



3. odborný seminár
"Materiálová recyklácia priemyselných odpadov"

ZBORNÍK
príspevkov z odborného seminára

20. – 21. marca 2018
Hotel Stupka, Tále, Horná Lehota
Slovenská republika



AGENTÚRA
NA PODPORU
VÝSKUMU A VÝVOJA

© Copyright 2018

Editori:	Martina Laubertová, Mária Heželová
Recezeni:	prof. Ing. Tomáš Havlik, DrSc. doc. Dr. Ing. Milan Škrobán, CSc.
Rok:	2018
Počet strán:	118
Vydavateľ:	Technická univerzita v Košiciach
Vytlačené:	Edičné stredisko FBERG TUKE
Vydanie:	prvé
Náklad:	50 ks
ISBN:	978-80-553-2951-2

POTENCIÁL METALURGICKÝCH TROSIEK AKO SUROVINY PRE ZISK KOVŮ

METALLURGICAL SLAGS - THE RAW MATERIAL FOR METALS RECOVERY

Andrea Miškufová, Tomáš Havlik, Dagmar Remeteiová, Ondrej Kopča,
Patrik Kuruc*

*Technical University of Košice, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling,
Institute of Recycling Technologies, Letná 9, 042 00, Košice, Slovensko*

**Corresponding author, e-mail: andrea.miskufova@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 2400*

Abstrakt

Cieľom príspevku je prezentovať a charakterizovať tri rôzne druhy trosiek z výroby ocele a ferochrómu z pohľadu ich kovonosného potenciálu. Táto práca je súčasťou medzinárodného projektu Horizon 2020 v rámci Výskumného a inovačného programu podporeného prostredníctvom grantu č.730 471 (CHROMIC). Cieľom projektu je vyvinúť nové efektívne procesy spracovania priemyselných odpadov – trosiek s cieľom získať najmä Cr, V a iné hodnotné kovy (Nb a ďalšie). Zároveň je snahou súčasne získať aj inertný materiál vhodný napríklad pre konštrukčné účely. Vzorky troch druhov trosiek (EOP troska – CHR1, FeCr troska – CHR2 a troska z výroby nehrdzavejúcej ocele – CHR3) boli podrobené chemickej (AAS) a fázovej (XRD) analýze a vzájomne sa porovnali. Výsledky analýz poukázali na zhruba podobný obsah Cr (1,6 až 2,5 %), V bol v rozmedzí 0,03 až 0,1 %, pričom najvyšší podiel mala troska z EOP. Trosky mali rozdielne mineralogické zloženie, pričom Cr bol identifikovaný vo forme FeCr_2O_4 , prípadne môže byť s istou pravdepodobnosťou viazaný ako $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ alebo komplexný oxid spinelového typu s Mg, Ca a Al v závislosti od druhu trosky. Vanád a niób sú v troskách viazané v komplexných oxidických štruktúrach a vzhľadom na ich nízky obsah, ich analýza bude predmetom ďalšieho štúdia.

Kľúčové slová: troska, EOP, nehrdzavejúca oceľ, ferochróm, recyklácia, charakteristika

Abstract

The main task of this work is to present and characterize three different slags from steel and ferrochromium production as the source of deficient metals. This work is a part of the project funded by HORIZON 2020 Research and Innovation program under Grant Agreement No.730 471 (CHROMIC). The aim of this project is to develop new processes for effective treatment of various industrial slags in order to recover chromium, vanadium and other valuable metals (niobium, molybdenum). Moreover, the aim is at the same time to obtain the products, suitable for instance as the construction materials. The important slags group represents EAF

slags, slags from stainless steel and FeCr production which are important source of critical and valuable metals (Cr, V, Nb, Mo etc.) and inert material. The studied experimental slag samples (EAF slag from carbon steel production – CHR1; ferrochromium slag – CHR2; stainless steel slag – CHR3) have been evaluated and compared from elemental analysis (atomic absorption spectrometry, AAS) as well as mineralogical composition (X-ray diffraction qualitative phase analysis, XRD) point of view. Results showed, that all three slags contained Cr in the range 1.6 to 2.5 % and V 0.03 – 0.1 %. Mineralogical analysis confirmed divergence in phase composition of those three slags. The main components of CHR1 slag were FeO, magnesioferite and gehlenite. The majority of CHR2 and CHR3 slag represented mainly merwinite and calcium silicates. CaCO_3 (calcite) was present in slag CHR1 and CHR3. Chromium was identified by XRD analysis in slags as FeCr_2O_4 , $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or in the form of complex spinel type oxide with magnesium, calcium and aluminium. Vanadium and niobium are probably incorporated in the complex oxide structures, but taking into account their low content (up to around 0.1 %) in the slags this phenomenon is a challenge for the next study.

Keywords: slag, EAF, ferrochromium, stainless steel, recycling, characterization

1 Úvod

Troska je neoddeliteľnou súčasťou výroby železa a ocele. Troska predstavuje podľa zákona o odpadoch a v závislosti od toho ako sa s ňou nakladá, buď odpad, vedľajší produkt alebo stav konca odpadu [1]. Jednotlivé druhy trosiek sa rozdeľujú najčastejšie podľa druhu agregátu, kde vznikajú. Patrí sem vysokopecná troska z výroby surového železa, oceliarska konvertorová, oceliarska troska z elektrickej oblúkovej pece, troska z výroby legovaných ocelí, troska z výroby ferozliatin a pod. Produkcia ocele vo svete za posledných 10 rokov vzrástla o viac ako 30% [2,3] a to na 1630 miliónov ton. Produkcia v štátoch EÚ má klesajúci trend, zatiaľ čo produkcia v Číne má trend výrazne stúpajúci pri všetkých typoch ocelí. Keďže celosvetová štatistika produkcie oceliarských trosiek nie je k dispozícii, ich množstvo možno iba odhadovať, vychádzajúc z množstva vyprodukovanej ocele. Na 1 tonu ocele sa uvádza produkcia 0,2-0,6 ton oceliarskej trosky. Pomer je udávaný v širokom rozmedzí, pretože do značnej miery závisí od typu vyrábanej ocele a teda zloženia vsádzky, od spôsobu výroby a výrobcu. Z uvedeného vyplýva, že vo svete sa v roku 2016 vyprodukovalo cca 400 mil. ton oceliarskej trosky. Tento objem môže predstavovať hodnotný zdroj neželezných kovov a iných materiálov v závislosti od druhu trosky. Trosky z výroby legovaných ocelí a ferochrómu sa zatiaľ zväčša skládajú a nevyužíva sa dostatočne ich materiálový potenciál. Tieto trosky sa môžu obsahovať vyššie koncentrácie kovov ako napr. Cr, Ni, Mn, Ti, V, Nb a Mo. Vzhľadom k vyšším obsahom Cr a nevyhovujúcim fyzikálnym vlastnostiam, je však troska z výroby legovaných ocelí takmer bez využitia [4,5]. Najväčší význam pre získavanie kovov by mohla mať troska z vysokolegovaných, nehrdzavejúcich alebo ušľachtilých ocelí

a ferochrómu najmä kvôli obsahu spomínaných kovov, z ktorých V, Nb patria do skupiny kritických kovov [6].

2 Teoretická časť

Z celosvetovej produkcie oceliarskej trosky je približne 65 % materiálovo zhodnotené a 35 % je zneškodňované skládkovaním [7]. Oceliarské trosky sú obecné najviac využívané pri výrobe cementu, výstavbe ciest, v stavebníctve, na úpravu skládok, ako hnojivá, resp. pri úprave pôd alebo sa využijú priamo v závode (Fig.1a). Na obr.1b je znázorený príklad nakladania s troskami v Nippon steel and Sumimoto metal v Japonsku, kde vyšší podiel (11 %) využitia trosky má napríklad interná aplikácia priamo v závode.

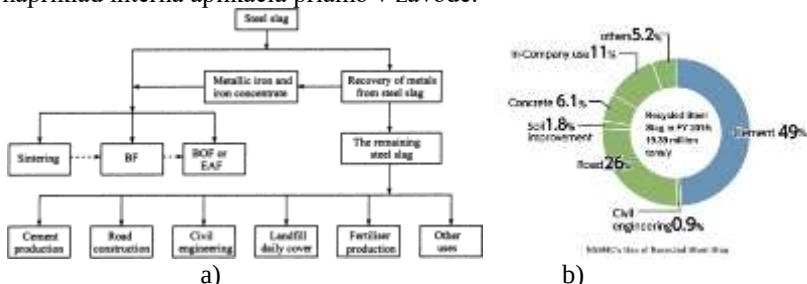


Fig.1: a) Principal application of steel slags and b) Example of slag utilisation by NSSMC [8,9]

Aj napriek tomu, že niektoré druhy trosiek obsahujú zaujímavé množstvá deficitných kovov a predstavujú hodnotný sekundárny zdroj kovov, brzdiacim faktorom ich rozsiahlejšej aplikácie je často práve zvýšený obsah niektorých ťažkých a toxických kovov (Cr, Ni, V). Z hľadiska obsahu významného množstva kovov a materiálov a neustále narastajúcej spotreby primárnych surovín, ktorých množstvo nie je obnoviteľné, je nevyhnutné upriamiť pozornosť na recykláciu a materiálové zhodnocovanie trosiek. Preto sa táto práca bližšie venuje charakteristike a poukazuje na možnosti využitia materiálového a kovového potenciálu trosiek z výroby ocele (v EAF), nehrdzavejúcich ocelí a z výroby FeCr.

Chemické zloženie trosky závisí od viacerých faktorov, najmä od vsádzky (požadovaný typ ocele), od spôsobu výroby a technologického postupu, ktorý má vplyv aj na využiteľnosť legovacích prísad. Z hľadiska obsahu kovov sú najrozmanitejšie práve trosky s výroby legovaných ocelí a trosky z výroby ferozliatin (FeCr trosky), ktoré môžu obsahovať okrem hlavných legujúcich prísad aj ďalšie prvky ako sú Ni, Cu, Ti, Zn, Pb a Cd. V prípade trosiek z výroby ferozliatin, je zloženie dané nosným legujúcim prvkom. Vo všetkých troskách prevažujú oxidy kremíka, hliníka, horčíka, vápnika a železa. Obsah chrómu je zaujímavý pri troskách z legovaných ocelí, nerezových ocelí a ferochrómu a pohybuje sa od 2 pri uhlíkovej oceli [10] do vyše 6 % pri ferochróme [11]. Obsahy vanádu závisia hlavne od typu vyrábanej legovanej ocele a pri vysokolegovaných chróm-vanádiových oceliach môžu dosahovať až viac ako 2 % jej objemu [12].

Niób už v množstvách menších ako 0,1% spevňuje bežné uhlíkovo-mangánové ocele bez ohľadu na ich ďalšie spracovanie. Je veľmi kvalitnou legúrou do nehrdzavejúcich ocelí, pretože je to karbidotvorný prvok. Nióbové ocele s obsahom nióbu od 0,5 do max. 2 % sú vysokokvalitné avšak veľmi drahé, využívajú sa na veľmi namáhané súčasti zariadení napr. špeciálne kotly a motory. Kôli nízkemu obsahu Nb vo vsádzke je prirodzene jeho obsah v troskách veľmi nízky. Najvyšší je pri špeciálnych vysokolegovaných oceliach, avšak jeho obsah v troske ani tu nepresahuje 0,5 %. V jednom zdroji sa uvádza obsah nióbu vo vzorkách EAF trosky z hald v Lesseri v Poľsku 24,1 mg.kg⁻¹ a 30,4 mg.kg⁻¹, pričom ako úplne najvyšší nameraný obsah uvádza hodnotu 140 mg.kg⁻¹ [13].

Z hľadiska fyzikálnych vlastností, merná hmotnosť trosiek sa pohybuje v rozmedzí od cca 2,5 do 4,5 g.cm⁻³ podľa jednotlivých typov, menovite troska z EAF legovanej ocele 4,1 g.cm⁻³, z ferrochrómu 3,3 g.cm⁻³ a z nerezovej ocele 2,9 g.cm⁻³. Konzistencia trosiek môže byť od jemného prachového podielu až po kusové frakcie v rádoch niekoľkých cm. Pevnosť je do značnej miery závislá od obsahu vody, na čo má zásadný vplyv spôsob skladovania a klimatické pásmo, v ktorom sa nachádza daná oceľiareň - producent trosky. Mineralogické zloženie trosky závisí od jej druhu, pričom kolíše obsah kremičitých minerálov ako je merwinite - Ca₃Mg(SiO₄)₂, akermanite - Ca₂Mg(Si₂O₇), olivín - (Mg₂Fe₂SiO₂), Ca₂SiO₄. Spinelová fáza sa môže charakterizovať ako (Fe,Mg).(Cr,Al,Fe)₂O₄ s kolísavým obsahom chrómu [14]. Železo je podľa uvedenej literatúry reprezentované najmä Fe₂O₃, FeS, vápnik rôznymi obsahmi oxidu vápenatého - CaO a Ca(OH)₂ spolu s kalcitom CaCO₃ a CaF₂, mangán je viazaný v MnO a pyroluzite. Vanád je hlavne distribuovaný vo vanadičnom spineli, podobne ako chróm. Pre podrobnejší prehľad sa porovnávalo chemické zloženie rôznych druhov trosiek z výroby ocele a ferozliatin od rôznych autorov a zdrojov (Tab.1). Z porovnania zloženia v Tab.1 vyplýva, že obsah Cr vo všetkých sledovaných troskách sa pohybuje od 2 do cca 5 %, V okolo 1 %, Ni 0.5 %, Nb <140mg/kg [13]. Obsah Mo sa v troskách v princípe neuvádza a v niektorých troskách je vo vyššom obsahu aj Ti a Mn (2,5 a 7,1 %).

Tab.1: Composition of various slags from steel and ferrochromium production

Type of slag	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe	V	Mn	Ti	Source
BOF	9-18	n	0,9-2,8	34-55	2,5-10	n	n	14-30	0,1-3	0,93-6,2	n	[15]
	9,31	0,20	2,20	41,59	8,93	22,4	n	n	0,5-1,22	2,7	1,092	[16]
LD	12-12,6	n	1,22-1,58	47,88-50,0	0,82-1,5	26,3-27,89	1,43-2,79	n	n	0,21	0,1-1,86	[10, 17]
	8,52	n	1,27	41,86	11,13	25,22	n	n	0,84-1,4	3,19	n	[18]
	17,6	0,56	0,52	23,8	5,85	n	n	17,3	1,65	7,1	2,50	[19]
EAF (carbon steel)	31,7	4,7	4,6	47,4	7,0	1,2	n	n	n	n	n	[20]
	25,6	2,00	10,6	31,6	11,9	14,5	n	n	0,028	2,43	0,48	[20]
EAF (high-alloy steel)	8,39	n	1	53,74	n	n	28,95	n	0,27-0,948	7,0	0,76	[21]
	17,6	0,56	0,52	23,8	5,85	n	n	17,3	5,88	7,1	2,50	[12]
Stainless steel	29,3-34,3	1,8-8,8	2,9-7,8	47,3-51,0	0,9-10,8	0,5-2,1	n	n	n	0,54-2,04	0,36-0,42	[22]
	26,5-33,5	2,18-2,84	1,05-10,07	43,27-54,1	3,05-8,99	n	1,36-1,43	n	n	n	0,13-0,74	[23]
	29,36-40	3,67-4,00	4,13-4,5	36,7-46,6	4,59-5,00	0,9	6,13-6,5	n	n	n	n	[24]
	26,3-31,2	5,51-9,5	1,66-9,7	45,5-47,6	5,85-7,3	n	n	1,75-7,4	n	n	0,13-0,68	[15]
Ferrochrome	1	5	12	36	24	n	11	n	n	n	n	[15]
	26-30	14-16	22-24	2-3	26-26	2-4	n	n	n	n	n	[11]
	25-28	10-17	15-21	n	21-24	2-6	n	n	n	n	n	[25]
	42,10	6,04	5,86	0,95	10,30	3,98	n	n	n	0,20-0,5	0,06	[26]
	25-30	10-15	16-22	3-5	22-25	2-5	n	n	n	n	n	[27]
ADD slag	24,67	0,51	1,07	55,9	5,85	1,15	n	n	0,008	n	0,41	[14]

n – not analyzed; BOF – Basic Oxygen Furnace; EAF – Electric Arc Furnace; LD – Linz-Donawitz (Oxygen Converter); ADD – Argon Oxygen Decarburization

3 Experimentálna časť

3.1 Materiál a metódy

Pre účely riešenia projektu CHROMIC sa použili a charakterizovali tri druhy trosiek (Fig.2). Troska CHR1 pochádzala z výroby uhlíkovej ocele v EOP, druhá CHR2 z výroby ferochrómu a CHR3 z výroby nehrdzavejúcej ocele. Individuálne vzorky trosiek sa podrobili chemickej analýze použitím plameňového spektrometra s kontinuálnym zdrojom žiarenia HR-CS FAAS (ContrAA 700, Analytik Jena AG, Nemecko) a mineralogickej analýze (rtg difrakčnej kvalitatívnej fázovej analýze) použitím difraktometra Phillips PANalytical X'Pert PRO so žiarením CoK α a software HighScore Plus.

Vzorky trosiek pre stanovenie prvkov, okrem Si, boli rozkladané v dvoch krokoch. Prvým krokom bol mokrý rozklad v MW laboratórnej peci Ethos One (Milestone Systems Italia S.r.l, Taliansko). Rozklad prebiehal po dobu 15 minút pri teplote 220 °C a pre každú vzorku boli uskutočnené 4 opakované rozklady. Na rozklad bolo použitých 0,2 g vzorky a zmes 8 cm³ HCl + 1 cm³ HNO₃ + 4 cm³ HF. Zvyšok po rozklade bol zriedený ultračistou vodou a prefiltrovaný. Vzhľadom na to, že v dôsledku hydrolýzy (aj Cr) dochádzalo k tvorbe zrazeniny, resp. sekundárneho tuhého zvyšku bol tento rozložený v druhom kroku suchou cestou – dotavením s Na₂CO₃ v muflovej peci a rozpustením taveniny v okyslenej (HCl) vode za tepla. Obsah prvkov v roztoku po rozklade bol stanovený metódou plameňovej atómovej absorpčnej spektrometrie.



Fig. 2: Experimental slag samples: a) CHR1 - EAF slag (from carbon steel) CHR1; b) CHR2 - ferrochromium slag; c) and CHR3 - stainless steel slag

4 Výsledky a diskusia

4.1 Chemické zloženie trosiek

Výsledky čiastkovej chemickej analýzy jednotlivých trosiek sú uvedené v Tab.2. Analýza sa v primárne orientovala na obsah chrómu, vanádu, železa, hliníka a vápnika. Obsah Si, Nb, Mn a Ti sa bude analyzovať neskôr po vyšpecifikovaní vhodnej metodiky analýzy. Prítomnosť Mo sa zatiaľ nepodarilo preukázať, nakoľko bol pod hranicou detekcie použitej analytickej (spektrometrie) metódy. Z analýzy vyplynulo, že obsah Cr sa pohybuje v rozmedzí od 1,6 do 2,5 % vo všetkých troskách a obsah V je do približne 0.1 % a bol najvyšší v troske z EOP. Obsah železa bol veľmi nízky vo FeCr a trosky z výroby nehrdzavejúcej ocele, narozdiel od vápnika, ktorý ako CaO tvoril majoritný podiel najmä v CHR3. Obsahy Al a horčíka boli zhruba porovnateľné, pričom najnižší obsah mala troska EOP.

Tab.2: Chemical composition of slag samples

Sample	wt %					mg.g ⁻¹
	Fe (Fe ₃ O ₄)	Al (Al ₂ O ₃)	Ca (CaO)	Mg (MgO)	Cr	V
CHR1	30,70 (42,43)	4,78 (9,03)	27,29 (38,18)	2,24 (3,70)	2,25	0,976
CHR2	0,35 (0,48)	2,70 (5,10)	33,03 (46,22)	5,57 (9,23)	2,50	0,288
CHR3	0,31 (0,43)	0,96 (1,81)	38,66 (54,09)	3,95 (6,54)	1,60	0,580

Hustota vzoriek bola meraná pyknometricky, pričom hustota CHR1 predstavovala najvyššiu hodnotu a to 4,10 g.cm⁻³, CHR2 - 3,28 g.cm⁻³ a troska z výroby nehrdzavejúcej ocele CHR3 mala najnižšiu hustotu 2,89 g.cm⁻³.

4.2 Mineralogická analýza

Na obrázku 3 (Fig.3) sú znázornené difraktogramy a predpokladané fázové zloženie troch sledovaných druhov trosiek.

Z vyhodnotenia difraktogramov vyplynulo, že v CHR1 sú dominantné fázy FeO a vápenaté hlinitokremičitany (gehlenit), resp. vápenaté kremičitany (Ca₂SiO₄) a následne magnetit a magnesioferit. Cr bol identifikovaný ako fáza FeCr₂O₄. Vzorka obsahovala aj časť vápnika viazaného vo forme kalcitu CaCO₃, resp. v hlinitane vápenatom. Vzhľadom na nízky obsah vanádu a nióbu vo vzorkách, potvrdenie jeho prítomnosti v definovaných fázach bude predmetom ešte ďalšieho skúmania.

Vzorka CHR2 obsahovala okrem vápnika aj viac horčíka, čo sa prejavilo aj širšou paletou zlúčenín na báze Mg, ako napr. merwinít, bredigit, periklas, gelenit, hercynit, spinel. Kalcit nebol potvrdený, zatiaľ čo sa objavila aj fáza s obsahom titánu. Cr bol identifikovaný v komplexnom spineli spolu s Mg, Al a tiež ako fosforečnan – CrPO₄*6H₂O. Vo vzorke CHR2 bol identifikovaný hydratovaný hlinitokremičitan vápenatý (zoisit) a komplexná oxinitridická fáza.

Vo vzorke CHR3 boli narozdiel od vápenatých/horečnatých hlinito/kremičitanov analyzovaný s istou pravdepodobnosťou aj $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – maghemit a zlúčenina s mangánom a fosforom $\text{CaMn}(\text{P}_2\text{O}_7)$. Cr bol identifikovaný ako $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{CrO}_{16}$ a tiež ako dopant v minerále akermanit alebo ako $\text{NaK}_3(\text{CrO}_4)_2$.

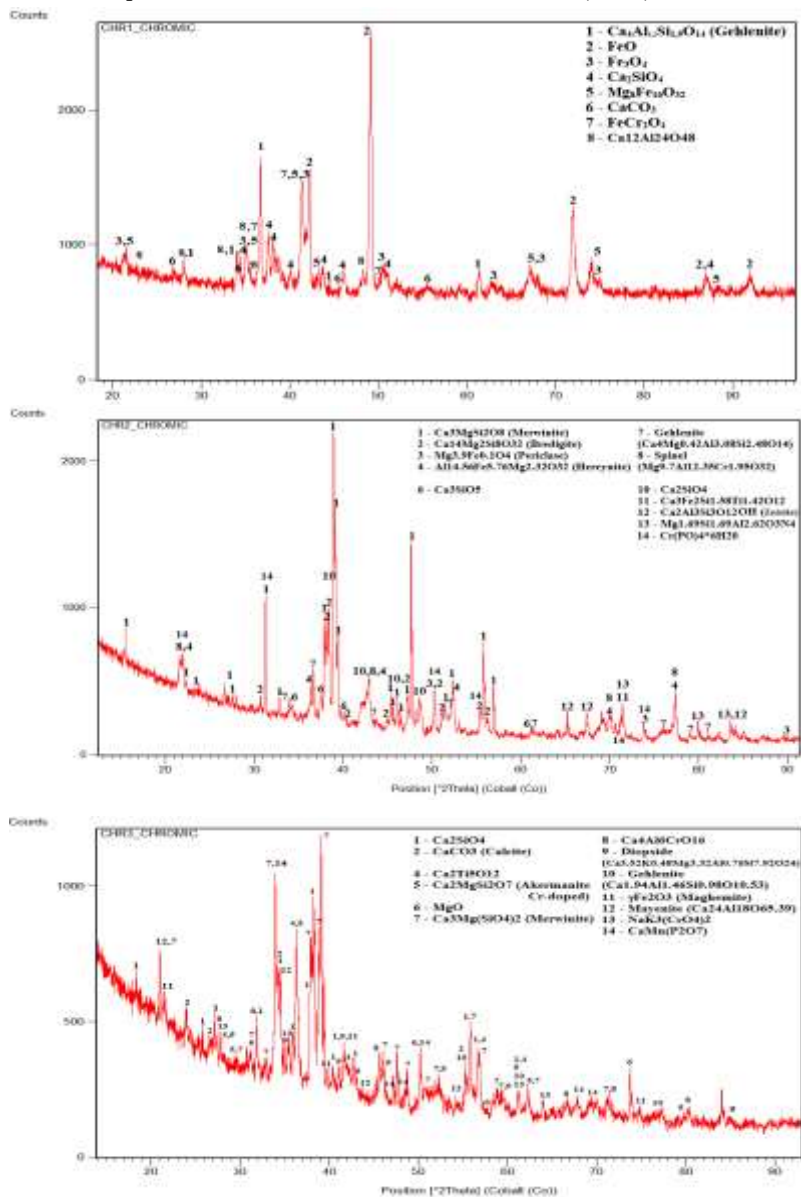


Fig.3: XRD pattern of slags: a) CHR1, b) CHR2, c) CHR3

5 Záver

Z výsledkov práce vyplynulo, že trosky sa navzájom významne líšia hustotou, ako aj chemických a mineralogickým zložením. Na druhej strane, isté príbuznosti možno nájsť najmä čo sa týka napr. vysokého obsahu vápnika u všetkých troch trosiek a podobného obsahu horčíka a chrómu. Zaujímavé je, že napriek tomu, že EOP troska je z výroby uhlíkovej ocele, obsahovala podobné množstvo chrómu ako troska z výroby ferochrómu a mala tiež najvyšší obsah vanádu. Ukazuje sa, že Cr je viazaný v rozličných formách v závislosti od druhu trosky. Na druhej strane všetky trosky bez ohľadu na pôvod obsahovali Ca_2SiO_4 a fázu gehlenit. Cr je v troskách viazaný v rozličných formách, čo bude s najväčšou pravdepodobnosťou indikovať aj potenciálne rozdielne chovanie sa pri lúhovaní. Keďže chemickou analýzou neboli zatiaľ stanovené a sledované všetky prvky, vzhľadom na predbežné výsledky fázovej analýzy by bolo potrebné v ďalšej fáze preveriť a potvrdiť minimálne prítomnosť viazanej vody, dusíka, fosforu, titánu, niklu, sodíka, draslíka a prípadne ďalších prvkov ako F, C, S. Cieľom ďalšej práce v rámci projektu bude nájsť vhodný spôsob ako čo naefektívnejšie "uvoľniť" Cr, V (prípadne Nb, Mo) z daných mineralogických štruktúr a troskovej matrice a následne selektívne získať požadované kovy.

PodĎakovanie

The CHROMIC project received funding from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation program under Grant Agreement n° 730471. The authors wish to thank all project partners for their contribution: VITO, MEAM, Electrowerk Weisweiler, Orbix, Formicablu, ARCHE, HZDR, BFI, FehS, BRGM (more information on www.chromic.eu)

Literatúra

- [1] Zákon NR SR č.79/2015 Z.z. o odpadoch
- [2] World steel in figures 2017, Worldsteel Association, Pages 1-17, <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:0474d208-9108-4927-ace8-4ac5445c5df8/World+Steel+in+Figures+2017.pdf>
- [3] The European Steel Association: Annual report 2017, Eurofer, Pages 1-32, <http://www.eurofer.eu/News&Events/PublicationsLinksList/201705-AnnualReport.pdf>
- [4] Proctor D. M. et al.: Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace and electric arc furnace steel industry slags. Environmental Science Technology 34(2000), American Chemical Society, 1576-1582
- [5] Reter M., Xiao Y., Boin U.: Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, 2004, 349-357
- [6] Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU. <http://eur->

- lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0490&from=EN Brussels 2017, COM(2017)490]
- [7] The European Slag Association: Position paper on the status of ferrous slag [online]. The European Slag Association, 0/2012. [cit. 2016-10-30]. Dostupné na internete:
http://www.euroslag.org/fileadmin/_media/images/Status_of_slag/Position_Paper_April_2012.pdf
- [8] <http://www.nssmc.com/en/csr/env/circulation/zeroemission.html>
- [9] Huiting S., Forssberg E.: An overview of recovery of metals from slags. Waste Management 23(10)(2003), 933-949, [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00164-2](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00164-2)
- [10] Prakash S. et al.: An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources, Conservation and Recycling 50(2007), 40-57
- [11] Harman C.A.: A process for the recovery of chromium and iron oxide in high carbon ferrochrome slag to obtain chromium and iron on the form saleable metal. The thirteenth International Ferroalloys Congress, June 2013, Page 103-108
- [12] Lindvall M. et al.: Review of the VILD project - Vanadium in Steel Slags. Conference Paper, January 2013,
<https://www.researchgate.net/publication/274014003>
- [13] Kasina M., Michalik M.: Iron metallurgy slags as a potential source of critical elements - Nb, Ta and REE. Mineralogia 48(2017), 15-28
- [14] Kim E. et al.: Valorization of stainless steel slag by selective chromium recovery and subsequent carbonation of the matrix material. Journal of Cleaner Production 117(2016), 221-228
- [15] Shen H.: An overview of recovery of metals from slags. Waste Management 23(2003), 933-949
- [16] Lindvall M. et al.: Recovery of vanadium from V-bearing BOF-Slag using an EAF. The Twelfth International Ferroalloys Congress, June 6-9, 2010, Helsinki, Finland
- [17] Dildin A., Chumanov I.: Study of the Process of Metal Recovery from Steel Slags. Indian Journal of Science and Technology 8(12/2015), 11-17
- [18] Lindvall M.: Selective oxidation of Vanadium prior to Iron and Phosphorus. Master of science programme, Lulea University of Technology, 2006
- [19] Chand S., Paul B., Kumar M.: Sustainable approaches for LD slag waste management in steel industries: A review. Metallurgist 60(5/2016), 116-128
- [20] Liu Bao et al.: Toxicity assessment and geochemical model of chromium leaching from AOD slag. Chemosphere 144(2016), 2052-2057
- [21] Mahdavian A. et al.: Recovery of vanadium from Esfahan Steel Company Steel Slag. International Journal of ISSI 3(2006), 17-21
- [22] Mostafaei S.: A Study of EAF High-Chromium Stainless Steelmaking Slags Characteristic and Foamability. Doctoral Thesis, Stockholm 2011, Pages 1-78
- [23] Huaiwei Z., Xin H.: An overview for the utilization of wastes from stainless steel industries. Resources, Conservation and Recycling 55(2011), 745-754

- [24] Xingrong Wu: Crystallization behaviour of chromium in stainless steel slag effect of FeO and basicity. *Journal of Residuals Science & Technology* 13(2002), S57-S61
- [25] Hariharan A., Purnima K.: Extraction of Chromium from Ferrochrome Slag. *Journal of Chemical Engineering and Its Applications* 1(3)(2016), 1-6
- [26] Staden Y.: Liberation of chromium from ferrochrome waste materials utilising aqueous ozonation and the advanced oxidation process. Dissertation submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree Magister Scientiae in Chemistry at the Potchefstroom Campus of the North-West University, May 2014
- [27] Hariharan A, Murali Krishna: Recovery of chromium from ferrochrome slag. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 5(2013), 250-252