



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

**PREHEAD MOŽNOSTÍ HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA TROSIEK
S OBSAHOM CHRÓMU**

**THE OVERVIEW OF POSSIBILITIES FOR HYDROMETALLURGICAL TREATMENT
OF SLAGS CONTAINING CHROMIUM**

Patrik Kuruc, Andrea Miškuřová, Olívia Kačalová, Ján Máriássy*

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

**Corresponding author, e-mail: patrik.kuruc@tuke.sk, Tel.: +421 55 602 2426*

Abstract

Skládkovanie trosky z výroby ocele patrí stále v súčasnosti k rozšíreným spôsobom nakladania s týmito vedľajšími produktmi. Troska s vyšším obsahom železa sa používa spätne ako súčasť vsádzky pri výrobe surového železa alebo konvertorovej ocele a naopak, demetalizovanú trosku je, v závislosti od technických parametrov, možné použiť na terénne úpravy, zásypy, zimnú údržbu ciest a iné externé použitia. Týmto spôsobmi zaobchádzania s troskami sa síce šetria prírodné zdroje, kamenivá, ktoré by inak bolo nutné vyťažiť, nevyužíva sa však naplno potenciál druhotnej suroviny. Práca predstavuje literárny prehľad možností hydrometalurgického spracovania trosiek s cieľom získať hodnotné kovy ako Cr a V. V úvode práce je stručne charakterizovaná oceliarska troska, jej vlastnosti a možnosti využitia. Prvá časť práce sa zaoberá klasickými hydrometalurgickými postupmi, aplikovanými na oceliarske trosky s cieľom získavania najmä Cr. Jedná sa o procesy lúhovania v kyselinách (H_2SO_4) a zásadách (NaOH) a následné získavanie kovov z roztokov zrážaním, iónovou výmenou a podobne. Druhá časť prehľadu sa venuje progresívnym metódam hydrometalurgie. Medzi tieto patrí praženie pri relatívne nízkych teplotách (do 500 °C) s prídavkom rôznych tavidiel. Týmto spôsobom kovy prechádzajú z formy stabilných oxidov do ľahko rozpustných zlúčenín (napr. tavením trosky s obsahom Cr vo forme Cr_2O_3 s prídavkom NaOH vzniká dobre vo vode lúhovateľný Na_2CrO_4). V závere je opísaná možnosť spracovania trosky pomocou progresívnej metódy oxidačného lúhovania ozónu, ktorý je použitý ako oxidačné činidlo pri lúhovaní. Predložená práca je súčasťou medzinárodného projektu financovaného z Výskumného a inovačného programu HORIZON 2020, číslo 730 471 (CHROMIC).

Kľúčové slová: oceliarska troska, hydrometalurgia, lúhovanie, chróm

Abstract

Nowadays, landfilling of steelmaking slag still represents the widespread method of handling this kind of by-products. Slag with a higher iron content is used as a part of the charge for production of pig iron or converter steel and, on the other hand, demetallized slag can be used for landscaping, filling, road maintenance and other external use. By this ways of slags treatment, natural resources that would be mined are conserved, but the full potential of the secondary raw material is not being utilized. This paper presents literary survey and description of possible methods for hydrometallurgical recovery of metals (mainly Cr) from different kinds of steelmaking slags. In introduction, the properties and application possibilities of slags are described. The theoretical part deals with some conventional hydrometallurgical methods applied to steel slags with an aim to leach the metallic content. These are acidic (H_2SO_4) and alkali (NaOH) leaching and subsequent recovery of metals from solutions by precipitation, ion exchange, etc. The second part of review is devoted to progressive methods of hydrometallurgy. There it is included roasting at relatively low temperatures (under 500°C) with the addition of different fluxing agent. By this treatment, the refractory oxides of metals are transformed into the form of water-soluble compounds (e.g., by melting of slag containing Cr oxides with NaOH , easily leachable Na_2CrO_4 is formed). Finally, the possibility of slag leaching by advanced oxidation method using ozone, is described. The present work is a part of the project funded by HORIZON 2020 Research and Innovation program under Grant Agreement No.730 471 (CHROMIC).

Keywords: steel slag, hydrometallurgy, leaching, chromium

1 Úvod

Oceliarská troska je tuhý odpad vznikajúci ako vedľajší produkt pri výrobe ocele. Podľa agregátu, v ktorom troska vzniká sa trosky delia na EOP trosky (elektrická oblúčková pec) a konvertorové trosky (kyslíkový konvertor). Ďalším zaužívaným delením trosiek je delenie podľa produktu pri ktorého výrobe vznikajú, ako napríklad troska z výroby ušľachtilej ocele, ferochrómová troska, atď. Chemické, mineralogické a morfológické vlastnosti trosky určuje proces výroby v ktorom vznikajú. Nie len jednotlivé druhy sa od seba líšia ale aj trosky z jedného agregátu z iných šarží môžu mať rozličné vlastnosti.

V prípade, že troska obsahuje dostatočné množstvo železa na opätovné použitie, vracia sa do procesu výroby železa alebo konvertorovej ocele ako vstupná surovina. V prípade, že nespĺňa podmienky vhodné pre takéto použitie sa troska skládkuje, prípadne sa demetalizuje a použije sa v stavebníctve. V závislosti od mechanických vlastností a spôsobu úpravy trosky je možné ju využiť na terénne úpravy, zásypy, zimnú údržbu ciest, ako prísady do betónu a iné použitia v stavebníctve. Týmito spôsobmi zaobchádzania s troskami sa síce šetria prírodné zdroje, kamenivá, ktoré by inak bolo nutné vyťažiť, nevyužíva sa však naplno potenciál druhej suroviny.

V nasledujúcich kapitolách sú opísané jednotlivé možnosti získavania záujmových kovov s trosiek so zameraním najmä na získavanie chrómu.

2 Prehľad štúdií hydrometalurgického spracovania trosiek

Medzi najbežnejšie lúhovacie činidlá používané pri lúhovaní rôznych materiálov patria kyselina sírová a hydroxid sodný. Tieto činidlá sa najčastejšie spomínajú v štúdiách skúmajúcich správanie sa trosiek v kyslom resp. zásaditom prostredí.

V štúdií Wang a kol. sa autori zamerali na **spracovanie redukčnej trosky** z vysokým obsahom chrómu (13,4 hm %) a vanádu (5,1 hm %) **lúhovaním v kyseline sírovej**. Kvôli podobným vlastnostiam sa tieto dva kovy v procesoch pyrometalurgie často objavujú vo vedľajších produktoch spoločne. Štúdia sa zamerala na získanie produktov Cr_2O_3 a V_2O_5 pomocou lúhovania v H_2SO_4 a precipitácie.

Pred samotným lúhovaním sa vzorka trosky upravila mletím ($<150\mu\text{m}$). Nasledovalo lúhovanie po dobu 4 hodín v kyseline sírovej, pri ktorom sa sledované kovy previedli do roztoku vo forme 4-mocného vanádu a 3-mocného chrómu. Zvyšovaním teploty (20, 40, 60, 90, 100 °C) sa zvyšovali výťažnosti oboch prvkov, no po dosiahnutí 60°C sa dosiahli maximálne výťažnosti – 90,9 % pre vanád a 97,8% pre chróm. Keďže pH precipitácie Cr(III) je rovnaké ako aj V(IV) (okolo 4), nie je možné tieto kovy z roztoku selektívne získavať zrážaním. Vanád bol preto zoxidovaný prídavkom MnO_2 na V(V) ktorý sa zráža už pri pH 2. Zrazenina V_2O_5 bola v ďalšom kroku premytá chloridom amónnym, na odstránenie prebytočného sodíka a kalcinovaná, čím sa získal V_2O_5 o čistote 99,1%. Po odstránení V sa z roztoku vyzrážal $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a po kalcinácii vznikol Cr_2O_3 o čistote 99,3%. Celková účinnosť získavania V a Cr navrhovaným postupom bola 86,5 % pre vanád a 96,9 % pre chróm [1].

Nakoľko oceliarské trosky zväčša obsahujú nezanedbateľné množstvá železa, výskum spracovania týchto materiálov s cieľom získať Cr alebo iné kovy sa sústreďuje prednostne na spracovanie v roztokoch NaOH.

Zydorcza a kol. sa zaoberali **lúhovaním oxidu chromitého** (Cr_2O_3) a správaním sa chrómu (Cr) **v roztokoch hydroxidu sodného** (NaOH) pri štandardnej teplote (25°C). Materiál použitý v experimentoch bol komerčne dostupný práškový Cr_2O_3 technickej čistoty. 1 až 1,5 gramu Cr_2O_3 sa rozpúšťalo v 35ml roztoku 1 a 6 M NaOH po dobu 75 dní. Ani po tejto dobe sa koncentrácia Cr v roztoku neustálila a lúhovanie pokračovalo [2].

Spooren a kol. realizovali štúdiu **lúhovania in-situ** s cieľom získania chrómu a vanádu **z ferochrómovej a ušľachtilej trosky** uložených na halde. Spoločné lúhovanie prebiehalo 64 dní, pričom základom matrice boli prvky ako napr. Al, Fe, Si, Mg a Ca. V procese boli využité: NaOH (99%), NaOCl (14 % Cl_2) a O_2 (99,5 %). Proces bol najprv testovaný v laboratórnom meradle a to pri podmienkach: 1 M NaOH, oxidačné činidlá: 0,197 M NaOCl, O_2 , 200 ot.min^{-1} . UT obsahovala 1,2 % Cr a 283 ppm V. Pomer K:P bol rovný 10 a dĺžka procesu bola 25 dní. Pri NaOCl boli dosiahnuté vyššie výťažnosti Cr s úrovňou 9% (pri O_2 0,5 % Cr). Podobne sa správal V, ktorý pri NaOCl dosahoval výťažnosť 7,5 % a pri dodaní O_2 1 %. Prvky z matrice UT boli taktiež vylúhované,

avšak len s úrovňou pod 1 %. Vylúhovateľnosť V narastala so zvýšeným pomerom K:P. Vylúhovateľnosť pre Ti a Mn (1,4 %) boli v porovnaní s Cr veľmi nízke. Po lúhovaní boli následne pevné zvyšky vysušené pri 40 °C. XRD analýza preukázala ukladanie NaCl na zvyškoch z lúhovania, ktorý bol následne odstránený pomocou premývania deionizovanou vodou v pomere K:P = 12,5. V praxi pri 3 m výške haldy by vylúhovanie Cr dosahovalo efektívnosť 73 000 mm/rok, čiže proces by pracoval po dobu 4 – 5 rokov. Celkové získanie Cr dosiahlo úroveň 11 % a V 7,5 % [3].

Tieto výsledky naznačujú, že za štandardných podmienok nebude možné efektívne získavať chróm z odpadov v ktorých sa nachádza vo forme oxidu chromitého. Štúdie spracovania oceľiarskych trosiek sa preto zameriavajú na intenzifikáciu procesu lúhovania zvyšovaním teploty, tlaku, pražením, prípadne prídavkom oxidačných činidiel.

Kim a kol. študovali možnosti na selektívneho získavanie chrómu z **trosky z výroby ušľachtilej ocele tlakovým zásaditým lúhovaním**. Materiál bol pred lúhovaním drvený a mletý na zrnitosť <125 µm. Obsah chrómu v troske bol 1,18 % a matrixový materiál pozostával najmä z oxidov vápnika, kremíka a horčíka (42 % CaO, 26 % SiO₂, 11 % MgO).

Na vylúhovanie chrómu do roztoku NaOH bolo aplikované tlakové lúhovanie, nakoľko podmienky lúhovania za štandardných nepostačujú na vylúhovanie chrómu do roztoku. Lúhovanie prebiehalo po dobu 3-6 hodín a po ďalších 4 hodinách chladnutia reaktora sa odstránil tuhý zvyšok od kvapalnej fázy filtráciou. Okrem doby lúhovania sa tiež sledovala koncentrácia roztoku (0,5-1 M NaOH), teplota, resp. tlak (15 bar pri 160 °C, 24 bar pri 200 °C a 36 bar pri 240 °C) a mechanická aktivácia materiálu mletím (0, 15, 30 min). Najvyššie výťažnosti (46,0 % Cr) boli dosiahnuté pri použití 1 M roztoku po 6 hodinách pri vzorke, ktorá bola mletá po dobu 30 minút a lúhovaná pri teplote 240 °C (36 barov) [4].

Bai a kol. realizovali štúdiu s cieľom získania chrómu z **ušľachtilej trosky pomocou praženia s KOH a K₂CO₃** a lúhovaním vo vode. Po mechanickej úprave sa troska zmiešala s KOH a K₂CO₃ v pomere 2:3:5. Zmes sa pražila pri teplote 650 °C po dobu 20 min. Následne sa vykonalo lúhovanie vo vode a pH bolo upravené na hodnotu medzi 7 a 8 pomocou H₂SO₄. Výluh obsahoval Cr vo forme K₂CrO₄, následným prídavkom Na₂SO₃ došlo k redukcii Cr(VI). Po zahriatí a úprave pH sa vyzrážal Cr(OH)₃. Precipitát sa odfiltroval, vysušil a kalcinoval po dobu 2 hod pri teplote 850 °C, pričom sa získalo 65,5 % Cr₂O₃ [5].

Kim a kol. študovali selektívne získavanie chrómu **úpravou ušľachtilej trosky (1,2 % Cr) alkalickým (NaOH) pražením** a následným lúhovaním vo vode. Maximálna výťažnosť Cr (83%) bola dosiahnutá pri pražení materiálu o zrnitosti 125 µm, pri teplote 400 °C, doba praženia 2 hodiny a pomere NaOH k troske 0,67. Prídavkom 0,2 g **oxidačného činidla NaNO₃** sa výťažnosť lúhovania chrómu ešte zvýšila na 89 %. Po pražení sa realizovalo lúhovanie v 100 ml vody pri 50 °C po dobu 1 hodiny a pomere K:P 10. Matricový materiál sa vylúhoval v obmedzenej miere, pričom v lúhovacom zvyšku bol prítomný Cr len ako FeCr. Celková výťažnosť vylúhovania Cr dosiahla úroveň 89 %. Okrem Cr sa vylúhoval V (14 %) a Mn (43%). Na následné získavanie Cr z výluhu je možné použiť iónovú

výmenu alebo zrážaním. Tuhý zvyšok po lúhovaní bol premytý deionizovanou vodou a stabilizovaný, pričom sa použil ako stavebný materiál [6].

Yilong Ji a kol. študovali získavanie chrómu z **ušľachtilej trosky** pomocou **alkalického praženia a lúhovania**. Materiál obsahoval 3,93 % Cr_2O_3 najmä vo forme MgCr_2O_4 . Pražením sa chróm z MgCr_2O_4 previedol na chróman sodný alebo vápenatý (Na_3CrO_4 , CaCrO_3) v závislosti od teploty. V rozmedzí 500 až 700 °C vznikali Na_3CrO_4 a pri 800 °C CaCrO_3 , pričom obe zlúčeniny sú rozpustné vo vode. Najvyššie výťažnosti lúhovania boli dosiahnuté pri pražení materiálu o zrnitosti zrnitosť 48 – 58 mm, po dobu 2 hodín pri teplote 800 °C pri pomere NaOH ku Cr 29 (na 2,2 g trosky, 1,32 g NaOH a 0,2 g deionizovanej vody). Následne sa realizovalo lúhovanie v deionizovanej vode v objeme 100 ml za občasného miešania so zvýšením teploty na 90 °C po dobu 5 min. Pražením sa následným lúhovaním vo vode sa dosiahla najvyššia výťažnosť Cr 96 % [7].

Praženie nie je z environmentálneho hľadiska najvhodnejším procesom na intenzifikáciu lúhovania takouto úpravou trosky. Zvýšenie výťažnosti Cr (V) pomocou lúhovania ozónom priamo v roztoku lúhovacieho činidla by bolo z tohto hľadiska prijateľnejším riešením. Literárny prieskum naznačuje, že ozón doposiaľ nebol použitý na intenzifikáciu vylúhovania chrómu do roztoku z oceliarskych trosiek. Štúdie [8] sa zaoberali **vylúhovaním chrómu do vody nasýtenej ozónom z trosky zatiaľ len z výroby ferrochrómu**. V práci sledovali množstvo Cr vo vode v závislosti od koncentrácie O_3 , doby lúhovania a teploty vody. Výsledky naznačujú, že chróm sa do vody nasýtenej ozónom lúhuje v 4 alebo 6-mocnej forme v závislosti od pH, pričom pri zvyšujúcom sa pH prevláda Cr(VI). Výťažnosti dosiahli relatívne nízke hodnoty (15%), avšak výsledky ukazujú potenciál využitia ozónu pri získavaní chrómu z takéhoto druhu priemyselných odpadov.

3 Záver

Podľa analýzy literárneho prehľadu je možné konštatovať nasledovné:

- Získavanie chrómu z oceliarskych trosiek v kyseline sírovej síce dosahuje vysoké výťažnosti, ale do roztoku sa lúhujú aj iné, matricové kovy. Jedná sa najmä o železo a vápnik, ktoré sú v oceliarskych troskách často obsiahnuté až desiatkach hm.%, a pre účely získavania Cr sú v roztoku nežiaduce.
- Zásadité lúhovanie v NaOH za štandardných podmienok nie je možné použiť pre efektívne získavanie Cr, najmä z dôvodu potreby dlhej doby kontaktu materiálu s roztokom (rádovo v desiatkach dní).
- Intenzifikácia zásaditého lúhovania pomocou tlakového lúhovania je energeticky náročný proces. Na to, aby mohol byť účinne použitý na získavanie cenných kovov v tak nízkych koncentráciách ako je chróm v oceliarskych troskách, by sa museli dosiahnuť vyššie účinnosti, ako sú doposiaľ prezentované.
- Úprava materiálu pražením s rôznymi taviacimi činidlami (prípadne činidlo plus oxidant), je z doposiaľ skúmaných metód najefektívnejším spôsobom spracovania oceliarskych trosiek. V štúdiách boli dosiahnuté takmer 100 % výťažnosti sledovaných kovov (Cr, prípadne V) a najväčšou výhodou procesu

je fakt, že matricový materiál ostáva nedotknutý, prípadne sa lúhuje len v malom množstve a roztok z lúhovania sa tak znečisťuje len minimálne. Nevýhodou je ale potreba použitia vyšších teplôt pri pražení (400 a viac °C), resp. potreba prídavkov oxidačných činidiel (NaNO_3) a prípadný vznik plyných vedľajších produktov, v závislosti od použitých materiálov a podmienok.

- Použitie ozónu ako oxidačného činidla na lúhovanie chrómu z oceliarskych trosiek by bolo možné považovať za prijateľnejší spôsob spracovania tohto typu odpadu z environmentálneho aj ekonomického hľadiska. Takýto proces nevytvára nežiaduce vedľajšie produkty a prídavkom ozónu v procese lúhovania sa roztok neznečisťuje, nakoľko nezreagovaný ozón sa rozkladá na kyslík. Ozón je možné navyše produkovať v mieste použitia zo vzduchu pomocou generátorov ozónu. Na druhej strane stále chýba výskum ohľadne lúhovania trosiek s ozónom, preto je cieľom v ďalšej etape práce v rámci riešenia projektu CHROMIC študovať podrobnejšie možnosti a proces intezifikácie lúhovania Cr a V z rôznych druhov trosiek pomocou ozónu [9].

PodĎakovanie

The CHROMIC project received funding from the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation program under Grant Agreement n° 730471.

Literatúra

- [1] Wang et al.: A novel technology for vanadium and chromium recovery from V-Cr-bearing reducing slag. *Hydrometallurgy* 171(2017), 116-122
- [2] Zydorczak et al.: Dissolution of $\text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ and the behavior of chromium in concentrated NaOH solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(51)(2012), 16537-16543
- [3] Spooren, J. et al.: In-situ chromium and vanadium recovery of landfilled ferrochromium and stainless steel slags. *Chemical Engineering Journal* 303 (11/2016), 359 – 368
- [4] Kim 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
- [5] Jun et al.: Characteristics and treatment technologies of stainless steel slag. *Advanced Materials Research* 225-226(4/2011), 812 – 815
- [6] Kim et al.: Selective recovery of Cr from stainless steel slag by alkaline roasting followed by water leaching. *Hydrometallurgy* 158(12/2015), 139 – 148
- [7] Yilong et al.: Mechanisms Involved in the Roasting of Pellets Composed of Stainless Steel Slag and Sodium Hydroxide to Extract Chromium. *ISIJ International* 56(10)(2016), 1751 – 1757
- [8] W.van der Merwe; Ozone treatment of chromium waste materials; Dissertation thesis (2011); North-West University, Potchefstroom, South Africa
- [9] Kuruc a kol.: *Hydrometallurgical recovery of chromium from slags; Quo Vadis Recycling*; 2017, 188-193. ISBN 978-80-553-3170-6