

Hydrometalurgické spracovanie konvertorového kalu

Zuzana Hoang-Trung^a, František Kukurugya^a, Zita Takáčová^a, Tomáš Havlík^a, Olof Forsén^b

^aTechnická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

^bAalto University School of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering, PO BOX 6200, FI-02015, Espoo, Finland

e-mail: frantisek.kukurugya@tuke.sk

Súhrn

Pri výrobe ocele v kyslíkovom konvertore vzniká približne 7-15 kg úletu na tonu vyprodukovanej ocele. Hrubé úlety obsahujú približne 0.01-0.4% Zn a 30-85% Fe zatiaľ čo jemné úlety obsahujú 1.4-3.2% Zn a 54-70% Fe. Vzhľadom na obsah zinku sú tieto úlety značne problematické a preto sa neustále venuje pozornosť hľadaniu vhodných technologických postupov spracovania úletov, prachov a kalov z hutníckej výroby. Ďalším dôvodom pre spracovanie týchto jemnozrnných odpadov je možnosť získania zinku, ktorý sa v súčasnosti stáva nedostatkovým kovom.

V tejto práci sa študuje možnosť hydrometalurgického spracovania konvertorového kalu v roztokoch kyseliny sírovej pri atmosférickom tlaku a teplotách do 100 °C v laboratórnych podmienkach. Skúmal sa vplyv koncentrácie kyseliny sírovej, teploty, času a pomeru K:P na samotný proces lúhovania. Hlavným cieľom práce bolo určenie optimálnych podmienok, pri ktorých prechádza maximálne množstvo zinku do roztoku s minimálnym prechodom železa.

Kľúčové slová: Konvertorový úlet a kal, hydrometalurgia, lúhovanie, zinok, železo, kyselina sírová

Úvod

Neoddeliteľnou súčasťou tavenia v oceliarskych agregátoch je vznik oceliarskych úletov. Oceliarske úlety sú odpadovými oxidickými materiálmi, ktorých hlavnou zložkou sú oxidy železa. Z hľadiska formy sa úlety získavajú v podobe prachu zo suchého odlučovania alebo v podobe kalu z mokrého odlučovania.

Hrubý prach po úprave sa obvykle vracia do procesu výroby ocele alebo sa recykluje v aglomeračnom závode. Jemný prach obsahuje v porovnaní s hrubým prachom značne vyšší obsah zinku. Jeho hlavným zdrojom je šrot, ktorý sa zaváža do konvertora. Kvôli obsahu zinku sa nemôžu jemné prachy a kaly recyklovať a preto sa ukladajú na skládku.

Úlety vykazujú značnú heterogenitu zrnitosti, chemického aj mineralogického zloženia. Tab. 1 uvádza percentuálne zastúpenie zinku a železa v prachoch a kaloch z kyslíkového konvertora podľa rôznych autorov.

Tab. 1 Obsah zinku a železa v konvertorovom prachu a kale podľa rôznych autorov ¹⁻¹³

Zn (%)	1-10	14.10	7.8	1.10	5.10	6.00	1.50	1.7
Fe (%)	55 - 65	57.1	57.9	64.8	57.1	55.7	56.7	55.4
Ref.	2	3	3	4	4	4	4	5
Zn (%)	0.6 - 5	2.86	0.48	0.5 - 3.5	0.1 - 1	0.01-0.9	1.4 - 3.2	0.05 - 4
Fe (%)	56 - 64	67.86	87.2	53 - 63	59 - 67	52 - 72	54 - 62	45 - 62
Ref.	6	7	7	1	1	1	1	1
Zn (%)	0.02	1.2	0.2	0.9-2.5	1-2	0.208	1.396	7.55
Fe (%)	62.3	59.8	64.8	60 - 64	60	74.8	73.75	44.2
Ref.	1	1	1	8	9	10	10	10
Zn (%)	0.07	0.38	3.99	2.54	Priemerná hodnota			
Fe (%)	82.1	63	59.70	53.6				
Ref.	11	11	12	13				
				Množstvo Zn (hmot. %)				2.57
				Množstvo Fe (hmot. %)				61.41

Konvertorové úlety, prachy a kaly sa radia medzi nebezpečné odpady¹⁴. Na prepracovanie oceliarskych úletov sa navrhlo niekoľko technológií, avšak informácií o recyklácii konvertorových úletov je veľmi málo. Dôvodom je pravdepodobne relatívne nízky obsah zinku v porovnaní s úletmi z elektrickej oblúkovej pece, v ktorých sa pretavuje oceľový šrot. Na spracovanie oceliarskych úletov možno principiálne použiť tri hlavné skupiny metód: pyrometalurgické, hydrometalurgické alebo kombinované metódy¹⁵. Každá z týchto metód má svoje výhody a rovnako aj nevýhody. Prednosťou hydrometalurgických procesov spracovania oceliarskych úletov sú flexibilnejšie prevádzky. Zároveň hydrometalurgický spôsob by mal byť ekonomickejší z pohľadu nižších investičných a prevádzkových nákladov. Hydrometalurgia navyše ponúka možnosť získania kovov z úletov resp. kalov. Nie zanedbateľnými sú aj environmentálne výhody v porovnaní s pyrometalurgiou, pretože v prípade hydrometalurgického spracovania nevznikajú problémy s odplynmi, prašnosťou či hlukom.

Táto práca je zameraná na štúdium vplyvu teploty a koncentrácie kyseliny sírovej na extrakciu zinku do roztoku a zároveň určenie optimálnych podmienok, pri ktorých prechádza maximálne množstvo zinku a minimálne množstvo železa do roztoku.

Experimentálna časť

Materiál

Študovaný konvertorový kal sa pred samotnými lúhovacími experimentmi vysušil, zhomogenizoval a podrobil chemickej analýze atómovou absorpčnou spektroskopiou (AAS). Chemické zloženie hrubého a jemného prachu z úpravy konvertorového plynu je uvedené v tab. 2.

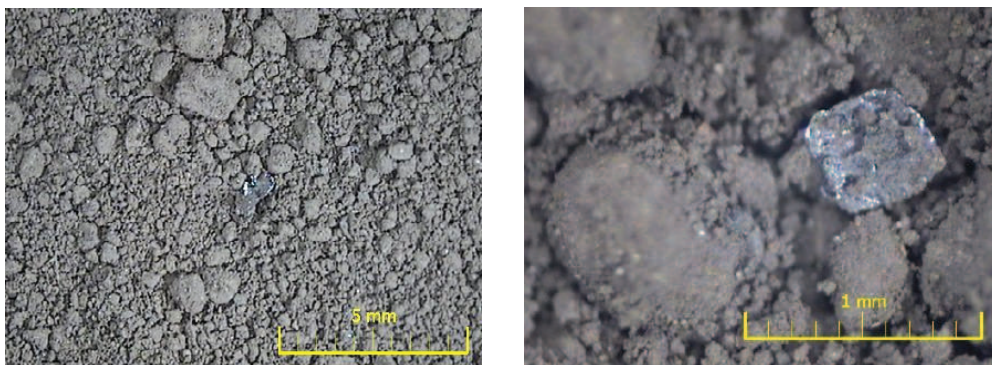
Tabuľka 2. Zloženie hrubého a jemného prachu z úpravy konvertorového plynu

Parameter	Hrubý prach [%]	Jemný prach [%]
celkové Fe	30 - 85	54 - 70
kovové Fe	72	20
CaO	8 - 21	3 - 11
Zn	0.01 – 0.4	1.4 – 3.2
Pb	0.01 – 0.04	0.2 – 1.0
S	0.02 – 0.06	0.07 – 0.12
C	1.4	0.7
LOI	12.49	

Mineralogické zloženie sa určilo RTG fázovou analýzou. Vo vzorke konvertorového kalu sa s vysokou pravdepodobnosťou nachádzajú fázy: magnetit Fe_3O_4 , wustit FeO , kalcit CaCO_3 , grafit C, kovové Fe. S nižšou pravdepodobnosťou sa vo vzorke nachádzajú fázy ako maghemit Fe_2O_3 , a tiež fázy feritického typu a SiO_2 . Ostatné fázy, pokiaľ sú prítomné na základe chemického zloženia, sú v minoritnom množstve a strácajú sa v pozadí difraktogramu.

Vo vzorke konvertorového kalu sa neidentifikovala žiadna fáza, obsahujúca zinok. To môže byť spôsobené nízkym obsahom zinku vo vzorke. Malé množstvo Zn vo vzorke, 0.1 – 3 % má za následok, že difrakcie fáz zinku sa môžu strácať v pozadí difrakčného záznamu.

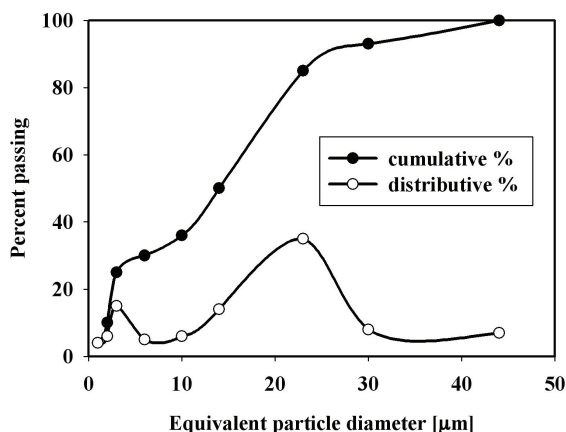
Na Obr. 1 je fotografia vstupnej vzorky konvertorového kalu z optickej mikroskopie. Vidno, že vstupná vzorka je z hľadiska zrnitosti heterogénny materiál, pričom sú väčšie častice husto obaľované drobnými.



Obrázok 1. Pohľad na vstupnú vzorku z optickej mikroskopie

Vstupná vzorka kalu bola podrobená ďalej analýze na distribúciu častíc sedimentograficky na prístroji Scanning photo sedimentograph Fritsch Analysette 20. Vzorka konvertorového kalu bola pred analýzou rozdispergovaná pôsobením ultrazvuku počas 2 minút.

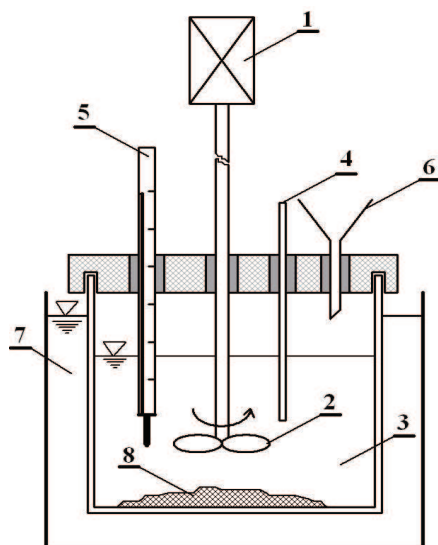
Distribučná a kumulatívna krivka rozsevu pre vzorku konvertorového kalu sú zobrazené na Obr. 2. Z distribučnej krivky kalu je najviac zastúpená frakcia cca $+14-22\ \mu\text{m}$, nezanedbateľná je aj frakcia $+1-2.5\ \mu\text{m}$. Z kumulatívnej krivky prepadov vyplýva, že 93% kalu má veľkosť zrna pod $30\ \mu\text{m}$.



Obrázok 2. **Krivka rozsevu konvertorového kalu**

Podmienky experimentu

Experimenty lúhovania sa realizovali v aparátúre, ktorej schéma je zobrazená na obr. 3¹⁶.



Obrázok 3. **Schématický pohľad na lúhovaciu aparátúru**

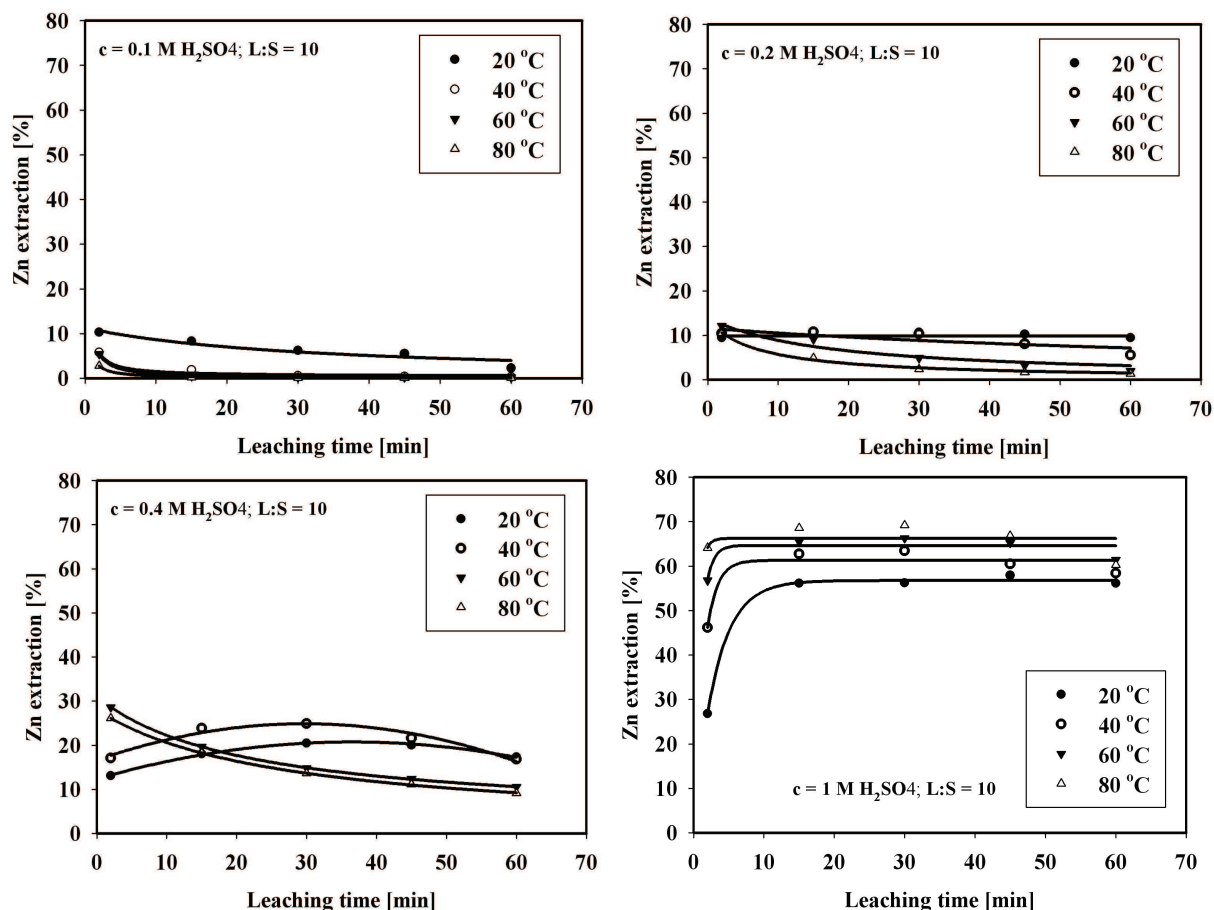
1 – pohon miešadla; 2 – sklenené miešadlo; 3 – lúhovací roztok; 4 – odber vzorky; 5 – teplomer; 6 – dávkovanie vzorky; 7 – termostat; 8 – vzorka

Na lúhovanie sa použil sklenený reaktor o objeme 800 ml, ktorý bol umiestnený do vodného termostatu, čo umožnilo udržiavať nastavenú teplotu lúhovania. Na experimenty sa použilo 400 ml vodného roztoku kyseliny sírovej o koncentráciách 0.1, 0.2, 0.4, 1.0 M pri teplotách 20, 40, 60 a 80 °C. V každom experimente sa použili otáčky miešadla rovné $300\ \text{min}^{-1}$. Do každého pokusu sa navážilo 40 g vzorky, čo dávalo pomer kvapalnej ku tuhej fáze K:P = 10. Kvapalné vzorky pre chemickú analýzu sa odoberali v stanovených časových intervaloch po 2, 15, 30, 45 a 60 minút.

Chemickou analýzou sa stanovili obsahy Zn a Fe metódou AAS Varian Spectrometer AA 20+. V každej vzorke sa merala hodnota pH. Všetky výsledky sa korigovali na zmenu objemu vzorky odberom a odparením.

Výsledky a diskusia

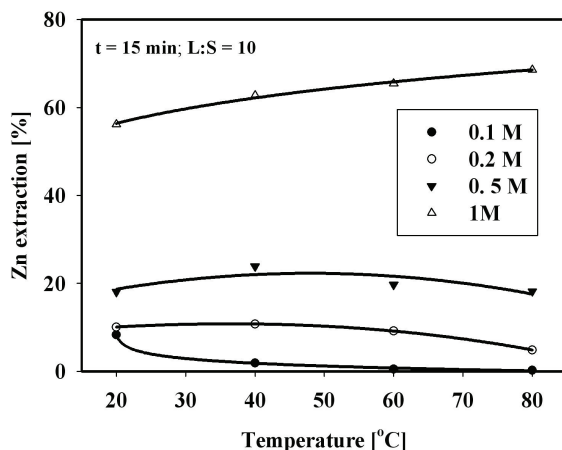
Na obr. 4 sú znázornené kinetické závislosti vylúhovania zinku z konvertorového kalu v závislosti od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny sírovej, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C. Výsledky lúhovania kalu ukázali, že pri použití 0.1 M kyseliny sírovej nemá teplota veľký vplyv na výťažnosť zinku, naopak zinok prechádza do roztoku s približne rovnakou účinnosťou už v 2 minúte odberu vzorky. S dobou lúhovania klesá množstvo vylúhovaného zinku. Viditeľná zmena z hľadiska vplyvu teploty na výťažnosť zinku nastáva pri použití 1 M kyseliny sírovej. So zvyšovaním teploty sa zvyšuje množstvo vylúhovaného zinku, pričom najvyššia výťažnosť sa dosahuje v priebehu prvých 15 minút odberu vzorky.



Obrázok 4. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C

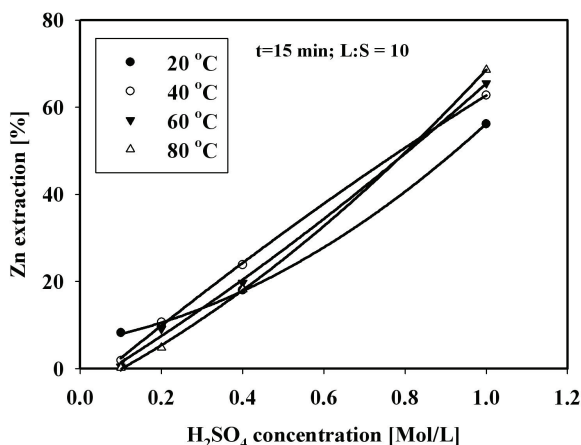
Z Obr. 4 je možné vypožorovať, že tvar kinetickej krivky pri 1M H_2SO_4 je v prvých 10 minútach iný ako tvar kinetickej krivky pri nižších koncentráciách kyseliny (0.1, 0.2 a 0.4M). Tento rozdiel môže byť spôsobený tým, že v prípade nižších koncentrácií kyseliny sa všetka kyselina spotrebovala hneď na začiatku experimentu, čo spôsobilo, že sa výťažnosť Zn už ďalej v čase významne nemenila. Pri 1M H_2SO_4 bolo dostatok kyseliny na to aby sa výťažnosť Zn v priebehu prvých 10 minút ďalej zvyšovala.

Obr. 5 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od teploty pri koncentráciách kyseliny sírovej 0.1-1M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. V oblasti nízkych koncentrácií dochádza k lúhovaniu v malej miere a zároveň dochádza s rastom teploty k malému poklesu množstva vylúhovaného zinku, avšak zvýšením koncentrácie nad 0.4M H_2SO_4 sa proces radikálne urýchlil. Najvyššia výťažnosť zinku 70% sa dosiahla pri teplote 80 °C po 15 minútach lúhovania.



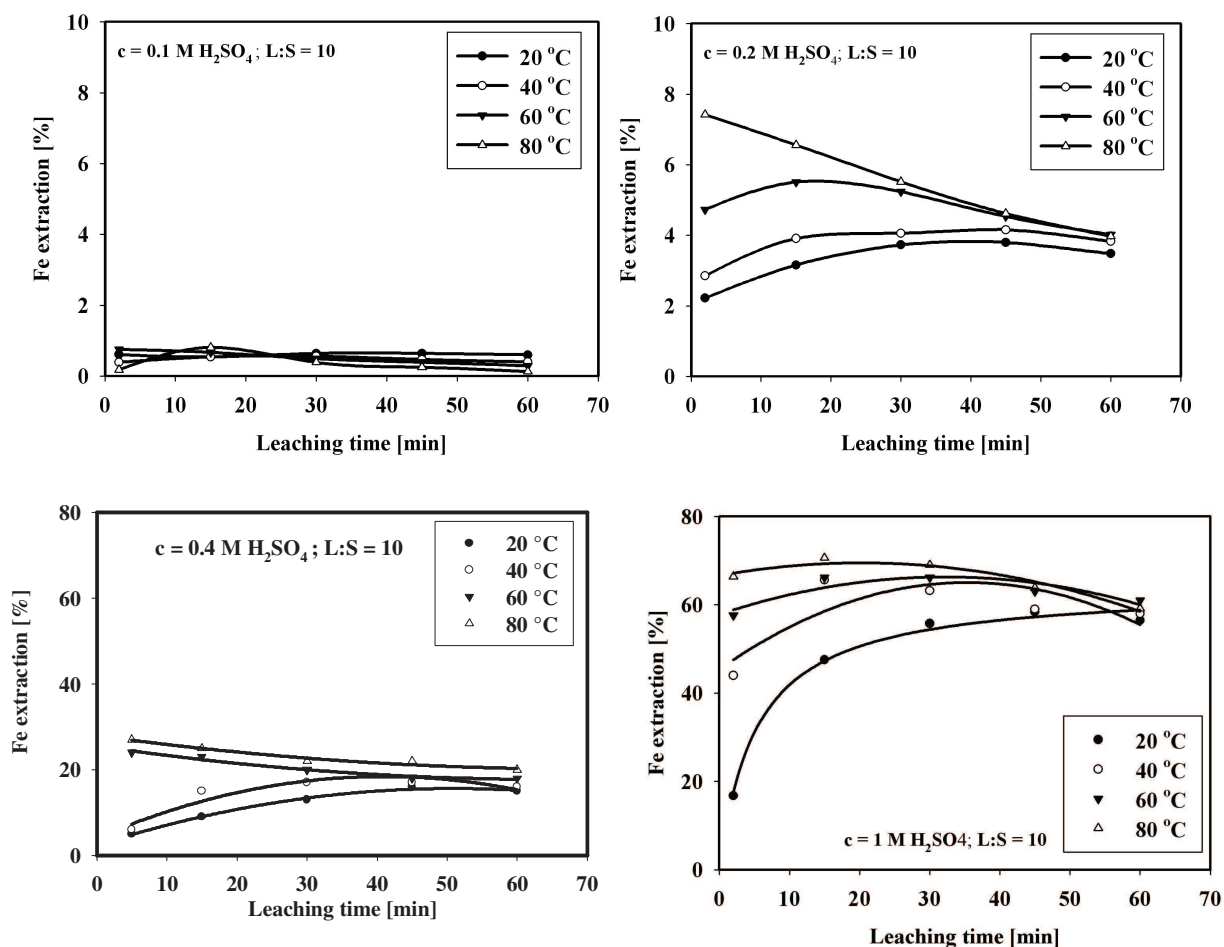
Obr. 5 Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od teploty pri koncentrácii kyseliny sírovej 0.1 - 1M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Obr. 6 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. Z kinetických kriviek lúhovania vyplýva, že s rastúcou koncentráciou H_2SO_4 výťažnosť zinku do roztoku prudko stúpa, pričom vplyv teploty je z tohto hľadiska minimálny.



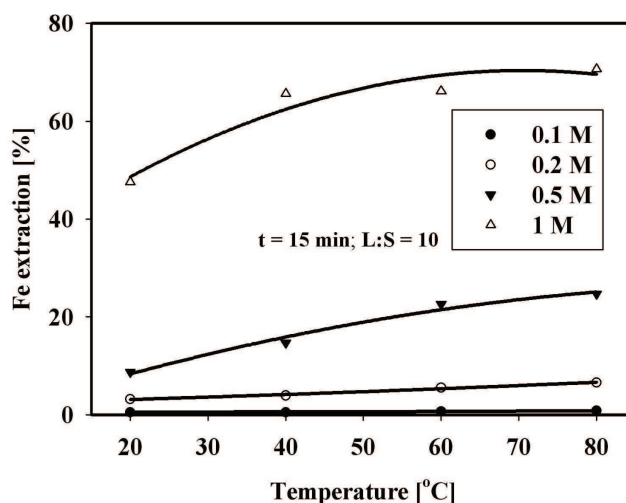
Obrázok 6. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného zinku od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Na obr. 7 sú znázornené kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny sírovej, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C. Lúhovaním v 0.1M 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 študovanej koncentrácii kyseliny je pri nižších teplotách relatívne množstvo vylúhovaného železa nízke, ale so zvyšujúcou sa teplotou toto množstvo vzrastá. Výraznú zmenu možno pozorovať pri použití 1M H_2SO_4 , kedy pri teplote 80 °C bola dosiahnutá približne 70% výťažnosť železa podobne ako pri výťažnosti zinku.



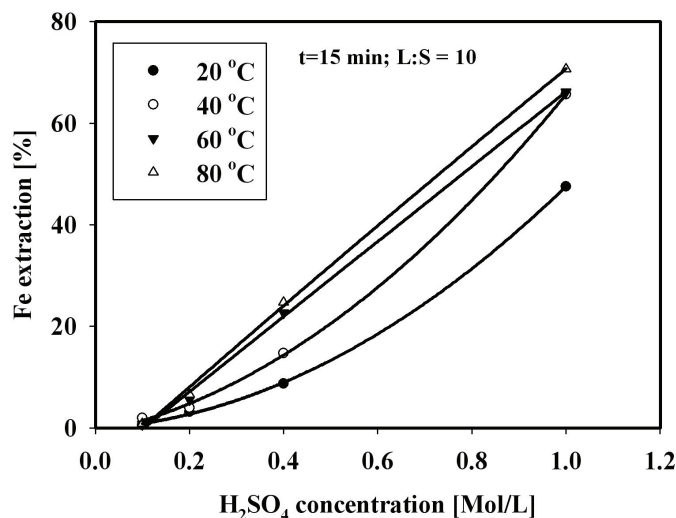
Obrázok 7. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od doby lúhovania pri rôznych koncentráciách kyseliny, pomere K:P = 10 a teplotách 20-80 °C

Obr. 8 znázorňuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od teploty pri koncentracii kyseliny sírovej 0.1 – 1M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. Pri nízkych koncentráciách H_2SO_4 sa železo lúhuje do roztoku so slabou účinnosťou. Výťažnosť železa sa so zvyšujúcou koncentráciou kyseliny v roztoku a teploty zvyšuje.



Obrázok 8. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od teploty pri koncentracii kyseliny sírovej 0.1-1M a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Obr. 9 zobrazuje kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania. Z tejto závislosti vyplýva, že pri danej teplote s rastom koncentrácie kyseliny prudko rastie množstvo vylúhovaného železa do roztoku, rovnako ako v procese lúhovania zinku.



Obrázok 9. Kinetické závislosti množstva vylúhovaného železa od koncentrácie kyseliny sírovej pri 20-80 °C a pomere K:P = 10 v 15 minúte lúhovania

Záver

Cieľom experimentálnej práce bolo overiť lúhovateľnosť zinku z jemnozrnného konvertorového kalu v kyslom médiu. Konvertorový kal je veľmi heterogénny materiál a je komplikované zvoliť vhodnú koncentráciu lúhovacieho média. Ako lúhovacie médium pre konvertorový kal sa zvolil roztok kyseliny sírovej v rozmedzí koncentrácií do 1M. Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že množstvo vylúhovaného zinku bolo najvyššie, 70%, pri použití 1M koncentrácie kyseliny sírovej s dobou lúhovania do 15 minút a pri teplote 80 °C. Najväčším prínosom tejto práce je skutočnosť, že zvolením vhodných podmienok lúhovania je možné vylúhovať zinok do roztoku, pričom nevýhodou ostáva skutočnosť, že do roztoku prechádza rovnako aj železo. Na druhej strane vhodnou úpravou pH je možné odstrániť železo z roztoku. Optimálne podmienky pre jednoduché získanie zinku z konvertorového kalu za daných podmienok je použitie 1 M kyseliny sírovej pre lúhovanie pri teplote 80 °C a dobe lúhovania minimálne 15 minút. Samozrejme tieto podmienky platia len pre daný konvertorový kal, nakoľko chemické a mineralogické zloženie každého oceliarskeho úletu je individuálne a preto je potrebné pred možným spracovaním vykonať kontrolné testy lúhovania.

Podakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

Literatúra

1. LEGEMZA, J.: Theoretical, technological and ecological aspects utilization of steelmaking dust, PhD. Thesis, TU Košice, 1998.
2. MEURER, U., BUNTENBACH, S.: Recycling processes for residues of the steel industry – treatment of stainless steel production residues and alloy recycling. Copper and Nickel, Zinc and Lead, Environment, Vol. 1, Proceedings of European Metallurgical Conference EMC, pp. 239-258, 2001.