

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ÚLETOV ELEKTRICKEJ OBLÚKOVEJ PECE ŽELEZIARNE PODBREZOVÁ, a.s., SLOVENSKO

Sedláková Z., Oráč D., Havlík T.

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Slovensko, e-mail: zuzana.sedlakova@tuke.sk, tomas.havlik@tuke.sk

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF ŽELEZIARNE PODBREZOVÁ, a.s., SLOVAKIA ELECTRIC ARC FURNACE STEELMAKING DUST

Sedláková Z., Oráč D., Havlík T.

Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-ferrous Metals and Waste Treatment, Slovakia, e-mail: zuzana.sedlakova@tuke.sk, tomas.havlik@tuke.sk

Abstract

In this study the hydrometallurgical processing of electric arc furnace steelmaking dust (EAF) of Železiarne Podbrezová, a.s., Slovakia, is investigated on a laboratory scale under normal temperature and pressure conditions. The behaviour of zinc and iron under the influence of sulphuric acid as the leaching agent is discussed. The dependence between the temperature and acid concentration is investigated. The main aim is the transfer of zinc into the solution while iron ought to remain as a solid residue.

The hydrometallurgical recovery of zinc from electric arc furnace dust is feasible with relatively high recovery yield, while iron mostly remains in the solid phase. It results from the use of sulphuric acid in low defined concentration. This way, it is possible to set up the conditions for the EAF dust leaching, adjusting sulphuric acid concentration in order to achieve an optimum zinc yield to the solution without iron dissolution. However, the problem is that the chemical and mineralogical composition of each steelmaking dust is individual.

Keywords: electric arc furnace steelmaking dust, zinc, iron, sulphuric acid, leaching, hydrometallurgy, industrial waste

Abstrakt

V tejto práci sa študuje možnosť hydrometalurgického spracovania úletu z tavenia ocele v elektrickej oblúkovej peci (EOP), dodaného zo Železiární Podbrezová, a.s., Slovensko, pri atmosférickom tlaku a teplotách do 100 °C v laboratórnych podmienkach. Sledovalo sa chovanie zinku a železa pri lúhovaní vo vodnom roztoku kyseliny sírovej a študovali sa teplotné a koncentračné závislosti. Hlavným cieľom bolo určenie optimálnych podmienok, pri ktorých prechádza maximálne množstvo zinku do roztoku, zatiaľ čo železo ostáva v nerozpustnom zvyšku.

Hydrometalurgické získanie zinku z tohto odpadu je schodná cesta s relatívne vysokou výťažnosťou, pričom väčšina železa ostáva v nerozpustnom zvyšku. Toto je možné dosiahnuť použitím relatívne málo koncentrovanej kyseliny sírovej, pričom je ale potrebné určiť koncentráciu kyseliny individuálne pre takto požadované podmienky a použitý materiál. Problémom je, že chemické a mineralogické zloženie každého oceliarskeho úletu je individuálne a preto je potrebné pred možným spracovaním vykonať kontrolné testy lúhovania.

1. Úvod

Spríevodným znakom tavenia ocele v elektrických oblúkových je vznik pomerne veľkého množstva úletov, ktorých hlavnou zložkou sú oxidy železa. Ako následok tavenia šrotu prechádzajú do úletov aj významné množstvá prchavých zložiek. Sú to najmä oxidy a komplexné oxidy zinku, olova, kadmia a podobne. Vzhľadom na rôznorodosť vsádzky pre tavenie v elektrickej oblúkovej peci (EOP) je aj zloženie úletu veľmi rôznorodé. Obsahy hlavných zložiek sa pohybujú v značnom rozmedzí: 2-35 % Zn, 30-45 % Fe, 0.5-2 % Pb, 0.1-0.3 % Cd, 1-7 % Ca, atď. Úlety s takýmito množstvami prímiesi nemožno priamo recyklovať do výroby surového železa, pričom navyše obsah ťažkých kovov definuje tieto úlety ako nebezpečný odpad.

Existuje viacero principiálnych možností prepracovania úletov z EOP: pyrometalurgicky, hydrometalurgicky, prípadne kombinovane. Každý z existujúcich spôsobov má svoje špecifiká, výhody aj nevýhody a významne závisí od chemického a mineralogického zloženia konkrétneho spracovávaného úletu. Vo všeobecnosti možno ale povedať, že stále neexistuje efektívny a ekonomicky výhodný spôsob spracovania týchto odpadov.

Existuje viacero spôsobov hydrometalurgického spracovania EOP prachu. Alkalické metódy sa vyznačujú tým, že neželezné kovy ako zinok a olovo prechádzajú do roztoku, pričom železo sa správa inertne. Nevýhodou ale býva relatívne nízka účinnosť a potreba veľmi koncentrovaných roztokov. Kyslé procesy sú účinnejšie, ale do roztoku podľa použitých médií prechádza viac, alebo menej aj železo, čo spôsobuje problémy v následnom spracovaní roztokov.

Účinnosť prechodu zinku do roztoku významne závisí od formy jeho prítomnosti v úlete. Pokiaľ je zinok prítomný vo forme zinkitu ZnO , tento sa lúhuje veľmi ľahko a rýchlo. Pokiaľ je však zinok prítomný vo forme feritickej ako franklinit ZnFe_2O_4 , alebo komplexný franklinit $(\text{Zn}_x\text{Me}_y)\text{Fe}_2\text{O}_4$, pričom $\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Ca}$ a pod., prevod zinku do roztoku je náročný, pretože franklinit je minerál značne odolný voči spracovaniu v akomkoľvek médiu.

Prehľad súčasného stavu a pojednanie o výhodách a nevýhodách jednotlivých hydrometalurgických spôsobov spracovania EOP úletu je uvedený napr. v [1-6]. V týchto prácach sa tiež študuje možnosť kyslého lúhovania EOP prachu v zriedenej kyseline sírovej s cieľom previesť do roztoku ťažké neželezné kovy, najmä zinok, zatiaľ čo železo by ostalo v tuhom zvyšku. V prácach [3-5] sa študovali možnosti spracovania EOP úletu, dodaného spoločnosťou Paul Wurth (Luxemburg) za normálnych podmienok teploty a tlaku [4], ako aj tlakové lúhovanie [3]. V práci [5] sa študuje za normálnych podmienok teploty a tlaku a porovnateľnými parametrami lúhovanie EOP úletu, dodaného spoločnosťou Gerdau (Brazília). V tejto práci sa opätovne za porovnateľných podmienok študuje možnosť hydrometalurgického spracovania EOP úletu so Železiarní Podbrezová, a.s., Slovensko.

2. Experimentálna časť

2.1 Materiál

Vzorky EOP prachu použité v týchto experimentoch boli dodané zo Železiarní Podbrezová, a.s., Slovensko. Chemická analýza je uvedená v tabuľke 1. Celková strata žiarom bola 13.57 %.

Vzorka bola podrobená röntgenovej difrakčnej fázovej analýze, z výsledkov ktorej vyplýva, že vo vzorke sa nachádzajú vo významných množstvách magnetit Fe_3O_4 , franklinit ZnFe_2O_4 , a zinkit ZnO . Zo vzhľadu difraktogramu vyplýva, že zinkit je prítomný vo väčšom množstve, ako

v EOP úletoch, študovaných v prácach [3-5]. Z minoritných fází sa identifikovala prítomnosť kremeňa SiO_2 a masikotu PbO . Ostatné fázy sa nachádzajú pod detekčným limitom metódy.

Table 1 Chemical analysis of EAF dust of Železiarne Podbrezová, a.s., Slovakia

Prvok	Obsah [hm. %]	Prvok	Obsah [hm. %]
Na	2.0	Fe	32.09
Mg	0.22	Cu	0.3
Al	0.37	Zn	18.96
Si	2.5	Pb	2.05
P	0.3	Ti	0.1
S	1.3	C	3.42
Cl	3.9	Ni	0.07
K	2.5	Co	0.02
Ca	3.42	Sb	0.17
Cr	0.12	Sn	0.16
V	0.1	Cd	0.05
Mn	1.68	Ag	0.03

2.2 Podmienky experimentu a postup

Experimenty lúhovania sa realizovali v aparátúre, ktorej schéma je na obr. 1 [7,8]. Na lúhovanie sa použil sklenený reaktor o objeme 800 ml, ktorý bol umiestnený do vodného termostatu, čo umožnilo automaticky udržiavať nastavenú teplotu lúhovania. Na experimenty sa použilo 400 ml vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentráciách 0.2, 0.4, 1.0 a 2.0 M pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C. V každom experimente sa použili otáčky miešadla rovné 300 min⁻¹. Pre pokusy sa použili navážky 40, 26.7 a 13.5 g vzorky, čo dávalo pomer kvapalnej ku tuhej fáze L:S rovný 10, 15 a 30. Kvapalné vzorky pre chemickú analýzu sa odoberali v stanovených časových intervaloch po 2, 15, 30, 45 a 60 minút. Po odbere boli vzorky prefiltrované aby sa očistili od zvyškov tuhej zložky rmutu.

Chemickou analýzou sa stanovili obsahy Zn a Fe metódou AAS. V každej vzorke sa merala hodnota pH. Všetky výsledky sa korigovali na zmenu objemu vzorky odberom a odparením.

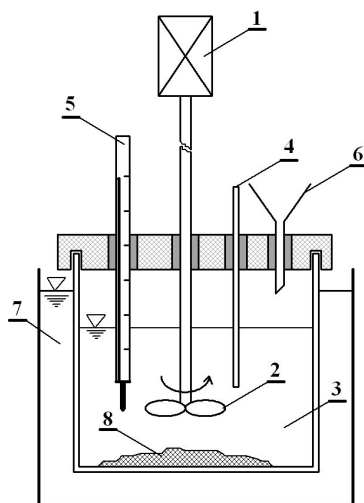


Fig.1 Schematic view of the leaching apparatus (1 - stirrer engine; 2 - propeller; 3 - pulp; 4 - sampler; 5 - thermometer; 6 - feeder; 7 - water thermostat; 8 - EAF sample)

3. Dosiahnuté výsledky a diskusia

Z teoretického štúdia pomocou diagramov potenciál - pH [5] vyplýva, že je možné zabezpečenia prevodu zinku do roztoku, pričom železo zostane v tuhom lúhovacom zvyšku kontrolou pH roztoku. Zvyšovaním pH a znižovaním potenciálu rozpustné železnaté ióny vypadávajú z roztoku v podobe zrazeniny, zatiaľ čo zinok zostáva v roztoku v iónovej forme. Vo veľmi kyslej oblasti pri $\text{pH} \sim 0$ existuje aj oblasť stability železitých iónov. Tieto sa zúčastnia lúhovania ako značne silný oxidant, pričom sa sami budú redukovať a pri spotrebovaní kyseliny sírovej reakciami lúhovania a zvýšení pH precipitujú z roztoku ako FeOOH . Zvyšovaním teploty sa oblasť stability železitých iónov rozširuje a potenciálová hranica medzi železnatými a železitými iónmi sa posúva smerom ku vyšším hodnotám redoxného potenciálu. Hranica precipitácie zinočnatých iónov z roztoku sa posúva smerom ku nižším hodnotám pH, od $\text{pH}_{25} = 4.55$ do hodnoty $\text{pH}_{100} = 3.91$. Táto hodnota je však stále dostatočne vysoká oproti hranici precipitácie iónov železa z roztoku. Samozrejme, reagovať budú aj ostatné prítomné zložky EOP prachu. Preto je potrebné experimentálne overiť, aké koncentrácie kyseliny sú optimálne pre to, aby sa obsah voľnej kyseliny spotreboval tak, aby pH roztoku stúplo do želaných hodnôt, čím sa zabezpečí hydrolytické vypadávanie iónov železa z roztoku.

Obr. 2 zobrazuje kinetické krivky lúhovania zinku z EOP prachu v závislosti od teploty a koncentrácie kyseliny sírovej.

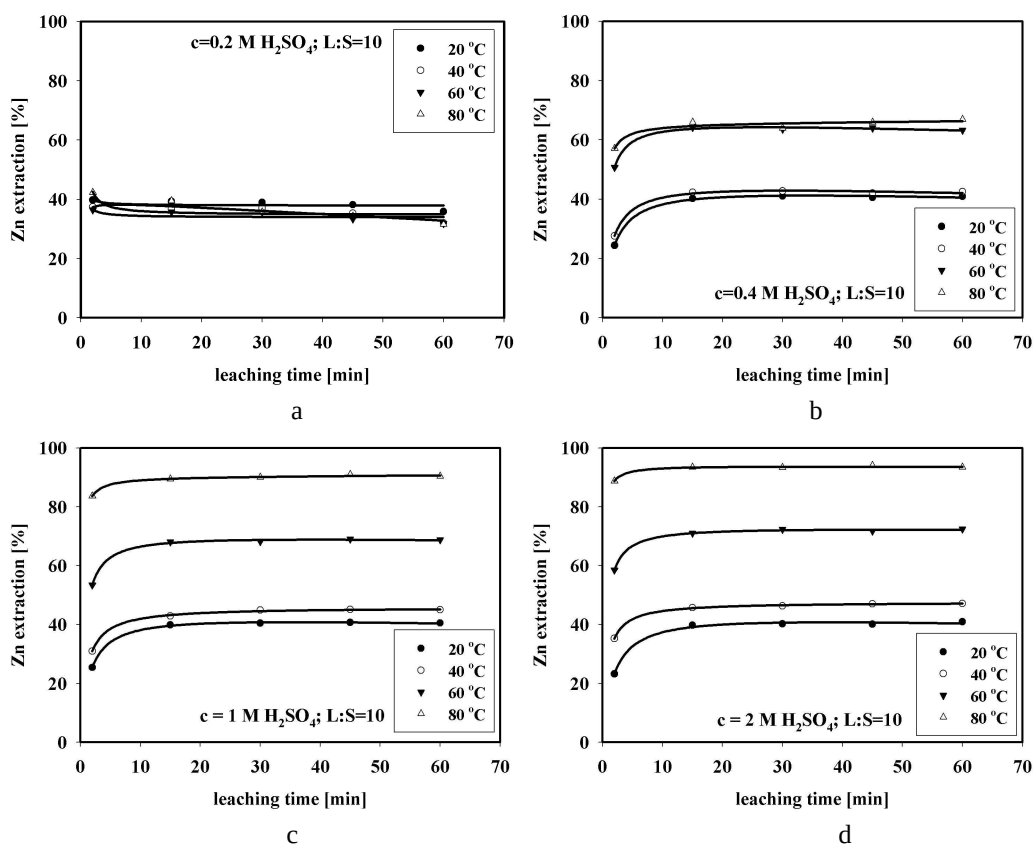


Fig.2a-d Extraction of zinc from Podbrezová EAF dust by sulphuric acid of various concentration

Ako vyplýva z grafov, proces je veľmi rýchly a prakticky ihneď po započatí lúhovania prejde do roztoku celé množstvo zinku z EOP prachu, ktoré za daných podmienok do roztoku môže prejsť. Na množstvo vylúhovaného zinku má vplyv koncentrácia kyseliny, aj teplota.

Obr. 3 zobrazuje závislosť množstva vylúhovaného zinku od koncentrácie kyseliny a teploty, z ktorej vyplýva, že pri danej teplote sa množstvo vylúhovaného zinku so zvyšovaním koncentrácie kyseliny mení len málo. Výnimku tvorí len použitie nízkych koncentrácií kyseliny, v tomto prípade 0.2 M kyseliny.

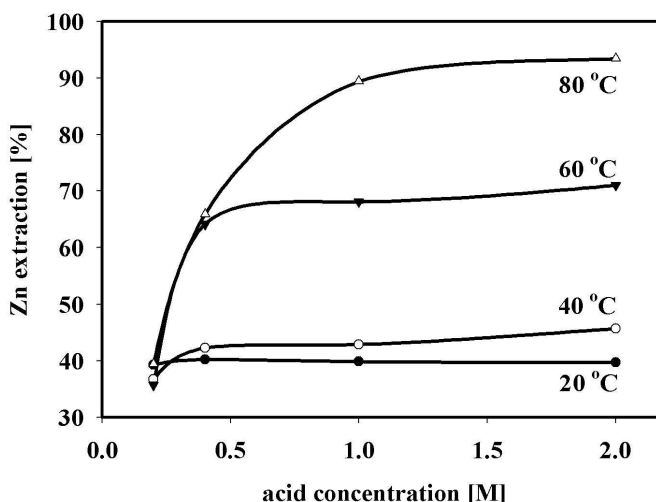


Fig.3 Extraction of zinc on acid concentration and temperature after 15 minutes of leaching

Obr. 4 zobrazuje kinetické krivky lúhovania železa z EOP prachu v závislosti od teploty a koncentrácie kyseliny sírovej.

Lúhovaním v 0.2 M H_2SO_4 v celom teplotnom rozsahu neprechádza do roztoku prakticky žiadne železo. Zvyšovaním koncentrácie kyseliny začína do roztoku prechádzať aj železo a toto množstvo významne závisí od teploty. Pri každej použitej koncentrácii kyseliny je pri nižších teplotách relatívne množstvo vylúhovaného železa nízke, ale so zvyšujúcou sa teplotou toto množstvo vzrastá. Pri nízkych koncentráciách spoiatku množstvo železa v roztoku stúpa, ale potom sa znižuje - železo hydrolyticky vypadáva z roztoku vzhľadom na to, že voľná kyselina sa spotrebovala na reakciu so zinkom (a inými prítomnými kovmi). Následkom toho stúpa pH roztoku za oblasť stability rozpustných iónov železa, ako vyplýva z E-pH diagramu systému Fe-S- H_2O [5]. Potrebné množstvo kyseliny pre daný EOP prach vyplýva zo závislosti zmeny pH lúhovacích roztokov od teploty, obr. 5.

Kým lúhovací roztok o koncentrácii 0.2 M zvýšil svoje pH takmer do hodnôt okolo pH=5, koncentrovanejšie roztoky zvýšili svoje pH len do oblasti okolo pH = 1.5. Pôvodný lúhovací roztok o pH = 2 nezvýšil svoje pH vôbec, z čoho vyplýva prítomnosť dostatočného množstva voľnej kyseliny na reakcie s prítomnými ťažkými kovmi aj so železom. Výsledkom je vysoký obsah železa v roztoku, najmä pri vysokých teplotách, kedy vstupuje do hry aj kinetika procesu.

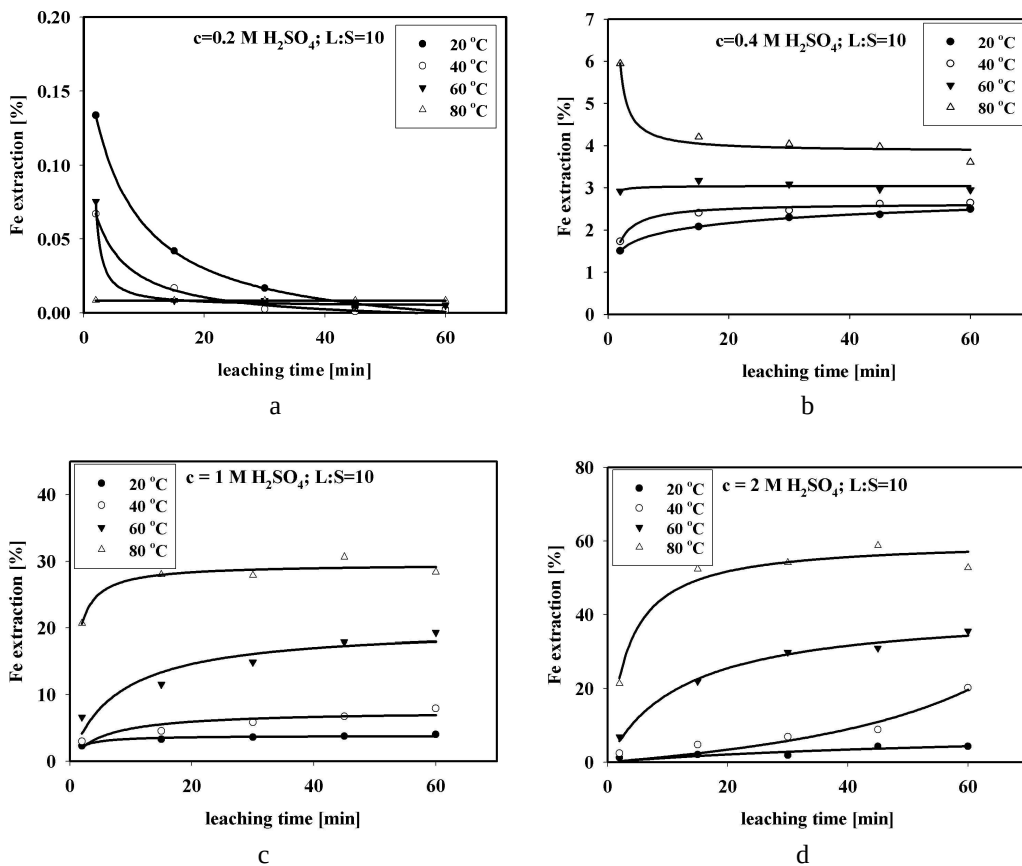


Fig.4a-d Extraction of zinc from Podbrezová EAF dust by sulphuric acid of various concentration

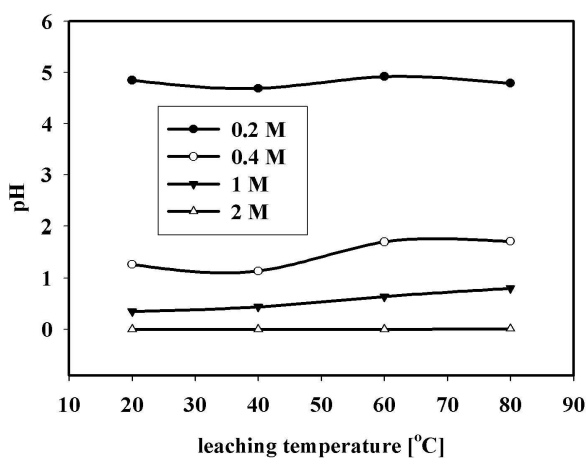


Fig.5 Temperature dependence on the pH change of leaching solutions

Štúdium lúhovania EOP prachu v závislosti od zmeny pomeru kvapalnej ku tuhej fáze L:S ukázalo len mierne zmeny vo výsledkoch. Množstvo vylúhovaného zinku a železa závisí

vždy od množstva voľnej kyseliny v lúhovacom roztoku a teda so stúpajúcim pomerom L:S sa relatívne množstva vylúhovaných kovov posúvajú k vyšším hodnotám.

Samotné získavanie zinku z roztokov nie je jednoduchá záležitosť, hoci by sa takým mohlo na prvý pohľad zdať. V praktických podmienkach, pri ktorých sa v priemyselných roztokoch často nachádzajú okrem zinku aj prímesové prvky a rôznorodé anióny, je nutné často voliť rôzne postupy aj rôzne, často netradičné činidlá. Príkladom môže poslúžiť použitie napríklad mechanochemicky upraveného vápenca na sorpciu zinku z roztokov [9]. Dobrý prehľad možností odstraňovania nečistôt z roztoku síranu zinočnatého je popísaný v [10].

Záver

Z experimentálneho štúdia lúhovania EOP prachu (Železiarne Podbrezová, a.s., Slovensko) možno odvodiť nasledovné závery:

1. Vylúhovanie zinku z EOP prachu je proces veľmi rýchly a prebieha rádovo za minúty
2. Vylúhovanie zinku závisí od koncentrácie kyseliny sírovej. Maximálne výťažnosti okolo 95 % sa dosiahli pri použití koncentrácií vyšších ako 1 M H_2SO_4 .
3. Vylúhovanie zinku relatívne závisí od teploty.
4. Železo sa nelúhuje pri nízkych koncentráciách použitých kyselín.
5. So vzrastom koncentrácie kyseliny vzrastá aj množstvo vylúhovaného železa.
6. Množstvo vylúhovaného železa pri jednotlivých koncentráciách závisí od použitej teploty lúhovania.
7. Optimálne podmienky pre odstránenie zinku z EOP prachu pri minimálnej extrakcii železa sú teplota okolo 60 až 80 °C a koncentrácia 0.4 M H_2SO_4 .

PodĎakovanie

Autori vyslovujú poďakovanie slovenskej grantovej agentúre VEGA MŠ, grant 1/2643/05 za podporu riešenia tohto projektu.

Literatúra

- [1] Zunkel A.D.: Recovering Zinc and Lead From Electric Arc Furnace Dust: A Technology Status Report, <http://hometown.aol.com/dzunkel/myhomepage/index.html>
- [2] Havlík T.: Možnosti spracovania oceliarskych úletov a kalov, Zb. Súčasný stav a budúcnosť hutníctva, mater. inžinierstva a výroby žiaruvzd. materiálov, 50 výročie založenia HF TU v Košiciach, November 2002, 85-93
- [3] Havlik T., Friedrich B., Stopic S. : Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid, Erzmetall, 57, 2, 2004, 83 – 90
- [4] Havlik T., Turzáková M., Stopic S., Friedrich B.: Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid, Hydrometallurgy, 77, 2005, 41-51
- [5] Havlik T., Vidor E., Souza B., Bernardes A.M., Schneider I.A.H., Miškuřová A.: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust, Journal of Hazardous Materials – available on <http://www.sciencedirect.com/science> Available online 25 January 2006
- [6] Sedláková Z., Havlík T.: Výskyt neželezných kovov v hutníctve železa a ocele a ich možné spracovanie, Acta Metallurgica Slovaca, v tlači
- [7] Miškuřová A.: Kyslé lúhovanie kaolínu, Hutnické listy, 4-5, 2002, s. 34-36

- [8] Miškuřová A., Kriřtořová S.: Spracovanie neutralizačńých kalov z procesu galvanického pokovovania. In: Recyklace odpadů VI., Kořice, 2002. s. 165 - 170
- [9] Aláčová A., Baláž P., Miškuřová A.: Mechanochemical modification of CaCO_3 properties for zinc sorption from model solution, In: Zborník z konferencie, Ostrava, jún 2002, 351 - 354
- [10] Miškuřová A., Korineková M., Vereřová J., Ukařík M.: Literárna reřerř na čistenie ZnSO_4 roztokov od prímesí, Výskumná správa č.83-HF 04, Kořice, December 2004, s. 55