

## ALKALINE LEACHING STEELMAKING DUST

### ALKALICKÉ LÚHOVANIE ÚLETOV Z VÝROBY OCELE

Ivana Kobialková<sup>1)\*</sup>, Tomáš Havlík<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – Ferrous Metals and Waste Treatment, Košice, Slovakia

\*Corresponding author: e – mail: ivana.kobialkova@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 2402, Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non – Ferrous Metals and Waste Treatment, Letná 9, 042 00 Košice, Slovakia

#### Abstract

In the steel production, there is a wide range of wastes containing heavy non-ferrous metals. Therefore, this paper focuses on hydrometallurgical processing of steelmaking dust generated in electric arc furnace (EAF). Experimental part included leaching of EAF dust sample in two leaching media, sulphuric acid and hydrochloric acid at concentrations 0.1, 0.5, 1M. Concentration of zinc in the solution was monitored by AAS method. The highest extraction of zinc (60 %) was achieved in 6M sodium hydroxide at 95 °C. During leaching in sodium hydroxide the iron did not pass into the solution. All experiments were performed at a ratio L:S = 20.

**Keywords:** waste, recycling, electric arc furnace, hydrometallurgy, leaching, dust, zinc

#### Abstrakt

Pri výrobe ocele v elektrickej oblúkovej peci vzniká celý rad odpadov, ktoré obsahujú ťažké neželezné kovy. Z toho dôvodu je predložená práca venovaná problematike spracovania oceliarskych úletoz z výroby ocele v elektrickej oblúkovej peci hydrometalurgickými procesmi. V experimentálnej časti sa lúhoval oceliarský úlet v roztokoch hydroxidu sodného o koncentráciách 1; 3 a 6M. Analyzovaním vzorky pomocou AAS analýzy sa sledovala výtlačnosť zinku do roztoku. Najvyššia výtlačnosť zinku (60 %) sa dosiahla pri lúhovaní úletu v 6M roztoku hydroxidu sodného pri teplote 95 °C. Výhodou lúhovania v NaOH je, že do roztoku neprechádza železo, pretože toto sa v procese lúhovania v NaOH správa inertne a ostáva v tuhom zvyšku. Všetky experimenty sa uskutočňovali pri pomere kvapalnej ku pevnej fáze K:P = 20.

**Kľúčové slová:** odpad, recyklácia, elektrická oblúková pec, hydrometalurgia, lúhovanie, úlet, zinok

#### 1 Úvod

Pri výrobe ocele vzniká veľké množstvo tuhých odpadov (úlety, troska, kaly), kvapalných odpadov (odpadové vody,) alebo odpadov plyného skupenstva [1]. Najväčšími producentmi ocele v Slovenskej republike, ktorí vyrábajú oceľ v elektrickej oblúkovej peci sú Železiarne Podbrezová a. s. a Slovakia Steel Mills. Jedným z odpadov v procese tavenia sú úlety s obsahom ťažkých neželezných kovov ako zinok, olovo a kadmium. Podľa vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z. z. a európskej smernice 91/689/EHS, sa úlety s obsahom ťažkých neželezných kovov (Zn, Pb, Cd a iné) radia medzi nebezpečný odpad [2, 3]. Ustanovenia tejto smernice sú nevyhnutné na zabezpečenie vysokej ochrany životného prostredia [4].

Producenti ocele musia hľadať vhodné riešenie na prevod úletu, ktorý sa radí medzi nebezpečný odpad, na odpad ostatný. Je to dôležité hlavne z ekologického, ale aj z ekonomického hľadiska, pretože skládkovanie ostatných odpadov je o 70 % lacnejšie ako skládkovanie nebezpečných odpadov [5]. Kvôli vyššie uvedeným dôvodom ako aj cene zinku je nutné hľadať nové spôsoby spracovania týchto odpadov, hlavne za účelom získania zinku. Úlety z výroby ocele s vysokým obsahom zinku je možné spracovať:

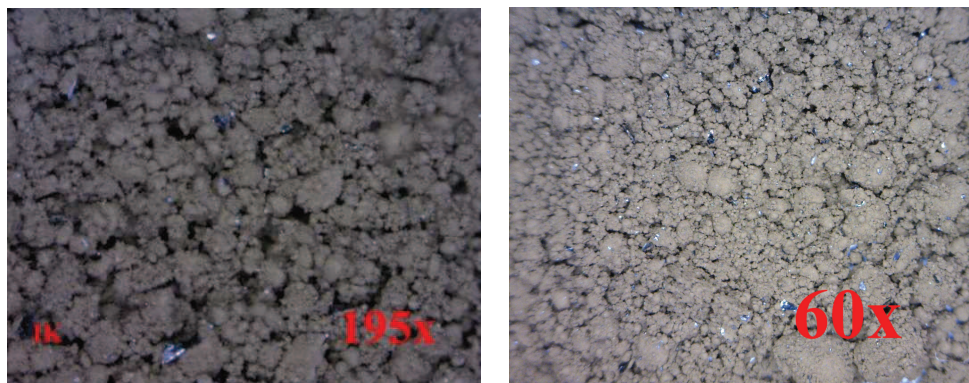
- pyrometalurgicky: Waelz proces [6], proces Lurgi [1], Primus proces [7],
- hydrometalurgicky: proces EZINEX [8], Modifikovaný ZINCEX [9], Cebedau proces [1], Terra Gaia [8].

## 2 Experimentálna časť

### 2.1 Materiál a metódy

Pre experimenty lúhovania sa použili úlety dodané zo spoločnosti Železiarne Podbrezová, a. s. Úlety, ako vstupný materiál pre experimenty lúhovania, si nevyžadovali predošlú mechanickú predúpravu, keďže sa jedná o jemnozrnný materiál. Z tohto dôvodu je materiál vhodný na ďalšie hydrometalurgické spracovanie, aj bez predchádzajúcej predúpravy.

Jeden z hlavných problémov pri spracovaní úletu z elektrickej oblúkovej pece je jeho heterogenita, ako po chemickej tak aj po mineralogickej stránke. Z tohto dôvodu je veľmi dôležité pred samotným spracovaním určiť presné chemické a mineralogické zloženie úletu. Za účelom určiť čiastočnú morfológiu EOP úletu bola vzorka podrobená pozorovaniu pod digitálnym mikroskopom Dino – Lite Pro AM413T (Obr. 1). Zväčšenie použité počas pozorovania bolo 60x a 195x.



Obr. 1 Vstupný materiál použitý pre experimenty lúhovania (zväčšenie 195x a 60x)

#### 2.1.1 Chemická analýza

Vzorka bola analyzovaná metódou AAS (atómová absorpčná spektrometria) pomocou atómového absorpčného spektrofotometra Varian Spectrophotometer AA20+. Výsledky analýzy sú uvedené v Tab. 3. Zvyšok, ktorý nebol predmetom analýzy tvorili hlavne iné kovy, ktoré boli vo vzorke zastúpené len v minimálnom množstve, a to napr. Cr, Ni, Mn, Si a iné.

Tab. 1 Obsah jednotlivých analyzovaných prvkov vo vzorke

| EOP | Zn    | Pb   | Cd   | Fe    | Ca   |
|-----|-------|------|------|-------|------|
| [%] | 18.75 | 1.51 | 0.09 | 30.33 | 4.02 |

Z výsledkov analýzy je zrejмый vysoký obsah zinku a železa, čo znamená, že zinok a železo sú základnými kovmi, ktoré sú obsiahnuté v EOP úlete.

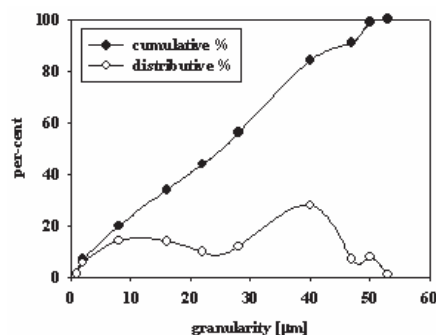
### 2.1.2 Granulometrická analýza

Hustota vzorky bola zmeraná štandardnou pyknometrickou metódou. Ako médium sa použila destilovaná voda. Určená hustota úletu je  $4.168 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Veľkosť a distribúcia častíc sa merala pomocou zariadenia Scanning – foto – sedimentograf, Fritsch – GmbH, Analysette. Výsledky sú zachytené v Tab. 2 a kumulatívna a distributívna krivka rozsevu na Obr. 2. Z výsledkov vyplýva, že vzorka je reprezentovaná najmä dvoma frakciami, ktoré sú zastúpené menšími časticami ( $-22 + 2 \mu\text{m}$ ) a väčšími časticami ( $-47 + 28 \mu\text{m}$ ).

Tab. 2 Distribúcia veľkosť častíc vo vzorke

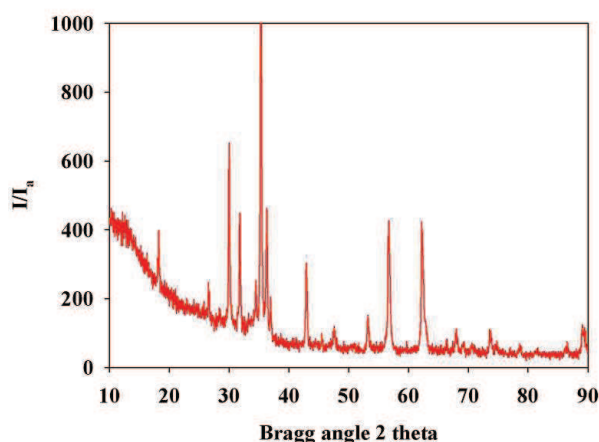
| Veľkosť            | EOP úlet [%] |
|--------------------|--------------|
| < 1 $\mu\text{m}$  | 1.3          |
| < 2 $\mu\text{m}$  | 7            |
| < 8 $\mu\text{m}$  | 20           |
| < 16 $\mu\text{m}$ | 34           |
| < 22 $\mu\text{m}$ | 44           |
| < 28 $\mu\text{m}$ | 56           |
| < 40 $\mu\text{m}$ | 84           |
| < 47 $\mu\text{m}$ | 91           |
| < 50 $\mu\text{m}$ | 99           |
| < 53 $\mu\text{m}$ | 100          |
| < 65 $\mu\text{m}$ | –            |
| < 75 $\mu\text{m}$ | –            |
| Q (10)             | 23           |
| Q (40)             | 84           |
| Q (63)             | 100          |



Obr. 2 Kumulatívna a distributívna krivka rozsevu

### 2.1.3 Mineralogická analýza

Mineralogická analýza bola realizovaná na röntgenovom difraktometri Philips X – pert PRO MPD. RTG difrakčný záznam vzorky úletu je zobrazený na Obr. 3. Fázy prítomné vo vzorke s vysokou pravdepodobnosťou sú uvedené v Tab. 3. Z výsledkov mineralogickej analýzy je zrejmé, že základné kovy (Zn, Fe) sú vo vzorke prítomné vo forme franklinitu  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  a zinkitu  $\text{ZnO}$ , magnetitu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atď.



Obr. 2 RTG difrakčný záznam vzorky EOP úletu

Tab. 3 Identifikované fázy v EOP úlete

| Zložka              | Vzorec                           | Minerál          | Štatistická pravdepodobnosť |
|---------------------|----------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Zinc Iron Oxide     | ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Franklinite, Syn | 0.6832                      |
| Zinc Oxide          | ZnO                              | Zincite, Syn     | 0.3738                      |
| Iron Oxide          | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | Magnetite        | 0.1948                      |
| Sodium Chloride     | NaCl                             | Halite, Syn      | 0.2698                      |
| Iron Chromium Oxide | FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Chromite, Syn    | –                           |

Mineralogickou analýzou bolo dokázané, že zinok sa vyskytuje v úlete v oxidickej forme, a to vo forme zinkitu (ZnO) alebo vo forme feritickej ako franklinit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Ak je zinok v úlete prítomný vo forme zinkitu ZnO je dobre lúhovateľný ako v kyslých, tak aj v zásaditých vodných roztokoch, avšak ak je prítomný vo forme franklinitu, jeho lúhovanie je obtiažne.

#### 2.1.4 Lúhovanie

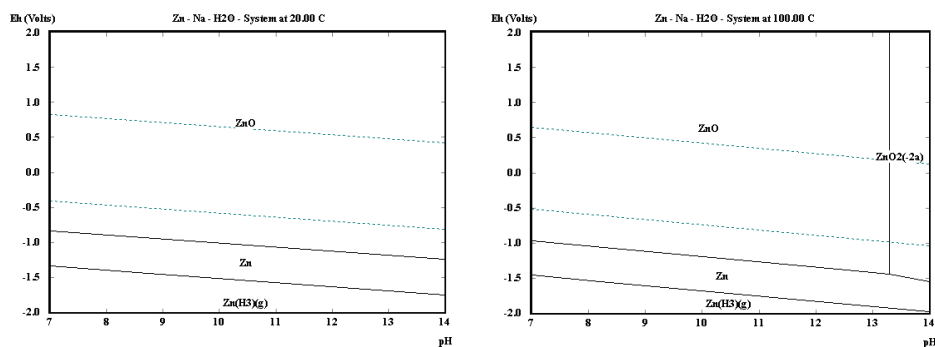
Lúhovanie sa uskutočňovalo v sklenenom reaktore o objeme 800 ml, ktorý bol umiestnený do vodného kúpeľa v termostate, čo umožňovalo udržiavať nastavenú tepotu pri lúhovaní. Skleneným miešadlom s presne nastaveným otáčkami 300 ot./min. sa premiešaval rmut. Úlet sa lúhoval vo vodných roztokoch hydroxidu sodného o koncentráciách 1;3 a 6 M. Experimentálne práce sa uskutočňovali pri teplote 20 °C, 60 °C a 95 °C. Hmotnosť navážky činila 25 g a objem vodného roztoku lúhovacieho činidla bol 500 ml, čo v tomto prípade znamená pomer kvapalnej ku pevnej fáze K:P rovný 20. Odoberané vzorky v časových intervaloch 1, 5, 10, 15, 30 a 60 minút sa analyzovali pomocou AAS analýzy. Objem odoberaných vzoriek bol 10 ml. Lúhovanie sa uskutočňovalo po dobu 60 minút. Analyzovaním vzorky pomocou AAS sa stanovil obsah zinku.

### 3 Výsledky a diskusia

Samotný proces lúhovania prebieha v heterogénnej sústave tuhá fáza (s) – kvapalina (l), prípadne plynná zložka (g) [10]. V procese lúhovania oceliarskeho úletu z elektrickej oblúkovej pece v hydroxide sodnom je možný priebeh týchto reakcií [11]:

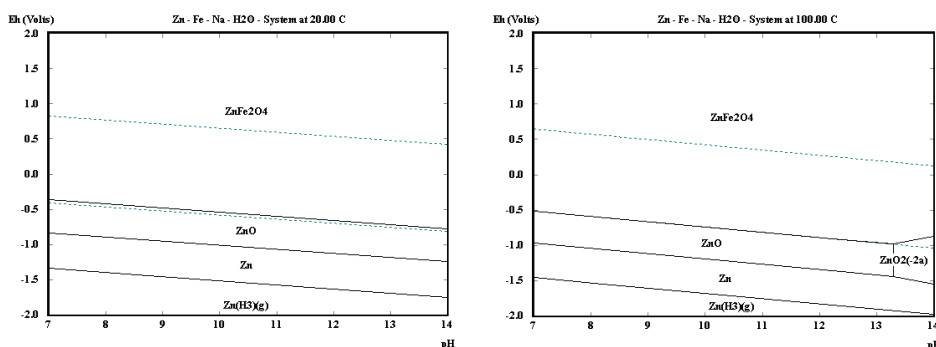


Na Obr. 4 sú zobrazené E-pH diagramy systému Zn-Na-H<sub>2</sub>O pri teplotách 20 °C a 100 °C. Diagram pri 20°C zobrazuje stabilitu Zn vo forme ZnO v rozmedzí hodnôt pH = 7 – 14. Zvyšovaním teploty je pri silne zásaditom prostredí pH možný vznik oblasti iónov ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.



Obr. 4 E – pH diagramy systému Zn – Na – H<sub>2</sub>O pri teplotách 20 °C a 100 °C

Na Obr. 5 sú zobrazené E – pH diagramy systému Zn – Fe – Na – H<sub>2</sub>O pri teplotách 20 °C a 100 °C. Diagram pri 20°C zobrazuje stabilitu Zn vo forme ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v rozmedzí pH od 7 do 14. Zvyšovaním teploty sa táto oblasť nemení. Pri vyšších teplotách a potenciáloch nižších ako 0.5 V je taktiež možný vznik oblasti iónov ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

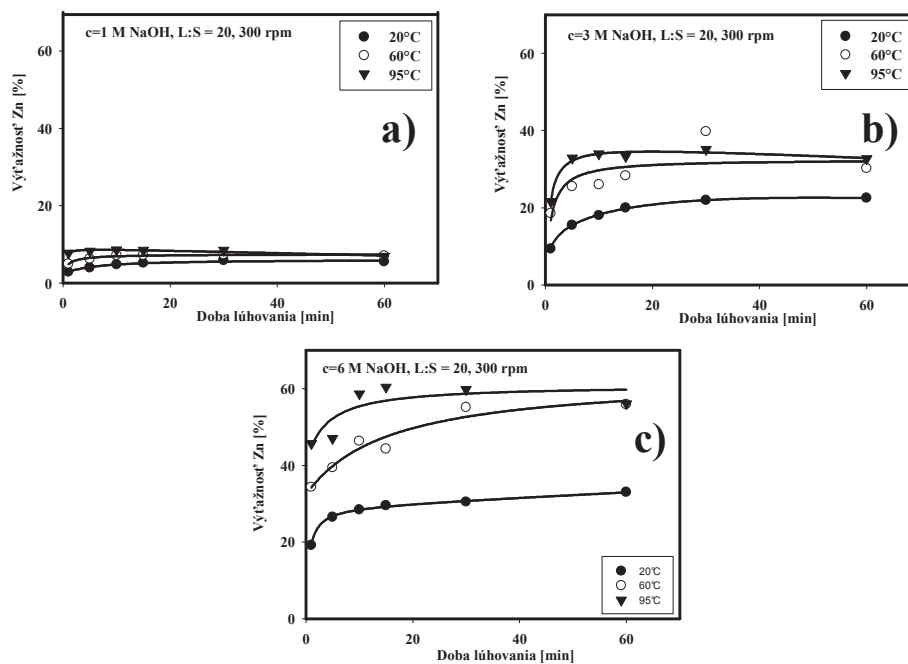


Obr. 5 E – pH diagramy systému Zn – Fe – Na – H<sub>2</sub>O pri teplotách 20 °C a 100 °C

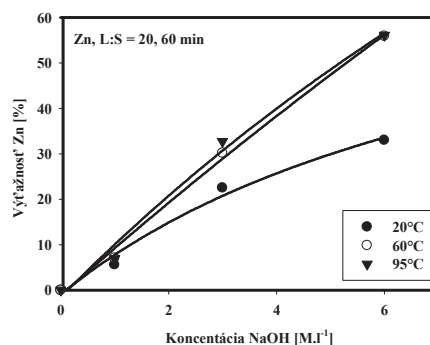
Z uvedených E – pH diagramov vyplýva, že zinok je v zásaditom prostredí stabilný vo všetkých fázach. Až pri vyššej teplote a veľmi zásaditom pH (okolo 14) je možný prevod zinku do roztoku vo forme ZnO<sub>2</sub><sup>2-</sup> iónov. Z diagramov je zrejmé, že fáza franklinit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ktorá je v EOP úlete prítomná s vysokou pravdepodobnosťou, sa v procese lúhovania správa inertne.

### 3.1 Správanie sa zinku v procese lúhovania

Obr. 6 zobrazuje kinetické krivky výtlačnosti zinku v závislosti od teploty pri koncentráciách 1, 3 a 6M roztokoch hydroxidu sodného. Z grafov možno pozorovať, že lúhovanie zinku je veľmi rýchly proces, pretože maximum zinku prejde do roztoku už v prvých minútach lúhovania. Z grafov taktiež možno pozorovať, že pri nižšej koncentrácii (1M) teplota nemá vplyv na prevod zinku do roztoku. Pri vyšších koncentráciách má teplota výrazný vplyv na prevod zinku do roztoku. V tomto prípade spolu súvisí vplyv teploty a vplyv koncentrácie, keďže so zvyšovaním koncentrácie a zároveň aj zvyšovaním teploty sa zvyšuje aj výtlačnosť zinku. Veľkou výhodou pri lúhovaní v NaOH je, že železo je v procese tohto lúhovania inertné a ostáva v tuhom zvyšku.



Obr. 6 Kinetické krivky výtlačnosti zinku v závislosti od teploty pri koncentráciách 1; 3 a 6M NaOH



Obr. 7 Krivky výtlačnosti zinku v hydroxide sodnom v závislosti od teploty po 60 minútach lúhovania

Výhodou lúhovania v NaOH je, že do roztoku neprechádza železo, pretože toto sa v procese lúhovania správa inertne a ostáva v tuhom zvyšku. Táto informácia vysvetľuje aj množstvo vylúhovaného zinku (60 %) v procese lúhovania.

#### 4 Záver

Cieľom práce bolo overenie lúhovateľnosti EOP úletu v zásaditom prostredí a previesť zinok do roztoku tak, aby železo ostalo v tuhom zvyšku. Úlety z výroby ocele, ako vstupný materiál do experimentov lúhovania je jemnozrnný materiál. Z toho dôvodu si nevyžadoval si predošlú mechanickú predúpravu. Aj bez tejto mechanickej predúpravy je materiál vhodný na hydrometalurgické spracovanie. Zo získaných výsledkov vyplýva, že prevod zinku do roztoku je spravidla rýchly proces. Už v prvých minútach lúhovania prejde do roztoku prakticky všetok

zinok, ktorý za daných podmienok do roztoku môže prejsť. Zinok je v úlete prevažne prítomný vo forme franklinitu ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) a zinkitu ( $\text{ZnO}$ ). Ak je zinok prítomný vo forme franklinitu jeho lúhovania v hydroxide sodnom je nemožné z dôvodu, že zinok vo forme  $\text{ZnO}$  je uzavretý v matrici železa ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), ktoré v procese zásaditého lúhovania neprechádza do roztoku. Ako vyplýva z výsledkov lúhovaním v hydroxide sodnom sa dosiahla najvyššia výťažnosť (okolo 60 %) zinku v 6M roztoku NaOH pri teplote 95 °C po 15 minúte lúhovania. Zvýšenie výťažnosti by bolo možné dosiahnuť intenzifikačnými metódami lúhovania, napr. lúhovaním pomocou mikrovlnného žiarenia.

#### PodĎakovanie

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017.

#### 5 Použitá literatúra

- [1] Z. Sedláková, T. Havlík: Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, 2, p. 209 – 218.
- [2] Vyhláška č. 284/2001 MŽP SR ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov.
- [3] Smernica 91/689/EHS [online]. Dostupné na: <[http://ec.europa.eu/environment/waste/hazardous/hazardous\\_consult.htm](http://ec.europa.eu/environment/waste/hazardous/hazardous_consult.htm)>.
- [4] Zaradenie odpadov. [online]. Dostupné na: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2000D0532:20020101:EN:PDF>>.
- [5] Zbierka zákonov č. 515/2008 zo 4. novembra 2008 ktorou sa menia a dopĺňajú zákony v oblasti starostlivosti o životné prostredie so zavedením meny euro v Slovenskej republike.
- [6] The Waelz Kiln. [online]. Dostupné na: <<http://www.valo-res.com/pdf/WaelzKilnDescription-EN.pdf>>.
- [7] Recycling of Residues and Wastes from Ironmaking, Steelmaking and Non – Ferrous Metallurgy, Primus, [online]. Dostupné na: <<http://www.paulwurth.com>>.
- [8] J. E. Durtizac et al: Acta Metallurgica Slovaca, No 1, 1998, p. 5 – 28.
- [9] G. Díaz: Modified Zincexprocess: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment, júl 2003.
- [10] T. Havlík: Hydrometalurgia: Podstata a princípy, TU Košice, 2005, p. 480, ISBN 80-8073-337-6.
- [11] D. K. Xia, C. A. Pickles: Minerals Engineering, Vol. 13, No. 1, 2000, p. 79 – 94.