

ODBORNÝ ČASOPIS PRE PODNIKATEĽOV, ORGANIZÁCIE, OBCE, ŠTÁTNU SPRÁVU A OBČANOV

1. MINIMALIZÁCIA, ZHODNOCOVANIE A ZNEŠKODŇOVANIE

- **LANDFILL MINING“ AKO ALTERNATÍVA SANÁCIE A ZÍSKAVANIA SUROVÍN ZO SKLÁDOK ODPADOV**
Jana Černická, Andrea Miškufová
- **MOBILNÉ TELEFÓNY – JEDNODUCHÁ CESTA K OPÄTOVNÉMU POUŽITIU** *Ing. Juraj Špes*
- **VPLYV MIERY ZNEČISTENIA SEPAROVANE ZBIERANÝCH ZLOŽIEK NA EFEKTIVITU SEPAROVANÉHO ZBERU**
RNDr. Simona Vandáková
- **MATERIÁLOVÉ ZHODNOTENIE ODPADOVÝCH OLEJOV PREVAŽUJE NAD ENERGETICKÝM** *Ing. Štefan Kuča*
- **ANALÝZA STARÝCH ENVIRONMENTÁLNYCH ZÁŤAŽÍ S KOVONOSNÝM POTENCIÁLOM V SPIŠSKOM REGIÓNE NA SLOVENSKU**
Laubertová, M., Gerhartová, K.
- **ŽILINA ZABEZPEČILA BEZPLATNÝ ZBER ELEKTROODPADU** *Kolektív*
- **BUDÚ DO KONCA ROKU 2015 VŠETKY OBCE NAD 2000 OBYVATEĽOV ODKANALIZOVANÉ?!** *Kolektív*

2. PREDPISY, DOKUMENTY, KOMENTÁRE

- **POSLANCI OPÄTOVNE SCHVÁLILI NOVELU ZÁKONA O ODPADOCH, KTORÚ PREZIDENT VRÁTIL DO PARLAMENTU**
Kolektív
- **VLÁDA SCHVÁLILA NOVELY ZÁKONOV UPRAVUJÚCICH NEBEZPEČNÉ LÁTKY V ELEKTROZARIADENIACH A PRI PRIEMYSELNÝCH HAVÁRIACH A PRIPRAVUJE NOVELU VODNÉHO ZÁKONA** *Kolektív*
- **„OBEZLIČKY“ OBVODNÉHO ÚRADU ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA V BRATISLAVE (APLIKÁCIA TRASHOUT)**
Mgr. Rudolf Pado
- **ZLEPŠENIE ČISTENIA ODPADOVÝCH VÔD V EÚ** *Kolektív*
- **VRCHNÝ STER VZNIKAJÚCI V PROCESE MOKRÉHO KUSOVÉHO ŽIAROVÉHO ZINKOVANIA**
Jana Pirošková, Jarmila Trpčevská, Blanka Holíková
- **PROBLÉM NEROVNOVÁHY MEDZI LIMITMI ZBERU A SPRACOVANIA ELEKTROODPADU A MNOŽSTVOM VÝROBKOV NA TRHU**
Ing. Štefan Kuča
- **ODPADY A CUDZORODÉ LÁTKY V KONTEXTE POĽNOHOSPODÁRSTVA**
Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., Prof. Ing. Mária Angelovičová, PhD
- **HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ÚLETOV Z ELEKTRICKEJ OBLÚKOVEJ PECE V HYDROXIDE SODNOM**
Ivana Kobialková, Tomáš Havlík
- **KRÍZA PRIBRZDILA POČTY VYZBIERANÝCH OPOTREBOVANÝCH VOZIDIEL** *Ing. Štefan Kuča*
- **POKUTY ZA PORUŠOVANIE PREDPISOV V OBLASTI ODPADOVÉHO HOSPODÁRSTVA A ZA ZNEČIŠŤOVANIE OVZDUŠIA**
Kolektív

3. SPEKTRUM

- **KALENDÁRIUM PRE ODPADY ZO ZÁHRAD, SADOV A VINOHRADOV - SEPTEMBER 2013 (36. AŽ 40. TÝŽDEŇ)**
Ing. et Ing. Marián Sudzina, PhD., Ing. Katarína Rovná, PhD.
- **ZALOŽENIE LABORATÓRIA SPRACOVANIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOV** *Ing. Zita Takáčová*
- **PRIEHRADA NA DUNAJI JE PRE PRÍRODU ROVNAKOU HROZBOU AKO ROPOVOD** *Kolektív*
- **KAUZA MOCHOVCE** *Kolektív*
- **VÝVOJ V KAUZE JAHODNÁ** *Kolektív*
- **VÝVOJ V KAUZE ŤAŽBA ZLATA V KREMNICI** *Kolektív*
- **PASÍVNY DOM ŠETRÍ PENIAZE V HORÚČAVÁCH AJ V MRAZOCH** *Bc. Katarína Arvayová*
- **POŽIAR V AREÁLI PKO PRAVDEPODOBNE SPÔSOBILO VZNietenIE ODPADU** *Kolektív*
- **NA PROJEKTE „BIOKATALÝZA NOVEJ GENERÁCIE“ SA PODIELA AJ STU** *Kolektív*
- **PODVÝŽIVENÝ ENVIROZPOČET** *Kolektív*
- **ZNEČISTENIE NÁDRŽE RUŽÍN KOMUNÁLNYM ODPADOM** *Kolektív*
- **STARNUTIE EURÓPSKÝCH LEŠOV MÔŽE MAŤ VÁŽNE EKONOMICKÉ A EKOLOGICKÉ DÔSLEDKY**
Kolektív



epos

ISSN 1335-7808



67

Ivana Kobialková, Tomáš Havlík*

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE ÚLETOV Z ELEKTRICKEJ OBLÚKOVEJ PECE V HYDROXIDE SODNOM

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 úletov z výroby ocele v elektrickej oblúkovej peci hydrometalurgickými procesmi. V experimentálnej časti sa lúhoval oceliarsky úlet v roztokoch hydroxidu sodného o koncentráciách 1; 3 a 6M. Analyzovaním vzorky pomocou AAS analýzy sa sledovala výťažnosť zinku do roztoku. Najvyššia výťažnosť 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 oblúčková 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:

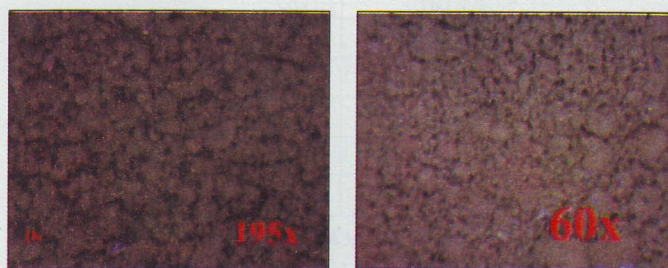
- *pyrometalurgicky: Waelz proces [6], proces Lurgi [1], Primus proces [7],*
- *hydrometalurgicky: proces EZINEX [8], Modifikovaný ZINCEX [9], Cebedau proces [1], Terra Gaia [8].*

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 tak po chemickej, ako 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. 1. 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.

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

Tab. 1: Obsah jednotlivých analyzovaných prvkov vo vzorke

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

* Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Letná 9, 042 00 Košice
e – mail: ivana.kobialkova@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 2402, Fax: +421 55 602 8016

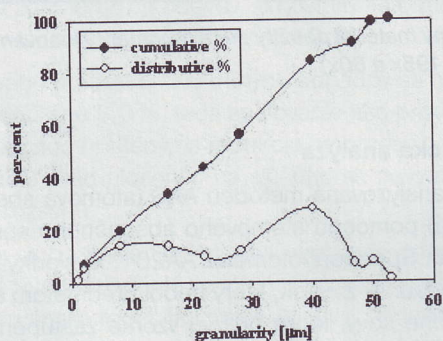
2.1.2 Granulometrická analýza

Hustota vzorky bola zmeraná štandardnou pyknometrickou metódou. Ako médium sa použila destilovaná voda. Určená hustota úletu je 4.168 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 ($-47+28 \mu\text{m}$).

Veľkosť	EOP úlet [%]
< 1 μm	1.3
< 2 μm	7
< 8 μm	20
< 16 μm	34
< 22 μm	44
< 28 μm	56
< 40 μm	84
< 47 μm	91
< 50 μm	99
< 53 μm	100
< 65 μm	–
< 75 μm	–
Q (10)	23
Q (40)	84
Q (63)	100

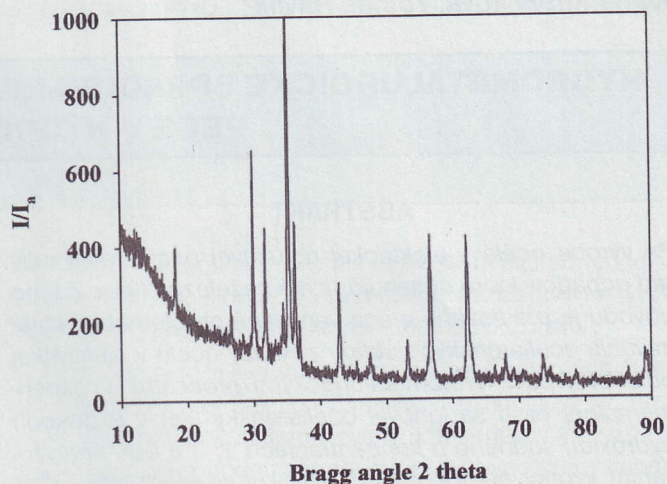
Tab. 2: Distribúcia veľkosť častíc vo vzorke



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 ZnFe_2O_4 a zinkitu ZnO , magnetitu Fe_3O_4 , atď.



Obr. 3: RTG difrakčný záznam vzorky EOP úletu

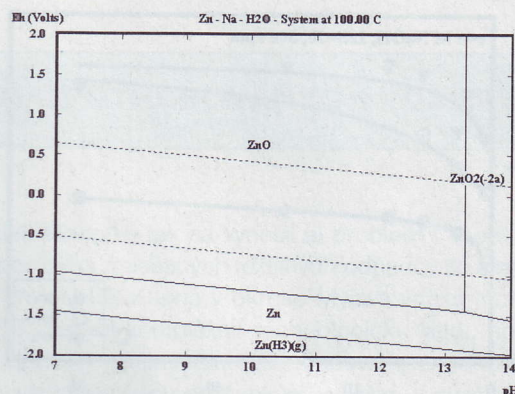
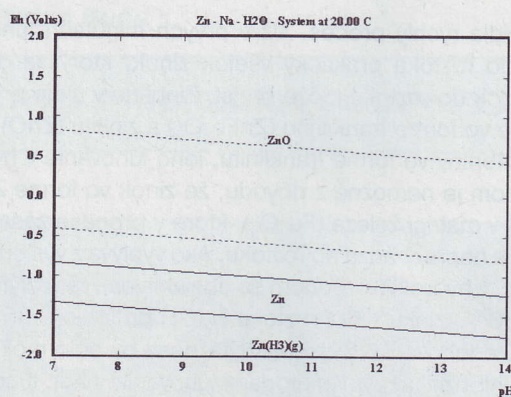
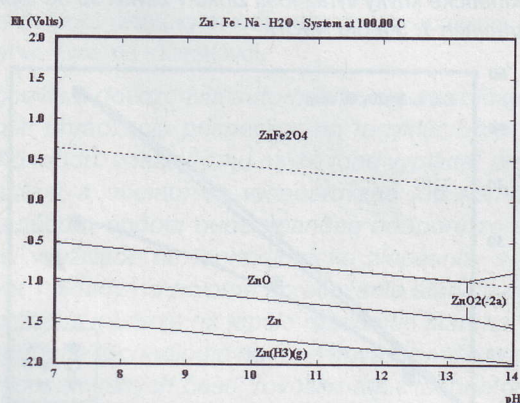
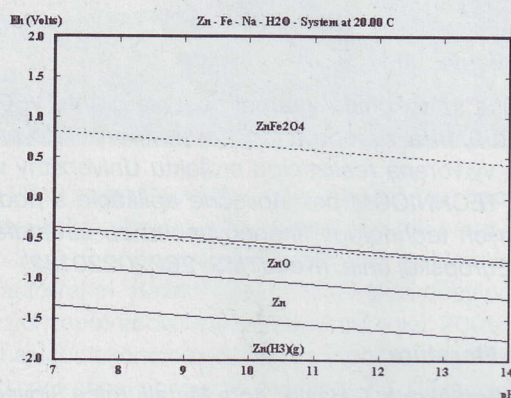
Zložka	Vzorec	Minerál	Štatistická pravdepodobnosť
Zinc Iron Oxide	ZnFe_2O_4	Franklinite, Syn	0.6832
Zinc Oxide	ZnO	Zincite, Syn	0.3738
Iron Oxide	Fe_3O_4	Magnetite	0.1948
Sodium Chloride	NaCl	Halite, Syn	0.2698
Iron Chromium Oxide	FeCr_2O_4	Chromite, Syn	–

Tab. 3 Identifikované fázy v EOP úlete

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_2O_4). Ak je zinok v úlete prítomný vo forme zinkitu ZnO je dobre lúhovateľný, tak v kyslých, ako aj v zásaditých vodných roztokoch, avšak ak je prítomný vo forme franklinitu, jeho lúhovanie je obtiažnejšie.

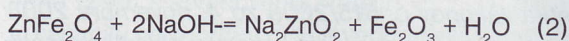
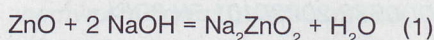
2.1.4. Lúhovanie

Lúhovanie sa uskutočňovalo v sklenenom reaktore o objeme 800 ml, ktorý bol umiestnený do vodného kúpeľa v termostate, čo umožňovalo udržiavať nastavenú teplotu 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.


Obr. 4: E-pH diagramy systému Zn - Na - H₂O pri teplotách 20 °C a 100 °C

Obr. 5 E - pH diagramy systému Zn - Fe - Na - H₂O pri teplotách 20 °C a 100 °C

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

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

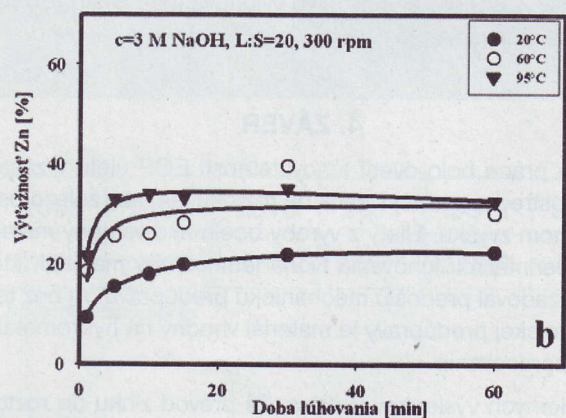
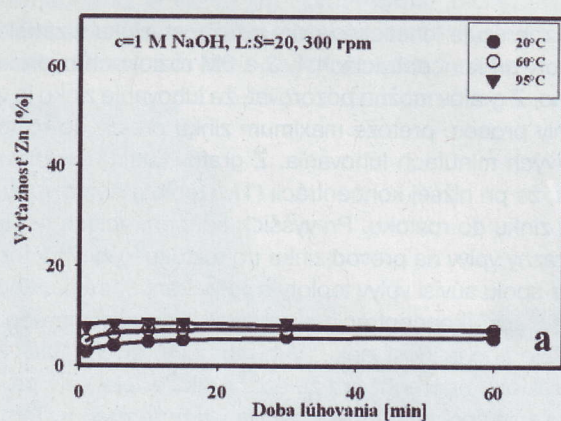


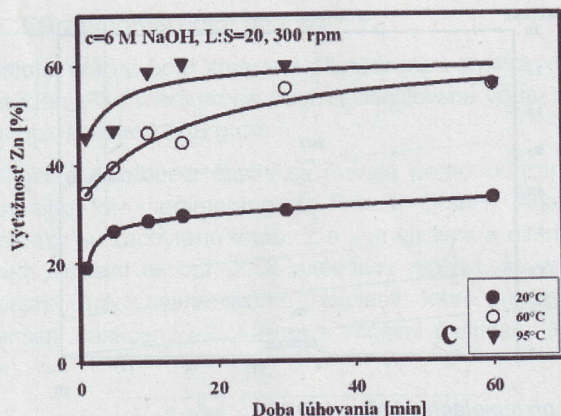
Na obr. 4 sú zobrazené E-pH diagramy systému Zn-Na-H₂O pri teplotách 20 °C a 100 °C. Diagram pri 20 °C zobrazuje stabilitu Zn vo forme ZnO v rozmedzí hodnôt pH = 7 až 14. Zvyšovaním teploty je pri silne zásaditom prostredí pH možný vznik oblasti iónov ZnO₂²⁻.

Na obr. 5 sú zobrazené E-pH diagramy systému Zn-Fe-Na-H₂O pri teplotách 20 °C a 100 °C. Diagram pri 20 °C zobrazuje stabilitu Zn vo forme ZnFe₂O₄ v rozmedzí pH od 7 do 14. Zvyšovaním teploty sa táto oblasť nemení. Pri vyšších teplotách a potenciáloch nižšom ako 0.5 V je taktiež možný vznik oblasti iónov ZnO₂²⁻.

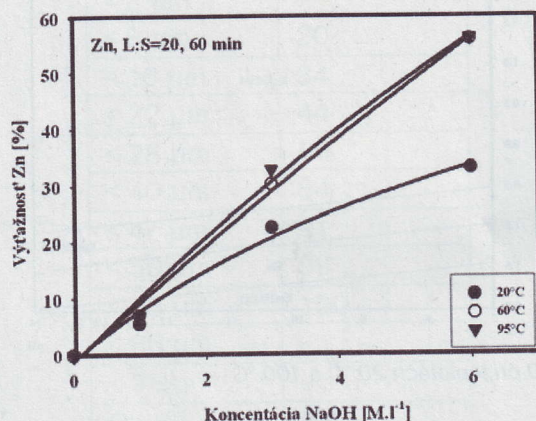
Z uvedených E - pH diagramov vyplýva, že zinok je v zásaditom prostredí stabilný vo všetkých fázach. Až pri vyššej teplote a veľmi zásaditom pH (okolo 14) je možný prevod zinku do roztoku vo forme ZnO₂²⁻ iónov. Z diagramov je zrejmé, že fáza franklinit (ZnFe₂O₄), ktorá je v EOP úlete prítomná s vysokou pravdepodobnosťou, sa v procese lúhovania správa inertne.

3.1 SPRÁVANIE SA ZINKU V PROCESSE LÚHOVANIA





Obr. 6: Kinetické krivky výťažnosti zinku v závislosti od teploty pri koncentraciách 1; 3 a 6M NaOH



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

Obr. 6 zobrazuje kinetické krivky výťažnosti zinku v závislosti od teploty pri koncentraciách 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 koncentraciách má teplota výrazný vplyv na prevod zinku do roztoku. (obr. 7) V tomto prípade spolu súvisí vplyv teploty a vplyv koncentrácie, keďže so zvyšovaním koncentrácie a zároveň aj zvyšovaním teploty sa zvyšuje aj výťažnosť zinku. 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 overiť 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 tvoria jemnozrnný materiál, ktorý si nevyžaduje 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 prítomný prevažne vo forme franklinitu (ZnFe_2O_4) a zinkitu (ZnO). Ak je zinok prítomný vo forme franklinitu, jeho lúhovanie v hydroxide sodnom je nemožné z dôvodu, že zinok vo forme ZnO je uzavretý v matici železa (Fe_2O_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 minútach 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. Táto publikácia bola vytvorená realizáciou projektu Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií financovaného zo štrukturálnych fondov Európskej únie. (Kód ITMS: 26220220182)

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>.
- [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/WaelzKiln Description-EN.pdf](http://www.valo-res.com/pdf/WaelzKiln%20Description-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.

Zdroj: Medzinárodná vedecká konferencia „Odpady – druhotné suroviny“ konaná 4. až 7.6. 2013 v Liptovskom Jáne