06	1.84	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	1.96	0.11	4.19	SiO <sub>2</sub>
S	1.08	0.05	2.70	SO <sub>3</sub>
K	0.42	0.02	0.51	K <sub>2</sub> O
Ca	2.19	0.09	3.07	CaO
Mn	3.73	0.11	4.81	MnO
Fe	14.75	0.42	18.97	FeO
Zn	5.24	0.13	6.52	ZnO
As	0.02	0.00	0.02	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
O	666.09	66.39		
Totals	942.80			

Fig.6.29. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din brichetă (spectru 1)

## Brichetă

59/0013\_3.99.101PM

Spectrum processing :  
 Peaks possibly omitted : 8.040, 10.561 keV  
 Processing option : Oxygen by stoichiometry  
 Number of iterations = 4



Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	37.27	20.73	136.55	CO <sub>2</sub>
Na	3.09	0.90	4.17	Na <sub>2</sub> O
Mg	0.76	0.21	1.26	MgO
Al	1.95	0.48	3.68	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	4.56	1.09	9.76	SiO <sub>2</sub>
S	2.84	0.59	7.10	SO <sub>3</sub>
Cl	0.86	0.16	0.00	
K	1.30	0.22	1.56	K <sub>2</sub> O
Ca	1.64	0.27	2.30	CaO
Mn	1.17	0.14	1.51	MnO
Fe	113.98	13.64	146.64	FeO
Zn	2.90	0.30	3.62	ZnO
O	146.67	61.26		
Totals	319.01			

Fig.6.30. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din brichetă (spectru 2)

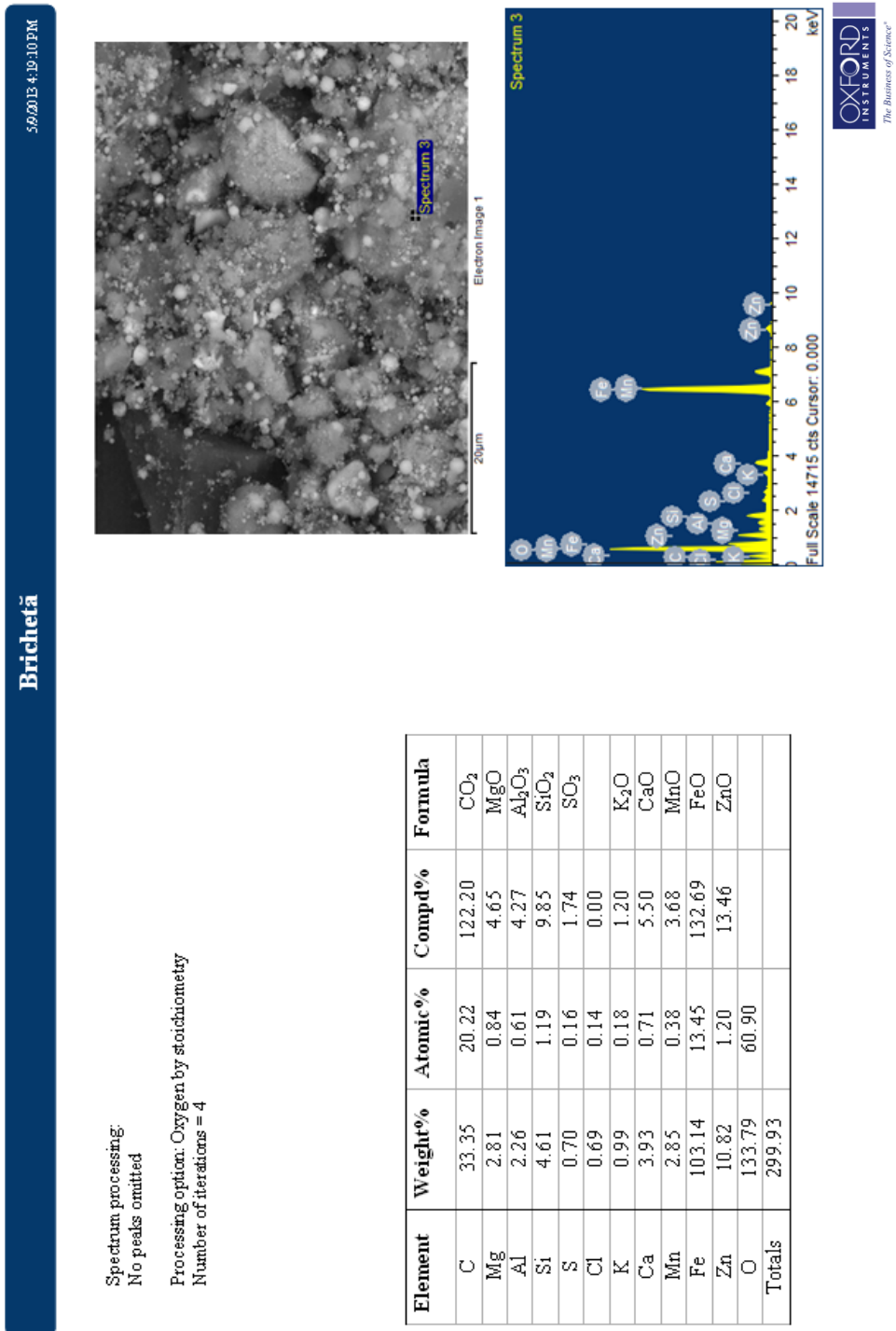


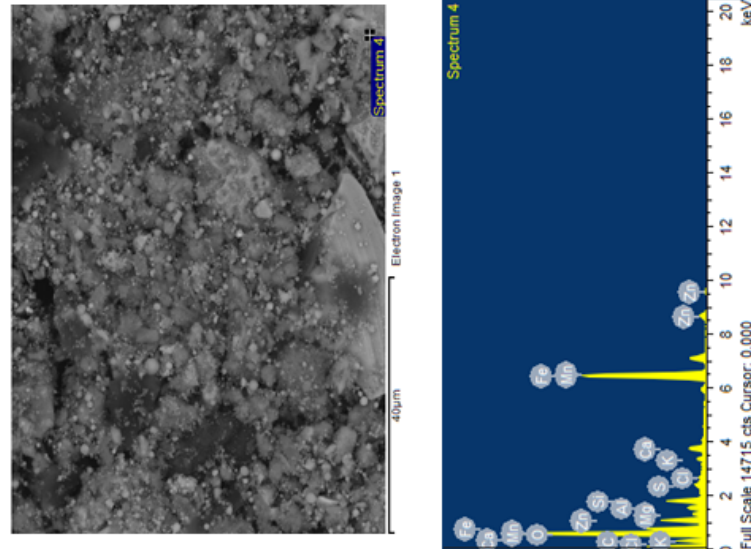
Fig.6.31. Imagine SEM - compoziția chimică - profilul linear al elementelor din brichetă (spectru 3)

## Brichetă

5/9/2013 4:29:10 PM

Spectrum processing :  
Peak possibly omitted : 15.180 keV

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 4



Element	Weight%	Atomic%	Compound %	Formula
C	44.15	21.68	161.77	CO <sub>2</sub>
Mg	3.02	0.73	5.01	MgO
Al	3.19	0.70	6.03	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	7.60	1.60	16.27	SiO <sub>2</sub>
S	0.96	0.18	2.39	SO <sub>3</sub>
Cl	0.67	0.11	0.00	
K	1.43	0.22	1.72	K <sub>2</sub> O
Ca	4.26	0.63	5.96	CaO
Mn	3.08	0.33	3.97	MnO
Fe	101.36	10.70	130.40	FeO
Zn	13.84	1.25	17.23	ZnO
O	167.86	61.88		
Totals	351.43			

Fig.6.32. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din brichetă (spectru 4)



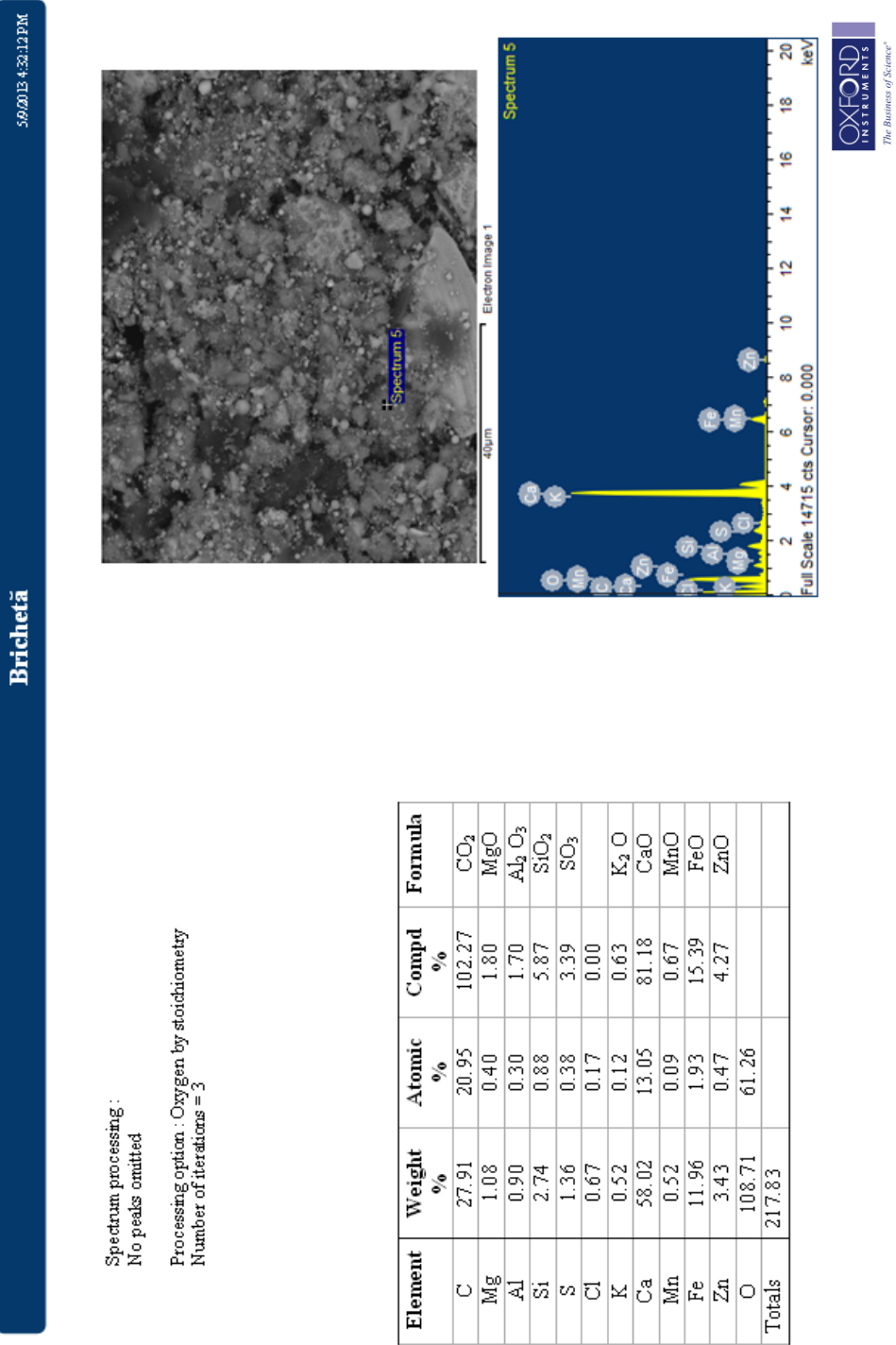


Fig.6.33. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul linear al elementelor din brichetă (spectru 5)

## Brichetă

5/9/2013 4:33:12 PM

Spectrum processing :  
No peaks omitted

Processing option : Oxygen by stoichiometry  
Number of iterations = 4

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	54.53	24.02	199.79	CO <sub>2</sub>
Mg	3.15	0.69	5.22	MgO
Al	1.70	0.33	3.22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Si	8.09	1.52	17.32	SiO <sub>2</sub>
K	0.88	0.12	1.06	K <sub>2</sub> O
Ca	5.64	0.74	7.90	CaO
Mn	6.10	0.59	7.88	MnO
Fe	85.39	8.09	109.85	FeO
Cu	1.12	0.09	1.40	CuO
Zn	10.06	0.81	12.52	ZnO
As	0.00	0.00	0.00	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pb	6.72	0.17	7.24	PbO
O	190.01	62.82		
Totals	373.39			

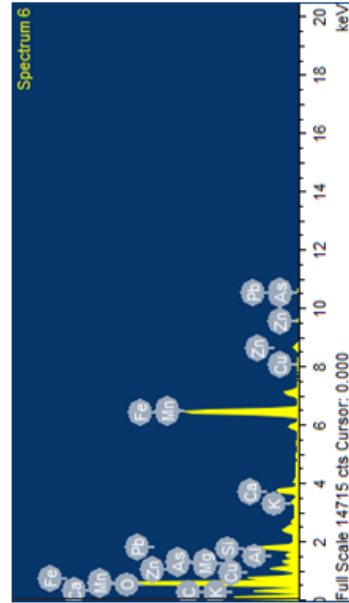
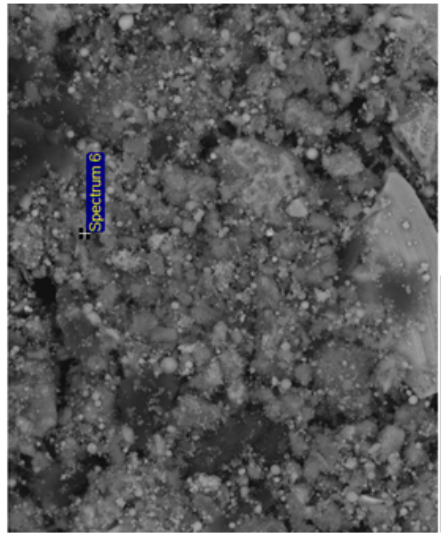


Fig.6.34. Imagine SEM - compoziția chimică - profilul linear al elementelor din brichetă (spectru 6)

#### 6.4.4.2. Analiza brichetei cu ajutorul Heating Microscop

Din brichetă au fost prelevate probe (suprafața-centru-partea de jos) și au fost omogenizate, preparate și analizate după cum s-a prezentat în subcapitolul 6.2. Procesul de încălzire este similar ca și cel de la cuptorul vertical, cu deosebirea ca aici se poate monitoriza reducerea și schimbarea formei brichetei pe intervalul de temperatură după cum se vede în figura 6.35.

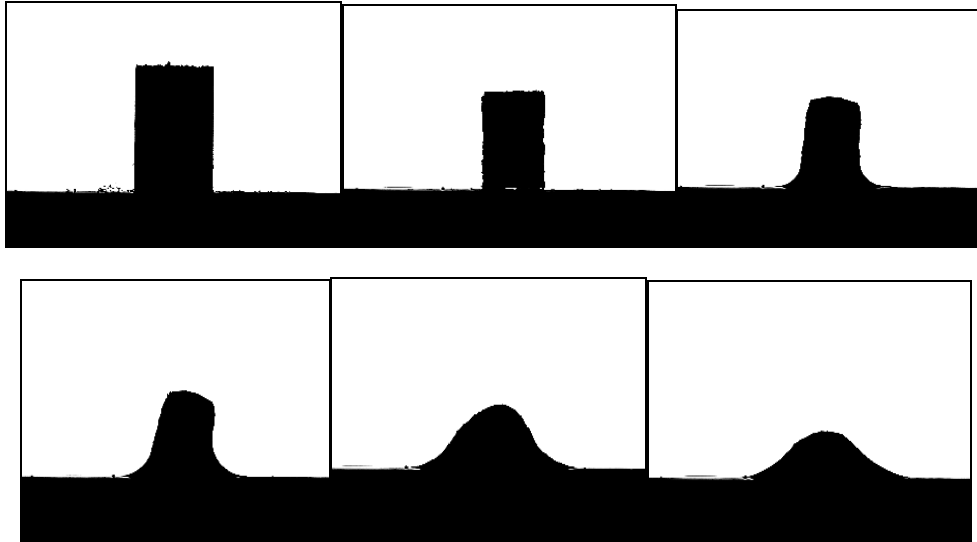


Fig. 6.35. Monitorizarea schimbării formei brichetei

Deformarea brichetei are loc la temperatura de 1151<sup>0</sup>C, iar topirea totală a acesteia are loc la temperatura de 1531<sup>0</sup>C, după cum se poate observa în diagrama de mai jos, (figura 6.35.).

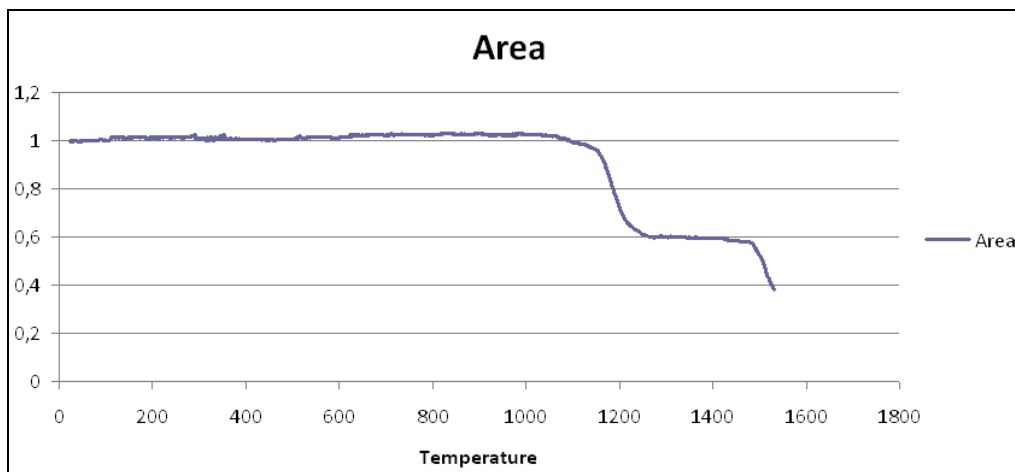
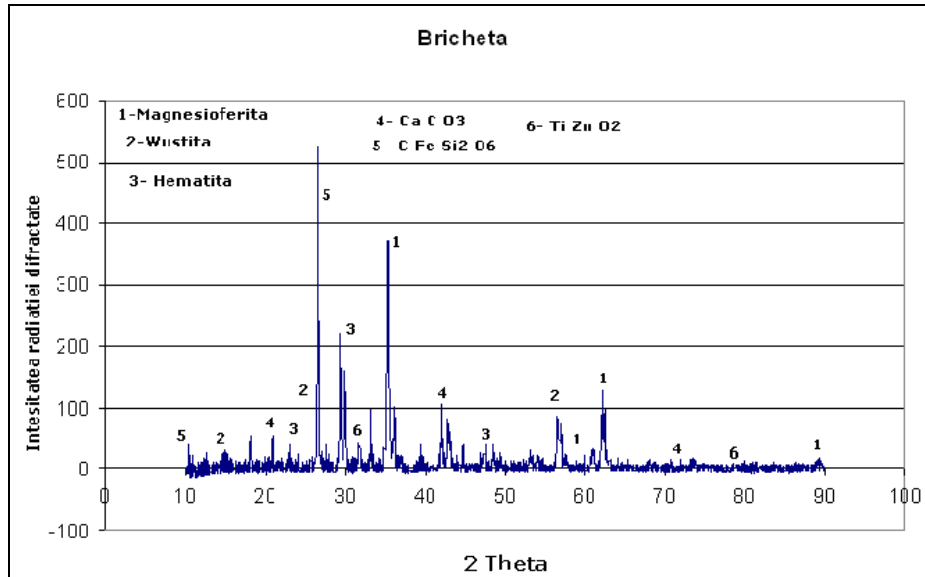


Fig.6.36. Diagrama deformării brichetei nr.1 în funcție de temperatură

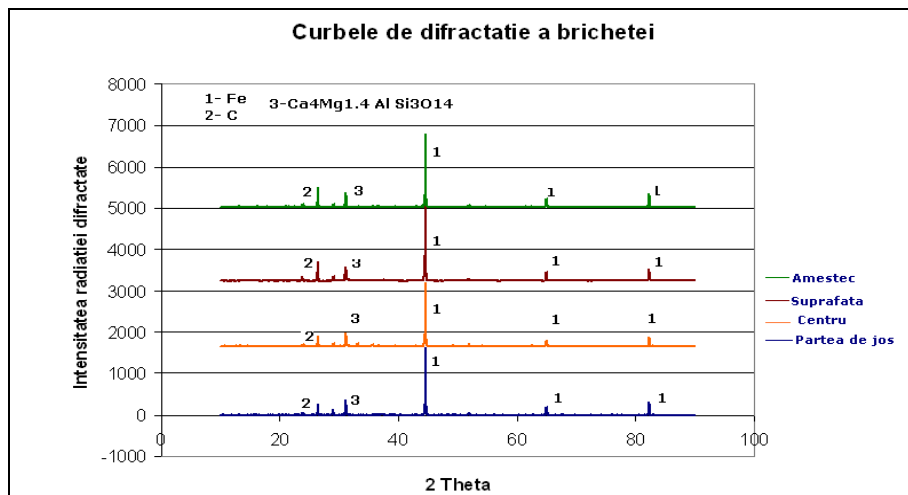
### 6.4.4.3. Analiza XRD

În prima etapă de lucru, au fost luate probe din fiecare brichete din partea de sus, centru, de jos și de alt eșantion reprezentativ pentru întregul brichetei. Probele au fost zdrobite și apoi supuse analizei XRD. Analiza XRD a brichetei înainte de reducere (figura 6.37) a scos în evidență că faza predominantă care conține fier este magnesioferita, precum și hematită și wustită.



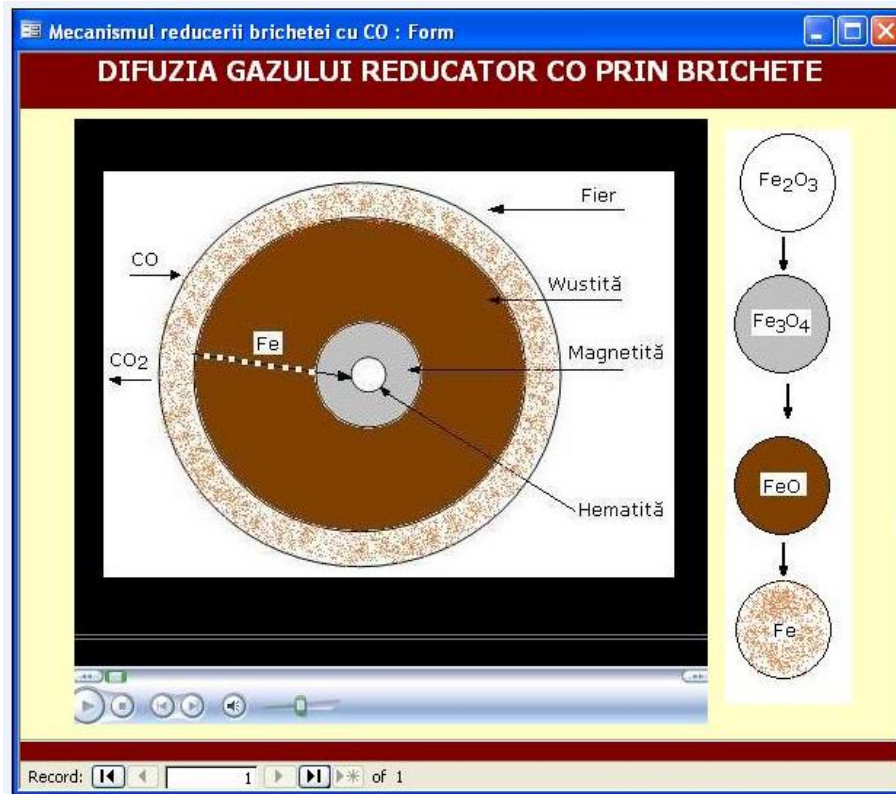
**Fig.6.37. Analiza XRD pentru bricheta crudă**

Rezultatele obținute de la analiza XRD a probele din brichetă (partea de jos -centru-suprafața-amestec) sunt prezentate în diagramele din figura 6.38. A fost utilizat programul Excel pentru a putea vedea principalele faze care conțin Fe metallic și C (sub formă de grafit)



**Fig.6.38. Analiza XRD pentru brichetă redusă**

În procesul de reducere a brichetei se respectă principiul succesiunii transformărilor, prezentat în figura 6.39., după care oxizii de fier superiori se reduc mai întâi la oxizii inferiori și abia apoi se obține fierul metalic (Fe).



**Fig.6.39. Procesul de reducere a brichetei cu CO**

Se poate observa că există un conținut de Fe metalic același în orice porțiune din brichetă și reprezintă faza predominantă din brichetă.

## 6.5. Concluzii

În acest studiu a brichetei supuse procesului de reducere în cuptorul vertical a fost posibil identificarea fazelor componente cu analizele efectuate (SEM; XRD) atât înainte cât și după reducerea acestora.

Sintetizând rezultatele cercetărilor efectuate, rezultă că procesul de reducere a brichetelor este influențat de următorii factori:

- Atmosferă reducătoare sau presiunea parțială scăzută a oxigenului în interiorul brichetei este atribuită monoxidului de carbon (CO) produs local, care rezultă din reacția de gazeificare;
- Timpul de retenție a brichetei în atmosferă inertă este cel mai important parametru care influențează gradul de reducere și de metalizare
- În plus, este cunoscut faptul că presiunea din interiorul brichetei auto-reducerea va fi mai mare decât presiunea exterioară care duce la prevenirea oricărui gaz pentru a intra în brichete;

- ❑ Cu cât porozitatea brichetei (stratul de wustită) este mai mare cu atât reductibilitatea este mai bună;
- ❑ Viteza procesului de reducere crește și cu viteza curentului de gaze reducătoare, deoarece acesta duce la micșorarea grosimii stratului laminar existent în jurul brichetei, ceea ce ușurează difuzia reducătorului spre suprafața oxidului (îndepărtarea de la suprafața brichetei a oxizilor rezultați din reducere);
- ❑ Cu toate acestea, un echilibru între debitul de gaz inert, viteza de încălzire și timpul de retenție ar trebui menținută pentru a maximiza randamentul în reducere și gradul de metalizare;
- ❑ Aplicarea termodinamicii la reacțiile din metalurgie a creat posibilitatea cunoașterii limitelor între care, în condițiile date, un proces tehnologic se poate realiza.

## **PARTEA A III-A**

### **CONCLUZII FINALE RECAPITULATIVE ȘI EVIDENȚIEREA CONTRIBUȚIILOR PERSONALE PENTRU REZOLVAREA TEMEI DE DOCTORAT**

#### **CAPITOLUL 7**

### **CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII PERSONALE. DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR**

#### **7.1. Concluzii finale recapitulative.**

Din efectuarea studiului literaturii de specialitate și a rezultatelor obținute în cadrul experimentărilor privind valorificarea șlamurilor cu conținut de fier, rezultă următoarele concluzii finale:

1. Măsurile și lucrările legate de satisfacerea cerințelor de apă din punct de vedere cantitativ și calitativ fac obiectul activității de folosire a apelor, cunoscut sub denumirea de gospodărire a apelor.

2. Efectuarea analizei modului de utilizare a apei la folosințe, impune dotarea obligatorie a acestora cu mijloace de măsurare a debitelor, cel puțin pe principalele secțiuni ale circuitului apei: intrare, evacuare, recirculare și ca urmare este necesară întocmirea unei scheme de flux, de la apa de alimentare la evacuarea apelor de toate categoriile cu înscrierea tuturor debitelor vehiculate.

3. Din punct de vedere geografic, depozitele (halde și iazuri) sunt localizate în apropierea zonelor industriale, a carierelor, minelor, centrelor metalurgice, termocentralelor, etc., cele mai multe fiind situate în Județul Hunedoara.

4. În funcție de compoziția chimică și granulometrică a deșeurilor, precum și de destinația produsului obținut se alege procedeul de valorificare (reciclare) a lor.

5. Datorită posibilităților de valorificare prin reciclare/reutilizare, rezultă deșeuri care, datorită posibilităților de valorificare, trec în categoria subproduselor sau a materiilor prime secundare.

6. Echipamentele, instalațiile și aparatura de laborator permit procesarea deșeurilor luate în studiu prin peletizare, brichetare și aglomerare.

7. Șlamul (nămolul) rezultat de la acoperirii anticorozive are un conținut ridicat de mangan (Mn= 35,85%) și fosfor (P= 27,33 %), iar conținutul de fier este (Fe= 7,26%), caracterizarea acestuia s-a realizat prin utilizarea tehnicilor avansate de tip microscopie electronică (analiza SEM) și difracție și fluorescență cu raze X (XRD).

8. Șlamul de la acoperiri anticorozive procesat împreună cu alte deșeuri pulverulente a condus la obținerea unor pelete cu rezistență la compresiune ridicată, care le fac utilizabile în încărcătura furnalelor.

9. Brichetele obținute din șlam de la acoperiri anticorozive, alături de alte deșeuri feroase pulverulente (praf de furnal, de oțelărie, nămol roșu, praf de grafit) corespund din punct de vedere al rezistențelor la fisurare, sfărâmare și a intervalului de sfărâmare și pot fi utilizate în agregatele termice în vederea reducerii.

10. Prin aglomerare poate fi valorificat șlamul de la acoperiri anticorozive, alături de alte deșeuri cu conținut de fier/(fier și mangan) pulverulente și mărunte, rezultate din diferite operații siderurgice (preparare minereuri, elaborare fontă și oțel, laminare la cald, etc).

11. Conținutul de fier din aglomerat, principalul element urmărit a se valorifica, variază în limite mari, în funcție de componența rețetei de aglomerare.

12. În funcție de componența rețetelor se poate obține aglomerat cu grad de metalizare diferit, evident tinzând spre valori cât mai apropiate de 90% și chiar peste.

13. Pentru a urmări influența carbonului asupra gradului de metalizare a fost variată participația cocsului în șarja de aglomerare, pe de o parte, iar pe de altă parte o dată cu creșterea acesteia, a crescut și înălțimea patului de protecție, pentru a proteja grătarul instalației împotriva încălzirii excesive.

14. Parametrii urmăriți pe durata procesului de aglomerare variază în limite normale, observându-se o micșorare a depresiunii cu creșterea adaosului de cocs ca urmare a unui aglomerat mai puțin dens. De asemenea cu creșterea proporției de cocs crește temperatura sub grătar și scade înălțimea stratului de aglomerat în instalație.

15. În urma analizelor aglomeratelor, prin utilizarea tehnicilor avansate de tip microscopie electronică (SEM) și difracție de raze X, au fost evidențiate ca faze unice cristaline oxizii de fier.

16. Din analiza morfologică de tip microscopie electronică de baleiaj (SEM) la măriri 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  și 400  $\mu\text{m}$ , s-a constatat că în proba analizată preponderent se află fier (Fe) și oxigen (O), iar manganul (Mn) are o prezență pe aproape întreaga suprafață a aglomeratelor. În același timp siliciu (Si) și aluminiu (Al) se află concentrat în diferite zone ale aglomeratelor. De asemenea, se poate constata prezența magneziului (Mg) în zonele în care se află și calciu (Ca).

17. Valorile obținute pentru rezistența aglomeratului demonstrează că acesta poate fi folosit în agregatele pentru elaborarea fontei.

18. Prin topirea aglomeratului redus în cuptoare în care sunt create condiții pentru dizolvarea carbonului se poate obține fontă.

19. Zgura rezultată din topirea sterilului din aglomerat și adaosul de var, corespunde din punct de vedere al compoziției chimice zgurii bazice de furnal.

20. La experimentările efectuate pe brichete auto-reducătoare produse de firma SSAB - Mercox Lulea, s-a constatat că diferența de temperatură între suprafața și miezul brichetei, crește odată cu creșterea vitezei de încălzire

21. Ca urmare a reacției de reducere dintre C și oxizii de fier scăderea în greutate a brichetelor după rețeta 2 a fost cuprinsă între 19-25%

22. Timpul de retenție a brichetei în atmosferă inertă și temperatura sunt cei mai importanți parametrii gradul de reducere.

23. În cazul brichetelor produse la Facultatea de Inginerie Hunedoara și încălzite la un debit de gaz inert 10 l/min, cu 15°C/min până la temperatura de 1150°C și cu o menținere de 4 h, a rezultat o pierdere în greutate de 33,5%.

24. Analiza XRD a brichetei înainte de reducere a scos în evidență că fazele predominante care conțin fier sunt magnesioferita, precum și hematită și wustită, iar după reducere conținutul de fier metalic este același în orice porțiune și reprezintă faza predominantă.



25. Pentru a maximiza randamentul de reducere trebuie menținut un echilibru între debitul de gaz inert, viteza de încălzire și timpul de menținere în cuptor la temperatura maximă de încălzire.

## 7.2. Contribuții personale

Principalele contribuții personale rezultate în urma finalizării cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat sunt:

1. Realizarea a unor sinteze tehnologice privind:
  - sursele de proveniență a șlamurilor, deșeurilor pulverulente și mărunte cu conținut de fier/(fier și carbon, fier și oxizi bazici) din diferite ramuri industriale (siderurgie, metalurgie neferoase, industria minieră, chimică, energetică etc);
  - surse de poluare a apelor industriale și influența acestora asupra calității mediului la nivel aer -apă- sol și efectele acestora asupra sănătății oamenilor;
  - parametri care caracterizează poluarea apelor;
  - caracteristicile calitative a șlamurilor, deșeurilor feroase pulverulente și mărunte (compoziția chimică și granulometrică);
  - procedee și tehnologii clasice și neconvenționale de valorificare prin reciclare a deșeurilor șlamurilor, feroase pulverulente și mărunte;
2. Stabilirea sortimentelor de deșeuri pentru experimentări, determinarea compoziției chimice și granulometrice a acestora, precum și a tehnologiilor de valorificare (reciclare).
3. Determinarea caracteristicilor calitative a deșeurilor utilizate în cadrul experimentărilor, precum și procesarea prealabilă a acestora, funcție de tehnologia de valorificare.
4. Elaborarea tehnologiei de procesare prin peletizare, stabilirea rețetelor de peletizare, producerea și determinarea caracteristicilor calitative a acestora.
5. Analiza tehnologică a rezultatelor obținute referitor la valorificarea șlamurilor prin peletizare.
6. Alegerea rețetei optime de peletizare, având în vedere proporția maximă de șlam de la acoperiri anticorozive.
7. Elaborarea tehnologiei de procesare prin brichetare, stabilirea rețetelor de brichetare, producerea și determinarea caracteristicilor calitative a acestora.
8. Stabilirea unor corelații în programele de calcul Excel și Matlab, între caracteristicile calitative a brichetelor (rezistența la fisurare, sfărâmare și intervalul de sfărâmare) considerați parametri dependenți și proporțiile componentelor din șarjă, considerați parametri independenți.
9. Analiza matematică și tehnologică a rezultatelor obținute, pe baza cărora s-a stabilit rețetele optime de brichetare.
10. Elaborarea tehnologiei de valorificare prin aglomerare, stabilirea rețetelor de aglomerare și producerea aglomeratului.
11. Determinarea caracteristicilor calitative a aglomeratului (compoziția chimică, gradul de metalizare și rezistența la sfărâmare).
12. Procesarea aglomeratului în cuptorul Tamman, obținerea fontei și determinarea scoaterii.
13. Stabilirea limitelor optime de variație a parametrilor reducerii brichetelor auto-reducătoare (temperatură, viteza de încălzire, timpi de menținere la temperatura stabilită, caracterul atmosferei reducătoare), astfel încât să fie maximizat de randamentul de reducere și gradul de metalizare, atât pentru brichetele produse în Suedia de firma SSAB-Merox cât și în România la Facultatea de Inginerie Hunedoara.

14. Determinarea constituenților din brichete înainte și după reducere.

### **7.3. Direcții de continuare a cercetărilor**

Având în vedere rezultatele obținute consider că prezintă interes continuarea cercetărilor în următoarele direcții:

- procesarea prealabilă peletizării, brichetării sau aglomerării a șlamurilor și prafurilor cu conținut de zinc, în vederea reducerii conținutului de zinc (dezincare) cu recuperarea acestuia;
- tratarea gazelor arse cu conținut de sulf și clor, în vederea reducerii conținuturilor acestora (desulfurare și declorurare) și încadrării acestora, din punct de vedere a compoziției chimice și suspensiilor în normele de mediu prevăzute de Uniunea Europeană;
- extindere cercetărilor experimentale și pentru alte șlamuri cu conținut de fier, în mod deosebit a celor rezultate de la procesarea minereurilor neferoase;
- valorificare din haldele de steril și iazurile de decantarea a unor metale neferoase, cum ar fi: cupru, cobalt, nichel, wolfram, molibden etc., mai ales că la Facultatea de Inginerie din Hunedoara au fost efectuate experimentări în acest sens.

## **ANEXE**

## Anexa 5.1. A

## Varianta A

Tabelul 5.1. A Compoziția chimică a rețetelor

Rețetă	Praf de furnal	Praf de oțelărie	Șlam AAC	Nămol rosu	Praf de grafit	Bentonită	Var
1	20	50	8	2	10	7	3
2	21	50	8	2	10	7	3
3	22	49	8	2	10	7	3
4	23	49	8	2	10	7	3
5	24	45	8	2	10	7	3
6	25	46	8	2	10	7	3
7	26	42,5	8	2	10	7	3
8	27	43	8	2	10	7	3
9	28	41,5	8	2	10	7	3
10	29	41	8	2	10	7	3
11	30	41	8	2	10	7	3
12	31	38	8	2	10	7	3
13	32	37	8	2	10	7	3
14	33	36,5	8	2	10	7	3
15	34	37	8	2	10	7	3
16	35	35	8	2	10	7	3
17	36	35	8	2	10	7	3
18	37	34	8	2	10	7	3
19	38	31	8	2	10	7	3
20	39	30	8	2	10	7	3
21	40	28	8	2	10	7	3
22	41	29	8	2	10	7	3
23	42	30	8	2	10	7	3
24	43	26	8	2	10	7	3
25	44	25	8	2	10	7	3
26	45	25	8	2	10	7	3

**ANEXA 5.2. A****Varianta B****Tabelul 5.2. A Compoziția chimică a rețetelor**

<b>Rețetă</b>	<b>Praf de furnal</b>	<b>Praf de oțelărie</b>	<b>Șlam AAC</b>	<b>Zgura oțelărie</b>	<b>Nămol roșu</b>	<b>Praf de grafit</b>	<b>Bentonită</b>	<b>Var</b>
1	20	44,5	6	5	3	13,5	5	3
2	22.5	42	6	5	3	13,5	5	3
3	25	38,5	6,5	5,5	3	13,5	5	3
4	27	36,5	6,5	5,5	3	13,5	5	3
5	24.5	38	7	6	3	13,5	5	3
6	24.5	38	7	6	3	13,5	5	3
7	28	33,5	7,5	6.5	3	13,5	5	3
8	30	31	8	6.5	3	13,5	5	3
9	32	28	8,5	7	3	13,5	5	3
10	34	25,5	9	7	3	13,5	5	3
11	36	23	9	7.5	3	13,5	5	3
12	21	25	7,25	5,25	3	13,5	5	3
13	23	26	7,25	5,75	3	13,5	5	3
14	24	27	7	6	3	13,5	5	3
15	26	29	6,75	6	3	13,5	5	3
16	29	32	6,95	6,25	3	13,5	5	3
17	31	35	7,15	7	3	13,5	5	3
18	33	37	8,5	7,5	3	13,5	5	3
19	34	40	7,25	7,5	3	13,5	5	3
20	35	43	9	5,75	3	13,5	5	3

## ANEXA 5.3-5.6

Nr. crt.	Conținut	Proportia	Reteta nr.1												
			Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1.	Praf de oțelărie	30	16,10	0,89	22,01	0,25	1,047	1,44	0,32	1,53	0,70	-	-	-	
2.	Praf furnal	10	3,89	1,30	4,10	-	0,70	-	0,44	0,74	0,12	-	0,01	0,02	
3.	Șlam Sebeș	10	-	-	0,726	0,632	-	3,585	-	-	-	0,726	0,81	2,733	
4.	Deșeu sideritic	15	5,78	-	8,26	-	3,0	-	1,62	1,32	0,21	-	-	-	
5.	Zgură de oțelărie	20	9,05	2,39	1,99	-	3,28	0,94	0,91	0,03	1,34	-	-	0,01	
6.	Tundăr	13,5	9,20	9,10	3,38	-	0,22	0,15	0,10	0,03	0,05	-	-	-	
7.	Cenușă	1,5	-	-	-	-	0,52	-	0,36	0,10	-	-	-	0,02	
TOTAL			44,02	13,68	40,46	0,882	8,767	6,115	3,75	3,75	2,42	0,726	0,81	2,743	0,05

Nr. Crt.	Conținut	Proportia	Reteta nr.2												
			Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1.	Praf de oțelărie	20	10,73	0,59	14,67	0,168	0,698	0,96	0,214	1,022	0,46	1,089	1,213	0,148	0,06
2.	Praf furnal	10	3,89	1,30	4,10	-	0,70	-	0,44	0,74	0,12	-	-	0,01	0,02
3.	Șlam Sebeș	15	-	-	1,09	0,948	-	5,337	-	0,016	-	-	-	4,099	-
4.	Deșeu sideritic	20	7,714	-	11,02	-	4,00	-	2,16	1,76	0,29	0,13	0,04	-	-
5.	Zgură de oțelărie	20	9,05	2,39	1,99	-	3,28	0,94	0,91	0,03	1,34	-	-	-	0,01
6.	Tundăr	13,5	9,20	9,10	3,38	-	0,22	0,15	0,10	0,03	0,05	-	-	-	-
7.	Cenușă	1,5	-	-	-	-	0,52	-	0,36	0,10	-	-	-	-	0,02
TOTAL			40,58	13,38	36,25	1,116	9,418	7,387	4,184	3,698	2,26	1,219	1,253	4,257	0,11

Nr, crt.	Conținut	Proportia	Reteta nr.3												
			Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1.	Praf de otelărie	20	10,73	0,59	14,67	0,168	0,698	0,96	0,214	1,022	0,46	1,089	1,213	0,148	0,06
2.	Praf furnal	10	3,89	1,30	4,10	-	0,70	-	0,44	0,74	0,12	-	-	0,01	0,02
3.	Șlam Sebeș	20	-	-	1,45	1,26	-	7,17	-	0,02	-	1,45	1,61	5,46	-
4.	Deșeu sideritic	10	3,85	-	5,510	-	2,00	-	1,08	0,88	0,14	0,07	0,02	-	0,02
5.	Zgură de otelărie	25	11,32	2,98	2,49	-	4,11	1,17	1,14	4,72	1,68	-	-	-	0,06
6.	Tundăr	13,5	9,20	9,10	3,38	-	0,22	0,15	0,10	0,03	0,05	-	-	-	-
7.	Cenușă	1,5	-	-	-	-	0,52	-	0,36	0,10	-	-	-	-	0,02
	<b>TOTAL</b>		<b>38,99</b>	<b>13,97</b>	<b>52,96</b>	<b>1,428</b>	<b>8,248</b>	<b>9,45</b>	<b>3,334</b>	<b>7,512</b>	<b>2,45</b>	<b>2,609</b>	<b>2,843</b>	<b>5,618</b>	<b>0,18</b>

Nr, Crt.	Conținut	Proportia	Reteta nr.4												
			Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
1.	Praf de otelărie	25	13,41	0,74	18,34	0,21	0,87	1,2	0,26	1,28	0,585	-	-	0,185	0,21
2.	Praf furnal	20	9,05	2,39	1,99	-	3,28	0,94	0,91	3,78	1,34	-	-	-	0,05
3.	Șlam Sebeș	5	-	-	0,36	0,31	-	1,79	-	0,005	-	0,36	0,40	1,36	-
4.	Deșeu sideritic	15	-	-	8,26	-	3,00	-	1,62	1,32	0,21	0,104	0,03	-	-
5.	Zgură de otelărie	20	9,05	2,39	1,99	-	3,28	0,94	0,91	0,03	1,34	-	-	-	0,01
6.	Tundăr	13,5	9,20	9,10	3,38	-	0,22	0,15	0,10	0,03	0,05	-	-	-	-
7.	Cenușă	1,5	-	-	-	-	0,52	-	0,36	0,10	-	-	-	-	0,02
	<b>TOTAL</b>		<b>40,71</b>	<b>14,62</b>	<b>34,32</b>	<b>0,52</b>	<b>11,17</b>	<b>5,02</b>	<b>4,16</b>	<b>6,545</b>	<b>3,525</b>	<b>0,464</b>	<b>0,43</b>	<b>1,545</b>	<b>0,29</b>

### Anexa 5.7. Compoziția chimică a aglomeratului

Nr. rețetă	Nr. sarjă	Greut. sarjă Kg	Grad. Met. %	Compoziția chimică a aglomeratului, (%)												Indice Bazicitate I <sub>B</sub>
				F <sub>6n</sub>	Fe <sub>t</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S		
1	1	27,23	32,22	14,29	44,34	14,68	20,16	9,24	6,56	4,03	9,75	2,56	2,12	0,06	1,06	
	2	2706	33,83	15,15	44,78	14,32	20,54	9,43	6,78	4,22	9,85	2,43	2,14	0,05	1,13	
2	3	26,34	46,27	20,01	43,23	10,23	14,43	10,12	7,45	4,88	10,69	2,68	2,23	0,06	1,14	
	4	26,09	77,34	20,78	43,89	10,09	15,18	10,11	6,89	4,95	10,66	2,71	2,28	0,06	1,14	
3	5	24,31	70,72	32,01	45,28	6,34	8,34	12,13	7,23	5,34	8,98	2,68	2,31	0,07	1,24	
	6	24,12	71,56	32,84	45,89	6,02	8,45	12,09	7,56	5,67	9,23	2,97	2,45	0,06	1,23	
4	7	22,13	91,32	42,22	46,23	2,76	1,98	13,76	8,03	6,13	11,55	2,98	2,67	0,07	1,36	
	8	22,02	92,12	43,65	47,38	2,87	1,43	13,23	8,13	6,45	11,23	3,02	2,55	0,06	1,10	





**Fig.5.1.A Aprinderea șarjei**



**Fig.5.2. A. Gratar instalației**



**Fig.5.3.A. Dezvoltarea procesului de aglomerare**



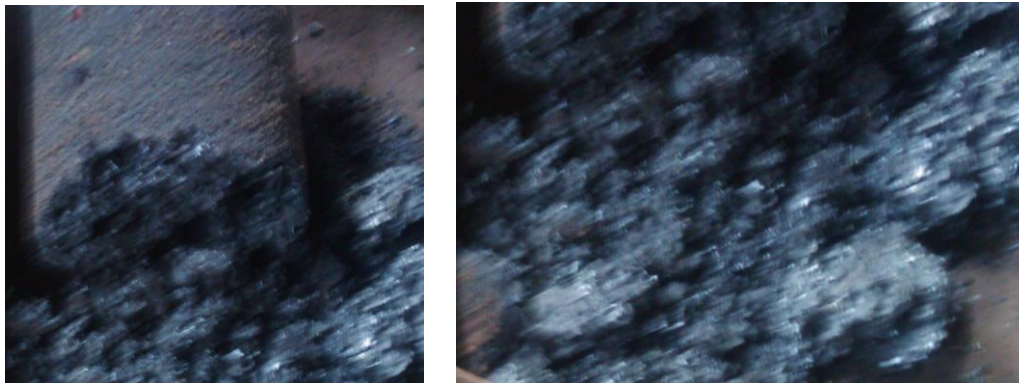
**Fig.5.4.A. Măsurarea temperaturii blindajului**



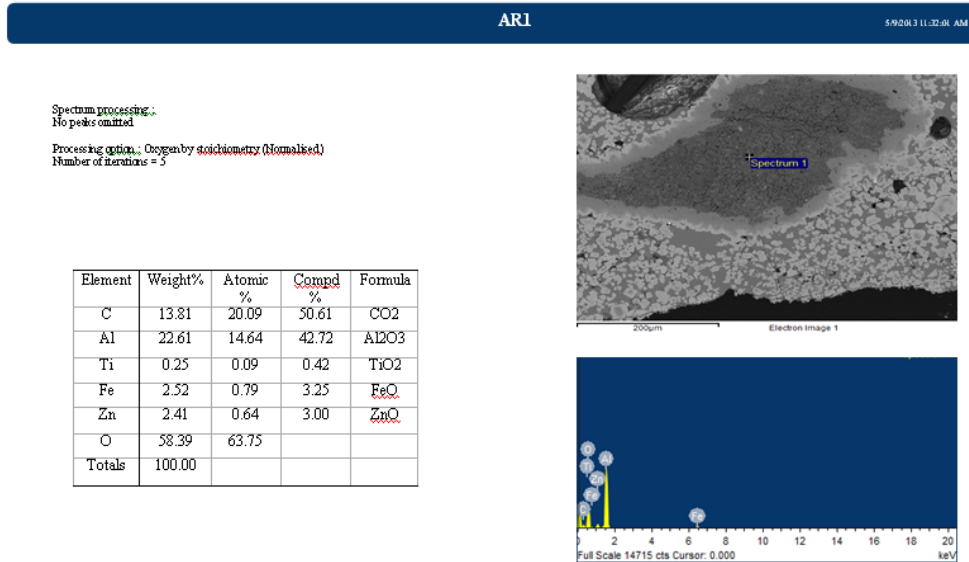
**Fig.5.5.A Evacuarea gazelor**



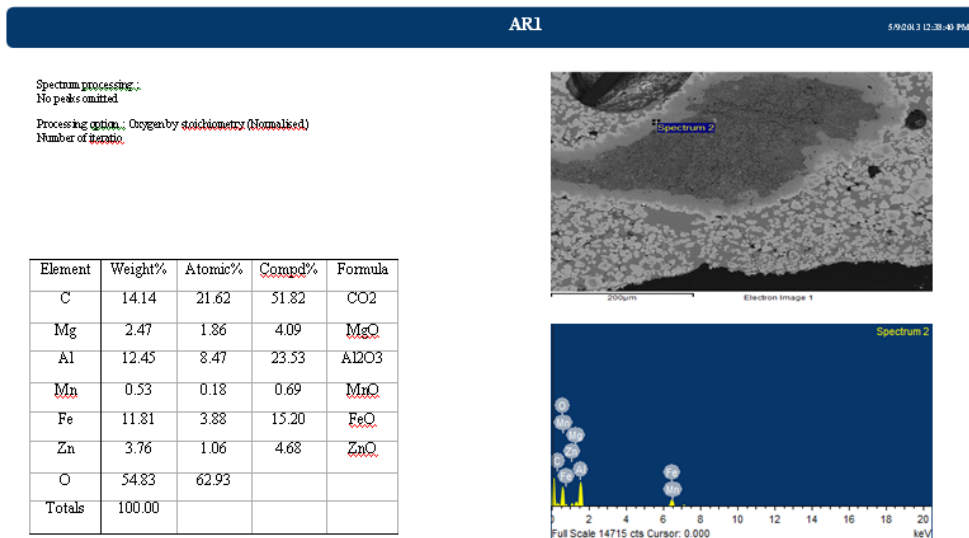
**Fig.5.6.A. Produsul finit cald**



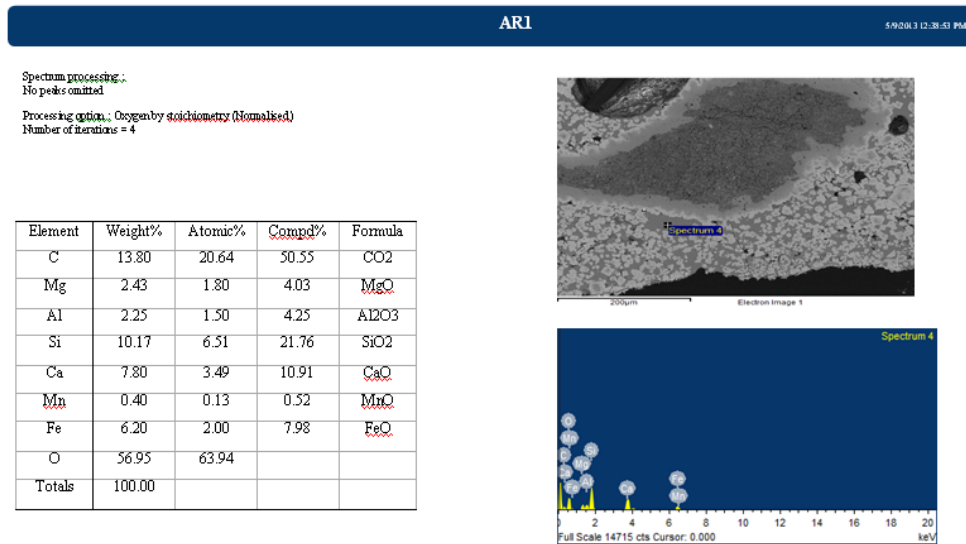
**Fig.5.7.A.Produsul finit (aglomerat) rece**



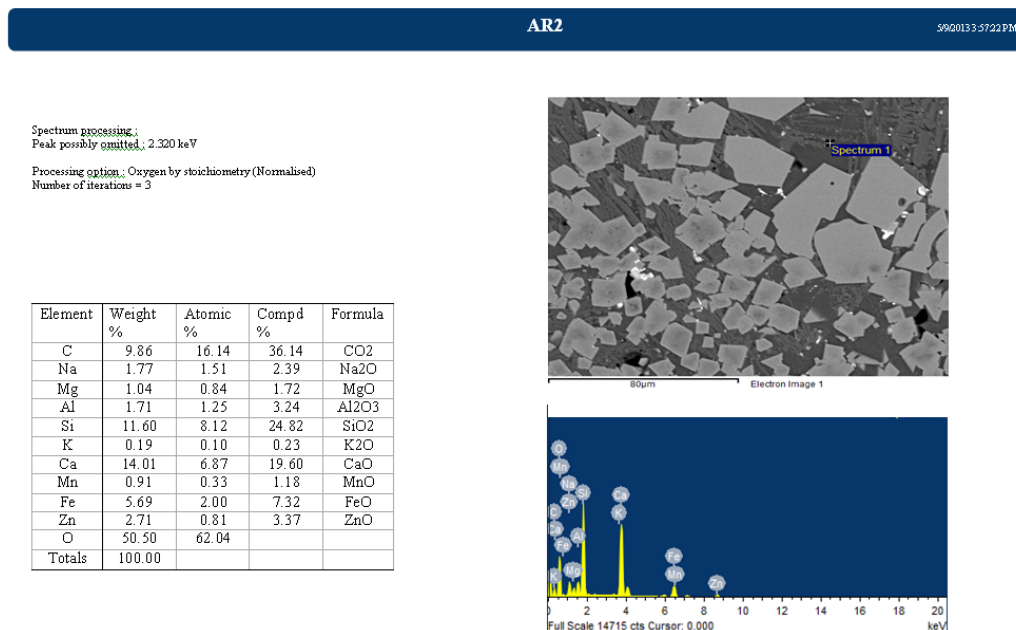
**Fig.5.8.A . Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R1 (spectru 1)**



**Fig.5.9. A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R1 (spectru 2)**



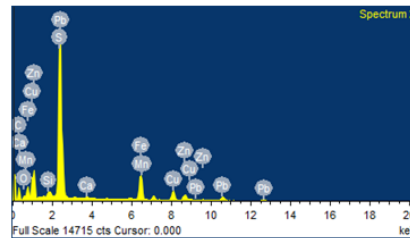
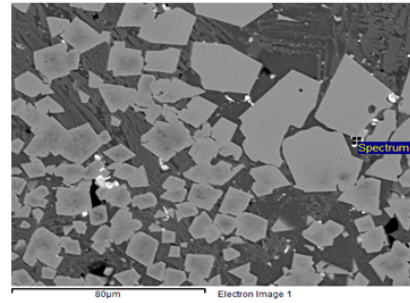
**Fig.5.10.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R1 (spectru 4)**



**Fig. 5.11.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R2 (spectru 1)**

Spectrum processing:  
No peaks omitted.  
Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
Number of iterations = 4

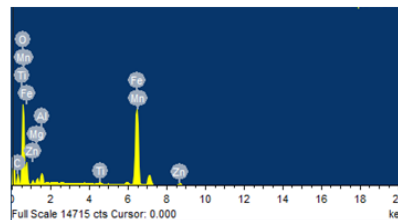
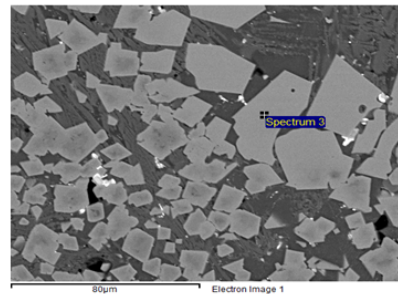
Element	Weight %	Atomic %	Compd%	Formula
C	10.27	19.00	37.63	CO2
Si	0.30	0.24	0.65	SiO2
S	9.50	6.59	23.73	SO3
Ca	0.21	0.12	0.30	CaO
Mn	0.35	0.14	0.45	MnO
Fe	7.35	2.92	9.45	FeO
Cu	5.05	1.77	6.32	CuO
Zn	4.10	1.39	5.10	ZnO
Pb	15.19	1.63	16.36	PbO
O	47.67	66.21		
Totals	100.00			



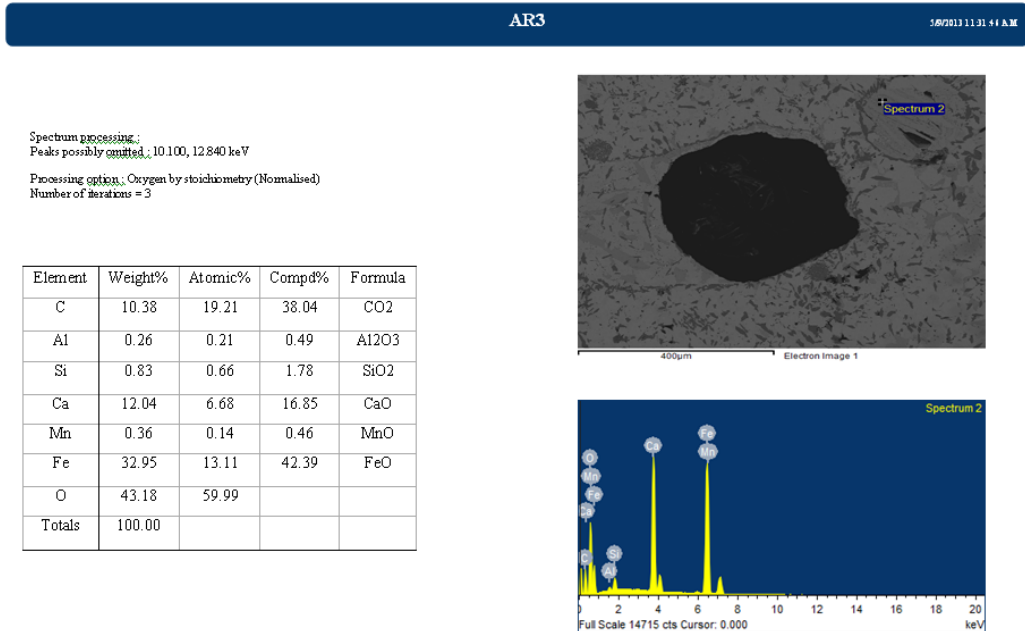
**Fig. 5.12.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul linear al elementelor din agloemerat R2 (spectru 2)**

Spectrum processing:  
Peaks possibly omitted: 3.703, 5.400, 12.791 keV  
Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
Number of iterations = 3

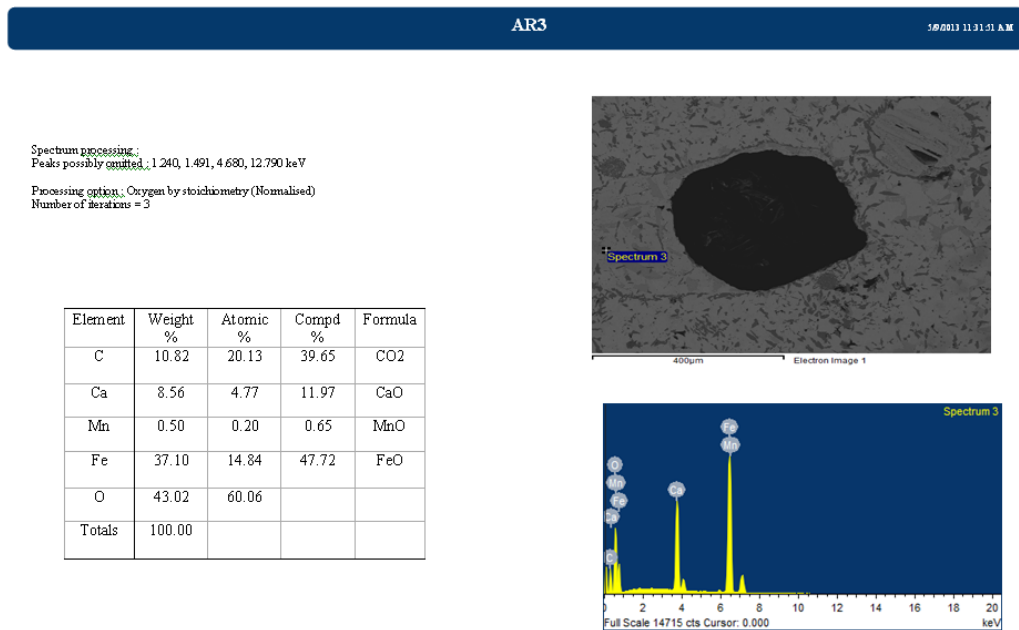
Element	Weight %	Atomic %	Compd %	Formula
C	10.89	20.14	39.91	CO2
Mg	1.18	1.07	1.95	MgO
Al	1.69	1.39	3.20	Al2O3
Ti	0.44	0.20	0.73	TiO2
Mn	1.11	0.45	1.43	MnO
Fe	38.82	15.44	49.94	FeO
Zn	2.28	0.78	2.84	ZnO
O	43.59	60.52		
Totals	100.00			



**Fig. 5.13.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul linear al elementelor din agloemerat R2 (spectru 3)**



**Fig. 5.14.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din agloemerat R3 (spectru 2)**

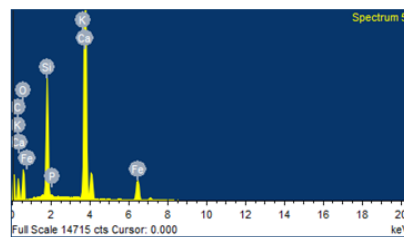
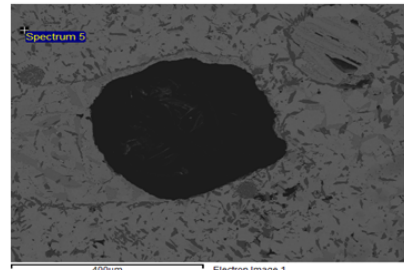


**Fig. 5.15.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din agloemerat R3 (spectru 3)**

AR3 19/01/11 3:01 A.M

Spectrum processing:  
 Peaks possibly omitted: 1.040, 5.420 keV  
 Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 3

Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	11.63	18.85	42.63	CO2
Si	7.87	5.45	16.83	SiO2
P	0.19	0.12	0.43	P2O5
K	0.10	0.05	0.12	K2O
Ca	23.20	11.26	32.46	CaO
Fe	5.86	2.04	7.53	FeO
O	51.16	62.23		
Totals	100.00			

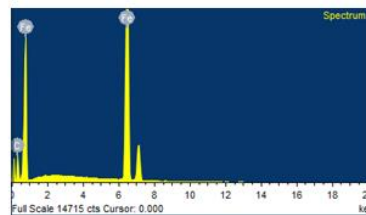
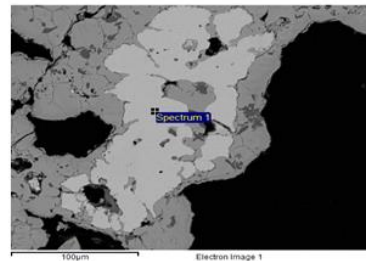


**Fig. 5.16.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R3 (spectru 5)**

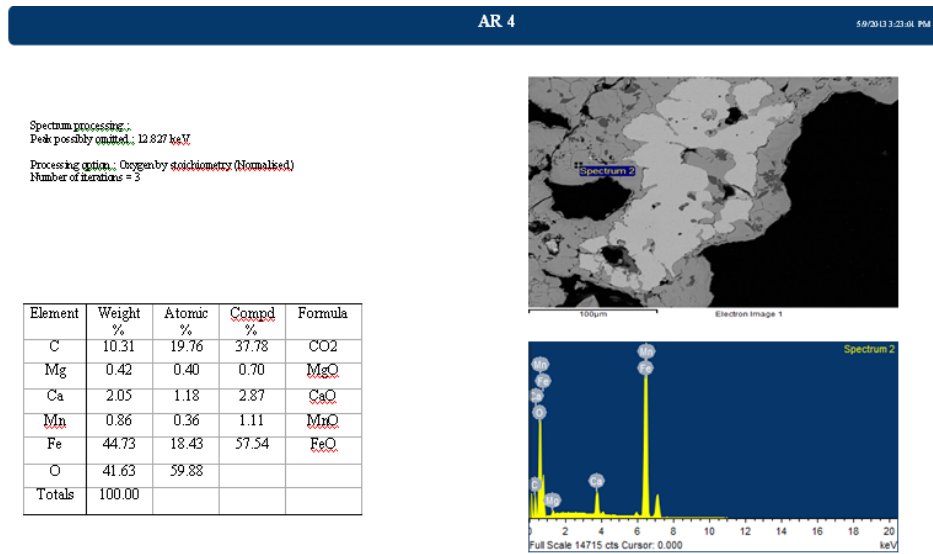
AR4 6/9/2013 3:23:17 PM

Spectrum processing:  
 Peak possibly omitted: 12.789 keV  
 Processing option: Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of iterations = 4

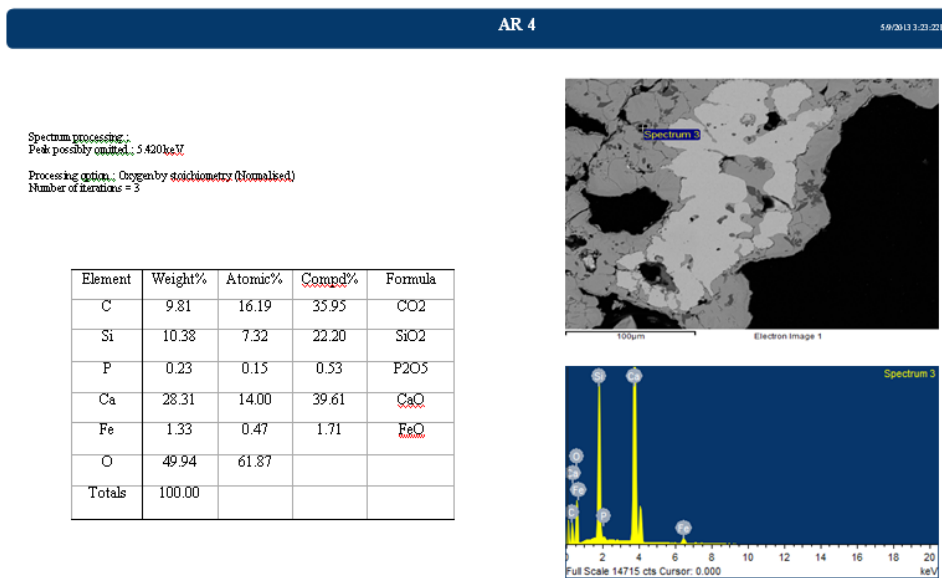
Element	Weight%	Atomic%	Compd%	Formula
C	9.38	18.72	34.35	CO2
Fe	51.03	21.92	65.65	FeO
O	39.60	59.36		
Totals	100.00			



**Fig. 5.17. A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R4 (spectru 1)**



**Fig. 5.18.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R4 (spectru 2)**



**Fig. 5.19.A. Imagine SEM - compoziția chimică – profilul liniar al elementelor din aglomerat R4 (spectru 3)**



## ANEXE 5.8.-5.15

Tabelul 5.8.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr.1

CĂDERE				TOBA MICUM			
Clasa granul. mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul. mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,4	19,91	100	+50	0	0	
35-50	1,5	6,79	80,09	35-50	0,4	3,57	100
25-35	2,2	9,95	73,30	25-35	0,8	7,14	96,43
15-25	3,2	14,48	63,35	15-25	2,5	22,32	89,29
10-15	2,0	9,05	48,87	10-15	2,2	19,64	66,97
5-10	3,6	16,22	39,82	5-10	3,3	29,47	47,33
-5	5,2	23,60	23,60	3-5	0,7	6,25	17,87
				-3	1,3	11,61	11,61
Σ	22,1	100		Σ	11,2	100	
<b>Rezistența aglomeratului 23,53%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 17,87%</b>			

Tabelul 5.9.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr.2

CĂDERE				TOBA MICUM			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,3	19,63	100	+50	0	0	
35-50	1,5	6,84	80,36	35-50	0,4	3,5	100
25-35	2,3	10,50	73,51	25-35	0,7	6,14	96,5
15-25	3,4	15,52	63,01	15-25	2,6	22,8	90,36
10-15	2,0	9,13	47,48	10-15	2,3	20,17	67,56
5-10	3,4	15,52	38,35	5-10	3,3	28,95	47,39
-5	5,0	22,83	22,83	3-5	0,8	7,04	18,44
				-3	1,3	11,4	11,4
Σ	21,9	100		Σ	11,4	100	
<b>Rezistența aglomeratului 22,83%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 18,44%</b>			

Tabelul 5.10.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr.3

CĂDERE				TOBA MICUM			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,2	18,75	100	+50	0	0	
35-50	1,6	7,14	81,25	35-50	0,4	3,38	100
25-35	2,2	9,82	74,11	25-35	0,9	7,62	96,61
15-25	3,5	15,61	64,29	15-25	2,6	22,03	88,98
10-15	2,1	9,37	48,68	10-15	2,3	19,49	66,93
5-10	3,5	15,65	39,31	5-10	3,3	27,96	47,44
-5	5,3	23,66	23,66	3-5	0,8	6,77	19,48
				-3	1,5	12,71	12,71
Σ	22,4	100		Σ	11,8	100	
<b>Rezistența aglomeratului 23,66%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 19,48%</b>			

**Tabelul 5.11.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr.4**

<b>CĂDERE</b>				<b>TOBA MICUM</b>			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,1	18,8	100	+50	0	0	
35-50	1,7	7,8	81,2	35-50	0,4	3,48	100
25-35	2,3	10,57	73,4	25-35	1,0	8,69	96,52
15-25	3,3	15,14	62,83	15-25	2,4	20,87	87,83
10-15	2,0	9,17	47,69	10-15	2,2	19,13	66,96
5-10	3,3	15,13	38,52	5-10	3,4	29,56	47,83
-5	5,1	23,39	23,39	3-5	0,8	6,97	18,27
				-3	1,3	11,3	11,3
Σ	21,8	100		Σ	11,5	100	
<b>Rezistența aglomeratului 23,39%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 18,27%</b>			

**Tabelul 5.12. Rezistența aglomeratului –șarja nr. 5**

<b>CĂDERE</b>				<b>TOBA MICUM</b>			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,2	19,18	100	+50	0	0	
35-50	1,7	7,77	80,82	35-50	0,4	3,52	100
25-35	2,1	9,58	73,05	25-35	0,9	7,9	96,48
15-25	3,2	14,62	63,47	15-25	2,6	22,8	88,58
10-15	2,1	9,58	48,85	10-15	2,3	20,18	65,78
5-10	3,5	15,99	39,27	5-10	3,1	27,19	45,6
-5	5,1	23,28	23,28	3-5	0,8	7,01	18,41
				-3	1,3	11,4	11,40
Σ	21,9	100		Σ	11,4	100	
<b>Rezistența aglomeratului 23,28%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 18,41%</b>			

**Tabelul 5.13.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr. 6**

<b>CĂDERE</b>				<b>TOBA MICUM</b>			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,3	19,45	100	+50	0	0	
35-50	1,6	7,25	80,55	35-50	0,3	2,63	100
25-35	2,3	10,43	73,3	25-35	0,9	7,9	97,37
15-25	3,2	14,47	62,87	15-25	2,4	21,05	89,47
10-15	2,0	9,04	48,4	10-15	2,3	20,18	68,42
5-10	3,7	16,74	39,36	5-10	3,5	30,7	48,24
-5	5,0	22,62	22,62	3-5	0,7	6,14	17,54
				-3	1,3	11,4	11,4
Σ	22,1	100		Σ	11,4	100	
<b>Rezistența aglomeratului 22,62%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 17,54%</b>			

**Tabelul 5.14.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr.7**

<b>CĂDERE</b>				<b>TOBA MICUM</b>			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,5	20,1	100	+50	0	0	
35-50	1,6	7,14	79,9	35-50	0,6	5,2	100
25-35	2,2	9,82	72,76	25-35	0,9	7,8	94,8
15-25	3,2	14,28	62,94	15-25	2,5	21,7	87
10-15	2,0	8,93	48,66	10-15	2,2	19,12	65,3
5-10	3,6	16,07	39,73	5-10	3,3	28,8	46,18
-5	5,3	23,66	23,66	3-5	0,7	6,08	17,38
				-3	1,3	11,3	11,3
Σ	22,4	100		Σ	11,5	100	
<b>Rezistența aglomeratului 23,66%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 17,38%</b>			

**Tabelul 5.15.A. Rezistența aglomeratului –șarja nr. 8**

<b>CĂDERE</b>				<b>TOBA MICUM</b>			
Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %	Clasa granul, mm	Kg	%	Cumul %
+50	4,1	18,46	100	+50	0	0	
35-50	1,7	7,65	81,54	35-50	0,5	4,32	100
25-35	2,2	9,9	73,89	25-35	0,9	7,76	95,68
15-25	3,4	15,31	63,99	15-25	2,5	21,55	87,92
10-15	2,0	9,05	48,68	10-15	2,4	20,7	66,37
5-10	3,7	16,66	39,63	5-10	3,1	26,72	45,67
-5	5,1	22,97	22,97	3-5	0,9	7,75	18,95
				-3	1,3	11,2	11,2
Σ	22,2	100		Σ	11,6	100	
<b>Rezistența aglomeratului 22,97%</b>				<b>Rezistența aglomeratului 18,95%</b>			

**ANEXE CAPITOLUL 6**  
**Etapele de pregătire a probelor pentru analiza SEM**



**Fig.6.1. A Pregătirea probelor**



**Fig.6.2.A Șlefuirea probelor cu diferite discuri**



**a,**  
**Fig.6.3. A Probe neșlefuite (a) și probe șlefuite (b)**

**Etapele de pregătire a probelor pentru analiza XRD**

c,



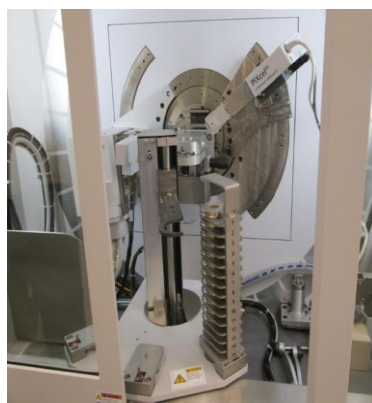
d,

**Fig.6.4. A Pregătirea probelor măcinare (c) și cântărire (d)**

e.



f,

**Fig.6.5.A Fixarea probei (e) în dispozitivul (f)****Fig.6.6. Aparatul de difracție Pananalitc X-RAY**



**Fig.6.7. Etapele de pregătire a probelor pentru analiza cu Heating Microscop**

## BIBLIOGRAFIE

1. Nichici A., 2010, "Lucrări științifice, Concepere, Redactare, Comunicare". Editura Politehnica Timișoara, pp.3-281.
2. Mortier R., Block C., Vandecasteele C., 2007, "Water management in the steel industry in Flanders". *Journal of Clean Technology and Environmental Policy*, 9, pp.257-263.
3. Caneghem J.V., Block C., Cramm P., Mortier R., 2010, Vandecasteele C., "Improving eco-efficiency in the steel industry: The Arcelor Mittal Gent case". *Journal of Cleaner Production*, 18, pp.807-814.
4. Cailean D., Barjoveanu G., Musteret C.P., Sulitanu N., Manea L.R., 2009, "Reactive Dyes Removal from Wastewater by Combined Advanced Treatment". *Environmental Engineering and Management Journal*, 8, pp. 505-511.
5. Sandu M., Dobre A. Mănescu Al., 2007, "Ingineria Mediului". Editura Matrix Rom, București, pp. 10- 53.
6. **Strugariu M.L.**, Hepuț T., 2012,"Monitoring Results on industrial Wastewater Pollutants in Steel Industry". *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering, Fascicule 4*, pp.33-36.
7. Juțuianu O., 2006, "Evaluarea și raportarea performanței de mediu. Indicatoti de mediu". Editura Agir, Bucureșt, pp. 15-320.
8. Alexa V., 2013, "Issues for Monitoring the Pollutants in Wastewaters and the Environmental Management System in Metallurgy". *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 14 (2), pp. 618-628.
9. Nicolae M., ș.a., 2004, "Dezvoltare durabilă în siderurgie prin valorificarea materialelor secundare". Editura Printech București, pp.91-441.
10. Auken I., 2012, "Resource efficiency and waste management: the political challenge". *Waste Management & Research*, 30, pp.1230-1231.
11. Maojun W., Jie X., Xuechun Y., Jin W., 2011,"The Research on the Relationship between Industrial Development and Environmental Pollutant Emission". *Energy Procedia* 5, pp. 555-561.
12. Harceag V., 2005,"Water pollution prevention actions in Romanian industry". *Modern Tools and Methods of Water Treatment for Improving Living Standards NATO Science Series: IV Earth and Environmental Sciences*, , 48, pp. 315-323.
13. Trîmbițașu E., 2008, "Fizico-Chimia mediului, Factorii de mediu și poluanții lor". Ediția a-II-a, Editura Universității Petrol-Gaze din Ploiești, pp.14-126.
14. Matei E., Parpală D., Manea D., Stoica A., Nicolae A., 2007,"Caracterizarea poluanților metalurgici". Editura Printech, București, pp.12-35.
15. Teodosiu C., 2001,"Tehnologia apei potabile și industriale". Editura Matrix Rom, București, pp. 16-33.

16. Persu I., Savin D., Predescu C., Matei E., 2009,"Metodologia de analiză pentru diagnosticarea apelor industriale uzate". *Simpozionul Impactul Acquis-ului comunitar asupra echipamentelor și tehnologiilor de mediu, Agigea*, 26-28 August.
17. HGR 188/2002, pentru aprobare NTPA 001, NTPA 002, NTPA 014.
18. Gerba C., 2009,"Indicator microorganisms". *Environmental Microbiology*. China. Academic Press, pp.485-502.
19. Matei E., Nicolae A., 2004,"Surse de impurificare a apelor în sectoarele de elaborare a fontelor". *Metalurgia*, 57, pp.14-18.
20. Popa D.M., 2011, "Apa – resursa fundamentală a dezvoltării durabile. Metode și tehnici neconvenționale de epurare și tratare a apei; Monitorizarea fizico-chimică a apelor uzate deversate de agenții economici industriali din municipiul Medias". *Editura Academiei*, 2, pp.311-330.
21. Markovic J., Micevic S., Redzepovic R., 2005,"Industrial waste –possibilities for use in miniming industry". *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 6, pp.669.
22. Nicolae A., Borș I., Predescu C., Nicolae M., Șerban V., Predescu A., 2009, "Ecologie metalurgică". *Editura Printech, București*, pp. 9-40.
23. Ana C.E., Carlos F.A., Salvador S.C., Marisa M.H., 2009,"Comparative study of enteric viruses, coliphages and indicator bacteria for evaluating water quality in a tropical high-altitude system". *Environmental Health*, pp.49.
24. Plant J.A., Bone J., Ragnarsdottir K.V., Voulvoulis N., 2011,"Pollutants, human health and the environment - A risk-based approach". *Applied Geochemistry*, 26, pp.5238-5240.
25. June J.C, Corinne J.S.W., Susan W., Bruce K.N., Andrew M., 2012,"An ecological quantification of the relationships between water, sanitation and infant, child, and maternal mortality". *Environmental Health*, 11, pp.4-6.
26. Steinemann A., 2004,"Human exposure, health hazards, and environmental regulations". *Environmental Impact Assessment Review*, 24, pp.695-710.
27. Huijbregt M.A.J., Struijs J., Goedkoop M., Heijungs R., Hendriks A.J., 2005, "Human population in take fractions and environmental fate factors of toxic pollutants in life cycle impact assessment". *Chemosphere*, 61, pp.1495-1504.
28. Qiming C., Qiming Y., Connell D.W., 2011,"Health risk characterisation for environmental pollutants with a new concept of overall risk probability". *Journal of Hazardous Materials*, 187, pp.480-487.
29. Savin D., Manea D., Matei E., Vlad G., Răducanu C., Predescu I., Antonescu S., 2007,"Experimentarea unor tehnici neconvenționale de epurare a apelor uzate generate de industriile producătoare și prelucrătoare de oțel". *Tehnologia Inovativă – Revista Construcția de mașini*, 3, pp.21-31.
30. Gămaneci G., Căpățina C., Cirtina D., 2011,"Studies Regarding Water Treatment Efficiency". *Recent Researches in Environment, Energy Planning and Pollution*, pp.71-76.



31. **Strugariu M.L.**, 2012, "Raport de cercetare, nr.1 – Aspecte generale privind stabilirea nivelului de impurificare a apelor uzate și determinarea caracteristicilor calitative ale subproduselor și deșeurilor rezultate".
32. Radu V.M., Ionescu P., 2011, "Biotehnologii integrate cu procese fizico-chimice pentru epurarea apelor uzate orășenești și pentru tratarea nămolurilor reziduale în vederea refolosirii". *Ecoterra*, 28, pp.149-154.
33. Campbell H.W., 2000, "Sludge management: future issues and trends, *Water science and technology*", 41, pp.1-8
34. Stoicescu A., 2011, "Tratarea și eliminarea nămolurilor provenite de la stațiile de epurare". *Ecoterra*, 28, pp.169-174.
35. Fytili D., Zabaniotou A., 2008, "Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods- A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(1), pp.116-140.
36. Moise I., Stefan C., Jitariu D., Aurel P., 2012, "Aptitude of Soils in Limitrophe Romanian Black Sea Coastal Area to Urban Sludge Application as Agricultural Fertiliser". *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 13 (2), pp. 972-978.
37. Shi P.H., Chang J.E., Lu H.C., Chiang L.C., 2005, "Reuse of heavy metal-containing sludges in cement production". *Cement and Concrete Research*, 35(11), pp.2110-2115.
38. Malliou O., Katsioti M., Georgiadis A., Katsiri A., 2007, "Properties of stabilized/solidified admixtures of cement and sewage sludge". *Cement & Concrete Composites*, 29, pp.55-61.
39. Juul N., Münster M., Ravn H., Söderman M.L., 2011, "Challenges when performing economic optimization of waste treatment". *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, 1<sup>St</sup> International Conference September 12th -14<sup>th</sup>, Portugal*, pp.3879.
40. Dewulf J., Van Langenhove H., 2005, "Integrating industrial ecology principles into a set of environmental sustainability indicators for technology assessment". *Resources, Conservation and Recycling*, 43(4), pp.419-432.
41. Hepuț T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M., Constantin N., Buzduga R., 2011, "Valorificarea deșeurilor feroase mărunte și pulverulente". *Editura Politehnica Timișoara*, pp.7-327.
42. Crișan M.C., 2013, "Teză de doctorat". *Universitatea Politehnica Timișoara*, ISBN 978-606-554-660-8.
43. Hepuț T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M., 2009, "Environment ecological process in Hunedoara areas through reinsertion in economic circuit of scrap and pulverous waste". *Analele Facultății de Inginerie Hunedoara*, 3, pp.299-302.
44. Hepuț T., Kiss I., Ardelean M., Puțan V., 2005, "Environments through the accounting of ferrous pulverous wastes, stored in the industrial ponds". *Analele Facultății de Inginerie Hunedoara*, 3, pp.19-26

45. Hepuț T., Socalici A., Ardelean E., Ardelean M., Josan A., 2008, "The capitalization in metallurgy of small and pulverulent waste with ferric and carbon content". *3<sup>rd</sup> International Conference Management of Manufacturing System, Environmental Technologies and Management*, Presov, Slovacia, September 11-12, pp.10-13.
46. Das B., Prakash S., Reddy P.S.R., Misra V.N., 2007, "An overview of utilization of slag and sludge from steel industries". *Resources, Conservation and Recycling*, 50(11), pp.40-57.
47. Spinosa L., Ayol A., Baudez J.C., Canziani R., Jenicek P., Leonard A., Rulkens W., Xu G., Van Dijk L., 2011, "Sustainable and Inovative Solutions for Sewage Sludge Management". *Water*, 3, pp.702-717.
48. Sohaciu M., Predescu C., Nicolae A., Nagz D., 2010, "Secondary powder materials raw material alternative for steel making in EAF". *3<sup>rd</sup> WSEAS International Conference on Sensors and Signals, (SENSIG'10)*, University of Algarve, Faro, Portugal, Noiembrie 3-5, pp.45-50.
49. Bridle T., Skrypski-Mantele S., 2000, "Assessment of sludge reuse options: a life-cycle approach". *Water Science and Technolog*, 41(8), pp.131-135.
50. Ciocan A., 2008, "Valorificarea deșeurilor metalice: procese și tehnologii". *Editura Universității "Dunărea de Jos", Galați*.
51. Bredeloft R., 2002, "Reciclarea și gospodărirea deșeurilor la Thzssen-Krupp Stahl". *Stahl und Eisen*, 7, pp.71.
52. Butnariu I., Nicolae M., Constantin N., Rusu E., 1995, "Procese și tehnologii alternative în siderurgie". *Editura Tehnică, București*.
53. Buzea O., 1990, "Îndrumător furnale- Partea I, Materii prime".
54. \*\*\*<http://www.thzssenkrupp-steel-europe.com//de/>
55. **Strugariu M.L.**, 2013, "Raport de cercetare, nr.2-Cercetări experimentale pentru dezvoltarea unor soluții de valorificare controlată a subproduselor și deșeurilor".
56. Socalici A., Todorut A., **Strugariu M.L.**, Benea L., 2013, "Ingineria mediului. Teme experimentale". *Editura Politehnica, Timișoara*, pp.7-86.
57. **Strugariu M.L.**, Hepuț T., Socalici A., 2013, "Recovery of sludge resulting from corrosion protection operations". *Metalurgia International*, Vol. XVIII no.8, pp.161-165.
58. Tay, J., Hong, S., Show, K., 2000, "Reuse of Industrial Sludge as Pelletized Aggregate for Concrete". *J. Environ. Eng.*, 126(3), pp.279-287.
59. Popa M. E., Hepuț T., Ardelean M., 2012, "Procese industriale". *Editura Politehnica, Timișoara*.
60. Todoruț A., Socalici A., 2012, "Recovery of powdery ferrous waste through pelleting". *The 3<sup>th</sup> International Conference on Energy, Environment, Devices, Systems, Communications, Computers, (INEE'12)*, Rovaniemi, Finlanda, Aprilie 18-20, pp.134-139.

61. Todoruț A., **Strugariu M.L.**, Hepuț T., Socalici A., Ardelean E., 2011, "Research to improving the micropelleting process on agglomerated technological flow". *Analele Facultății de Inginerie Hunedoara*, 3, pp.203-207.
62. Burlacu J. C., Constantin N., 2012, "Physical and chemical characteristics of raw materials used in blast furnaces in view of an improved efficiency". *Metalurgia International*, 17(5), pp.10-15.
63. Socalici A., Hepuț T., Ardelean E., Ardelean M., 2011, "Ferrous waste processing by pelletizing, briquetting and mechanically mixed". *International Journal of Energy and Environment*, 4(5), pp.532-540.
64. Socalici A., Ardelean E., Hepuț T., Ardelean M., 2012, "Research regarding pulverous ferrous waste processing by pelletizing", *International Journal of Energy and Environment*, 3 (6), pp.334-341.
65. Crișan E., Ardelean M., Vîlceanu L., Hepuț T., 2012, "Research of quality of pellets". *International Journal of Energy and Environment*, 1(6), pp.57-66.
66. **Strugariu M.L.**, Hepuț T., 2012, "Research on the recovery of waste in plastic deformation processes". *International Journal of Energy and environment*, 1(6), pp.83-91.
67. Crișan E.M., **Strugariu M.L.**, Todoruț A., Petroesc V., 2011, "Research on Recycling of Waste to Achieve Prereduce Briquettes". *The 4<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials and Structures*, 27-28 October, Timișoara, România.
68. **Strugariu M.L.**, Serban S., Ardelean E., Socalici A., Hepuț T., 2011, "Research on the Recovery of Oil in the Iron and Steel Mill Scale". *The 4<sup>th</sup> International Conference on Manufacturing Engineering, Quality And Production Systems (MEQAPS '11)*, Barcelona, Spain, 15-17 sept., pp.204-207.
69. Bistriean D., Stoica D., Maksay S.I., 2009, "Matematica asistată de calculator". *Editura Timișoara*, pp.22-60.
70. Maksay Ș., 2002, "Analiză matematică". *Editura Mirton*, Timișoara, pp.9-35.
71. Kiss I., Hepuț T., Cioată V., 2010, "Some interpretative research in the area of cast iron on rolls quality assurance". *Acta Metallurgica Slovaca*, Vol. 16, No. 1, pp.26-33
72. **Strugariu M.L.**, Crișan E., Socalici A., Hepuț T., 2013, "Mathematical modeling based on qualitative characteristics of briquettes depending on the composition of recipes". *11<sup>th</sup> International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics, ICNAAM 2013*, pp.1644-1648.
73. Constantin N., 2002, "Procedee neconvenționale de obținere a materialelor feroase". *Editura Printech, București*.
74. Rizescu C.Z., Stoian E.V., Ittu C., Ungureanu N.D., Bacinschi Z., 2011, "Heavy metals dust from electric arc furnace". *International Conference on Biomedical Engineering and Technology*, Singapore, IPCBEE, 11, pp.137-141.

75. Șerban S., **Strugariu M.L.**, 2011, "Educational Software "ChimUniv" for Chemical Bonds". *Analele Facultății de Inginerie Hunedoara*, 3, pp. 485-488.
76. Crișan E. M., Vâlceanu L., Ardelean M., Puțan V., 2012, "Recycling waste from steel industry". *Proceeding of 3 the 3<sup>rd</sup> International Conference on Energy, Environment Devices Systems, Communications, Computers (INEE'12), Mathematical Modelling and Simulation in Applied Science, Rovaniemi, Finland, April 18-20*, pp.148-153.
77. Todoruț A., Hepuț T, Socalici A., Flori M., Crișan E., 2011,"Research on expansion of steel materials". *4th International Conference on Environmental and Geological Science and Engineering*, Barcelona, Spania, Septembrie 15-17, pp.112-117.
78. Borza I., Popoiu G., Ciocan A., 1983,"Tehnologia elaborării fontei". *Litografia UPT*, pp.10-226.
79. Constantin N., 2002,"Ingineria producerii fontei în furnal". *Editura Printech, București*.
80. Dobrovici D., Hătărescu O., Vizante I., Alexandrescu A., 1983, "Intensificarea proceselor din furnal". *Editura Tehnică, București*, pp.19-360.
81. Ardelean M., Ardelean E., 2013,"Tehnologia Materialelor-Teme experimentale". *Editura Politehnica, Timișoara*, pp.15-34.
82. Reimer L., 1998, "Scanning Electron Microscopy". *Springer*, pp.10-426.
83. Bhuiyan I.U., Mouzon, Forsberg F., Forsmo S.P.E, Sjødahl M., Hedlund J., 2013,"Consideration of X.Ray microtomography to quantitatively determine the size distribution of bubble cavities in iron ore pellets". *Powder Technology*, 233, pp.312-318.
84. Bhuiyan I.U., 2013,"Teză de doctorat". *Editura Universității Lulea*, ISBN: 978-91-7439-602-7.
85. Singh M., Bjorkman B., 2004,"Effect of Processing Parameters on the Swellin Behaviour of cement-bonden Briquettes". *ISIJ International* 44, pp.59-68.
86. Semberg P., Rutqvist A., Andersson C., Björkman B., 2011,"Interaction between iron oxides and olivine in magnetite based pellets during reduction at temperatures below 1000°C". *Ironmaking & Steelmaking*, 38(5), pp.321-328.
87. Umadevi T., Brahmacharyulu A., Karthik P., Mahapatra P.C., Prabhu M., Ranjan M., 2012, "Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant. *Ironmaking & Steelmaking*, 39(3), pp.222-227.
88. Dalmia Y.K., Kurunov I.F., Steele R.B., Bizhanov A.M., 2012,"Production of a new generation of briquettes and their use in blast-furnce smelting". *Metallurgist*, 56(3-4), July, pp.164-168.
89. Robinson R., 2005,"High temperature properties of by-product cold bonded pellets containing blast furnace flue dust". *Thermocimica Acta*, 432(1), pp.112- 123.

90. Semberg P., 2013,"Teză de doctorat", *Editura Universității Lulea*, ISBN: 978-91-7439-635-5.
91. Robinson R., 2004,"Teză de licență". *Editura Universității Lulea*, ISSN: I402-I 757.
92. Constantin N., Dobrescu C., Apostolescu I., Petrache R., Buzduga M., 2008, "Research regarding the physical and chemical characteristics of pre-reduced iron ores and the analysis of the possibilities of their use in the iron and steel elaborating process". *Metalurgia International* , 5, pag.15-21.
93. Kumar S., Kumar R., Bandopadhyay A., 2006,"Innovative methodologies for the utilization of waste from metallurgical and allied industries". *Resources, Conservation and Recycling*, 48(4), pp.301-314.
94. Cores A., Muñiz M., Ferreira S., Robla J. I., Mochón J., 2012,"Relationship between sinter properties and iron ore granulation index". *Ironmaking & Steelmaking*, 39 (2), pp.85-94.
95. Șerban S., **Strugariu M.L.**, Lemle D, 2011,"Teaching Molecular Diffusion by Using ChimUniv". *International Conference on Numerical Analysis and Applied ICNAAM 2011*, 1389, pp.551-555.
96. Supatata N., Buates J., Hariyanont P., 2013,"Characterization of Fuel Briquettes Made from Sewage Sludge Mixed with Water Hyacinth and Sewage Sludge Mixed with Sedge". *International Journal of Environmental Science and Development*, 4 (2), April, pp.179-181.
97. Agrawal R.K., Pandey P.K., 2005,"Productive recycling of basic oxygen furnace sludge in integrated steel plant". *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64, pp.702-706.
98. Amci L.C., Aydin S., Arslan C., 2002,"Reduction of Iron Oxides in Solid Wastes Generated by Steelworks". *J. Eng. Env. Sci.*, 26, pp.37-44.
99. SU F., Hans- Olof F., Robinson R., 2004,"Recycling of Sludge and Dust to the BOF Converter by Cold Bonded Pelletizing", *ISIJ International*, 44, pp.770-776.
100. Ardelean E., Ardelean M., Hărău C., Crișan E., 2013,"Researches on the production of self-reducing briquettes from waste containing iron and carbon". *International Applied Sciences Exchange Materials*, Octombrie, Wuhan, China.
101. Han Y. H., Wang J. S., Lan R. Z., Wang L. T., Zuo X. J., Xue Q. G., 2012, "Kinetic analysis of iron oxide reduction in top gas recycling oxygen blast furnace". *Ironmaking & Steelmaking*, 39(5), pp.313-317.
102. Umadevi T., Nelson K., Mahapatra P.C., Ranjan M., Prabhu M., 2009, "Influence of magnesia on iron ore sinter properties and productivity". *Ironmaking & Steelmaking*, 36(7), pp.515-520.
103. Altun N.E., Hicyilmaz C., Bagci A.S., 2003,"Combustion Characteristics of Coal Briquettes.1.Thermal Features". *Energy & Fuels*, 17, pp.1266-1276.