



**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

3. odborný seminár
"Materiálová recyklácia priemyselných odpadov"

ZBORNÍK
príspevkov z odborného seminára

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

© 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

Vedecký výbor seminára:

- **prof. Ing. Tomáš Havlik, DrSc.** – riaditeľ URT, FMMR TUKE
- **prof. Ing. Ľudovít Parilák, CSc.** - riaditeľ ŽP VVC s.r.o.,
Podbrezová
- **prof. Ing. Andrea Miškufová, PhD.** –
vedúca Oddelenia spracovania odpadov URT FMMR TUKE

Organizačný výbor seminára:

- prof. Ing. Tomáš Havlik, DrSc. – predseda organizačného výboru
- doc. Ing. Dušan Oráč, PhD.
- doc. RNDr. Mária Heželová, PhD.
- Ing. Martina Laubertová, PhD.
- Ing. Jana Pirošková, PhD.
- Ing. Gréta Maruškinová

OBSAH

ÚVOD	9
TERMODYNAMICKÉ MODELOVANIE MECHANIZMU RECYKLAČNÉHO PROCESU SEKUNDÁRNYCH MATERIÁLOV NA BÁZE OLOVA <i>THERMODYNAMIC MODELING OF SECONDARY LEAD MATERIALS RECYCLING PROCESS MECHANISM</i>	
Nataša Gajić, Marija Korać, Željko Kamberović, Jarmila Trpčevská	11
LABORATÓRIUM SPRACOVANIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOV – SÚČASNOSŤ A BUDÚCNOSŤ <i>LABORATORY OF INDUSTRIAL WASTE PROCESSING – PRESENT AND FUTURE</i>	
Tomáš Havlik, Ľudovít Parilák	16
ŠTÚDIUM ODSTRAŇOVANIA KONTAMINANTOV Z ODPADOVEJ VODY VZNIKAJÚCEJ PRI SPRACOVANÍ EOP ÚLETU <i>THE STUDY OF REMOVAL CONTAMINANTS FROM WASTEWATER PRODUCED DURING EAF DUST TREATMENT</i>	
Hedviga Horváthová, Andrea Miškufová, Tomáš Havlik	23
REGENERÁCIA LÚHOVACIEHO ČINIDLA Z HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA ÚLETOV Z ELEKTRICKEJ OBLÚKOVEJ PECE <i>REGENERATION OF LEACHING SOLUTION FROM HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF THE ELECTRIC ARC FURNANCE DUST</i>	
Ján Jaščišák, Silvia Ružičková, Vladislava Mičková	29
LÚHOVANIE KOVOV Z ÚLETU Z PYROMETALURGICKEJ RAFINÁCIE SEKUNDÁRNEJ MEDI <i>LEACHING METALS FROM PYROMETALLURGICAL REFINING DUST OF SECONDARY COPPER</i>	
Dušan Klein, Dušan Oráč, Jana Pirošková, Martina Laubertová	35
PREHĽAD MOŽNOSTÍ HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA TROSIEK S OBSAHOM CHRÓMU <i>THE OVERVIEW OF POSSIBILITIES FOR HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF SLAGS CONTAINING CHROMIUM</i>	
Patrik Kuruc, Andrea Miškufová, Olívia Kačalová, Ján Máriássy	41
ZÍSKAVANIE OLOVA ZO ŠACHTOVÝCH ÚLETOV VZNIKAJÚCICH PRI VÝROBE SEKUNDÁRNEJ MEDI <i>TREATMENT OF COPPER SHAFT FURNACE DUST FOR LEAD RECOVERY</i>	
Martina Laubertová, Jana Pirošková, Andrea Miškufová, Dušan Oráč	47
VPLYV ŠROTU NA OBSAH ZINKU A ŽELEZA V ÚLETOCH Z ELEKTRICKEJ OBLÚKOVEJ PECE <i>INFLUENCE OF SCRAP ON CONTENT OF ZINC AND IRON IN ELECTRIC ARC FURNACE</i>	

**Gréta Maruškinová, Ľudovít Parilák, Vladimír Chomič, Stanislav Turňa,
Erika Nepšinská, Lenka Brižeková, Juraj Havran, Marcel Rončák53**

**POTENCIÁL METALURGICKÝCH TROSIEK AKO SUROVINY PRE ZISK KOVOV
*METALLURGICAL SLAGS - THE RAW MATERIAL FOR METALS RECOVERY***

**Andrea Miškufová, Tomáš Havlik, Dagmar Remeteiová, Ondrej Kopča,
Patrik Kuruc.....60**

**RAFINÁCIA VÝLUHOV PO ALKALICKOM LÚHOVANÍ EOP ÚLETOV
*THE REFINING OF LEACHATE AFTER ALKALINE LEACHING EAF DUST***

Jana Pirošková, Mária Heželová, Andrea Miškufová, Zita Takáčová70

**POUŽITIE CHEMICKÉHO ZRÁŽANIA A KOMBINOVANEJ IÓNOVEJ VÝMENY NA
ODSTRÁNENIE RIZIKOVÝCH IÓNOV Z VODNÉHO VÝLUHU ÚLETOV Z ELEKTRICKEJ
OBLÚKOVEJ PECE**

***UTILIZATION OF CHEMICAL PRECIPITATION AND COMBINED ION EXCHANGE FOR REMOVAL
OF RISK IONS FROM WATER LEACHATES OF THE ELECTRIC ARC FURNACE DUST***

**Dagmar Remeteiová, Silvia Ružičková, Vladislava Mičková, Andrea Miškufová
.....78**

**PYROMETALURGICKÁ RECYKLÁCIA EOP ÚLETOV
*PYROMETALLURGICAL RECYCLING OF EAF DUST***

Jarmila Trpčevská, Jana Pirošková, Katarína Blašková, Nataša Gajjíc84

**FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ PARAMETRE TROSKY Z EAF V PODMIENKACH ŽELEZIARNÍ
PODBREZOVÁ, a.s.**

***PHYSICO – CHEMICAL PARAMETERS OF EAF SLAG IN THE TERMS OF ŽELEZIARNE
PODBREZOVÁ, a.s.***

**Stanislav Turňa, Vladimír Chomič, Greta Maruškinová, Jozef Turis,
Erika Nepšinská, Lenka Brižeková, Ľudovít Parilák91**

**RECYKLÁCIA EOP ÚLETOV - AKTUÁLNY STAV RIEŠENIA V PODMIENKACH
LABORATÓRIA SPRACOVANIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOV**

***RECYCLING OF EAF DUST – ACTUAL STATE OF THE TREATMENT UNDER THE CONDITIONS
IN LABORATORY OF PROCESSING INDUSTRIAL WASTES***

Tomáš Vindt, Lucia Zmijová, Dušan Klein, Ján Máriašsy99

AKTUÁLNE RIEŠENÉ VEDECKO-TECHNICKÉ PROJEKTY107

**ÚSTAV RECYKLAČNÝCH TECHNOLOGIÍ, FAKULTA MATERIÁLOV, METALURGIE
A RECYKLÁCIE, TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH.....112**

FOND R. KAMMELA, N.F.....113

PARTNERI A SPONZORI114

Úvod

Ústav recyklačných technológií na Fakulte materiálov, metalurgie a recyklácie Technickej univerzity v Košiciach rieši problematiku spracovania a recyklácie odpadov s cieľom materiálovej recyklácie jednotlivých zložiek v zmysle platnosti zákona NR SR č. 79/2015 Z.z. o odpadoch a strategických európskych dokumentov v oblasti kritických materiálov a kritických kovov.

Pozornosť sa zameriava najmä na odpady pochádzajúce z priemyselnej sféry, ako sú stery a trosky z výroby hliníka, zinku a iných neželezných kovov, úlety z výroby železa a ocele, úlety z pretavovania medi a pod..

Pre výskum a vývoj nových optimálnych technológií pre spracovanie odpadov je potrebná spolupráca medzi výskumnými inštitúciami a priemyselnými partnermi. Príkladom takejto spolupráce je aj *Laboratórium spracovania priemyselných odpadov (LSPO)*, ktoré vzniklo v spolupráci s Ústavom recyklačných technológií a ŽP Výskumno-vývojovým centrom s.r.o., Podbrezová.

V súčasnosti je táto spolupráca zameraná na vývoj komplexnej technológie pre spracovanie oceliarskych úletov.

Problematika recyklácie priemyselných odpadov s obsahom zinku, olova a cínu je aj náplňou výskumného projektu, ktorý je podporovaný Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591 a v súčasnosti sa nachádza v treťom roku riešenia.

Hlavným poslaním 3. ročníka odborného seminára "*Materiálová recyklácia priemyselných odpadov*" je výmena informácií a skúseností získaných v priebehu riešenia čiastkových úloh týchto projektov realizovaných medzi oboma pracoviskami.

Organizátori tak pokračujú v tradícii započatej medzi oboma inštitúciami a pevne veria, že sa bude každoročne rozvíjať a prehľbovať.

Hlavným poslaním tohtoročného seminára je priebeh a stav vývoja technológie pre spracovanie oceliarskych úletov, problematika recyklácie priemyselných odpadov s obsahom zinku, olova a cínu, vývoj chemických analytických metód pre materiálovú analýzu odpadov a v neposlednom rade aj priebeh problematiky vzniku odpadovej vody z hydrometalurgického spracovania EOP úletu a možností jej čistenia.

Martina Laubertová, Mária Heželová
členovia organizačného výboru

**TERMODYNAMICKÉ MODELOVANIE MECHANIZMU RECYKLAČNÉHO PROCESU
SEKUNDÁRNYCH MATERIÁLOV NA BÁZE OLOVA**

***THERMODYNAMIC MODELING OF SECONDARY LEAD MATERIALS RECYCLING PROCESS
MECHANISM***

Nataša Gajić^{1)}, Marija Korać²⁾, Željko Kamberović²⁾, Jarmila Trpčevská³⁾*

*¹⁾Innovation Center of the Faculty of Technology and Metallurgy in
Belgrade Ltd., University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade,
Serbia*

*²⁾Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4,
11120 Belgrade, Serbia*

*³⁾Technical University of Košice, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling,
Institute of Recycling Technologies, Letná 9, 042 00, Košice, Slovensko*

**Corresponding author, e-mail: ngajic@tmf.bg.ac.rs, Tel.: +381 60 5236 021*

Abstrakt

Príspevok je venovaný termodynamickej analýze recyklácie sekundárnych materiálov na báze olova v rotačnej peci pyrometalurgickou metódou. Termodynamické údaje boli určené použitím Outokumpu HSC Chemistry softwaru, verzie 8.0. Termodynamické parametre procesu, enthalpia (ΔH), entropia (ΔS) a zmena Gibbsovej energie (ΔG) pre každú z reakcií boli vypočítané ako funkcia teploty. Zostrojený bol fázový diagram v podmienkach konštantného parciálneho tlaku kyslíka. Uvažovaná bola teplota v rozsahu 50 až 1450°C. Na základe modelovania procesu recyklácie sekundárneho olova, bola určená optimálna teplota a tiež mechanizmus spracovania.

Kľúčové slová: olovo, termodynamická analýza, rotačná pec

Abstract

This paper presents a thermodynamic analysis of secondary lead materials recycling process mechanism in rotary furnace by pyrometallurgical method. Thermodynamic data were determinate using Outokumpu HSC Chemistry software modeling package 8.0. The thermodynamic parameters of the process, enthalpy (ΔH), entropy (ΔS) and Gibbs energy (ΔG), for each of reactions were calculated as a function of temperature. Also the phase stability diagram for constant partial pressure of oxygen was constructed. The temperature range that was considered is 50 to 1450°C. On the basis of presented process modeling of secondary lead recycling, optimal temperature and mechanism of process were defined.

Keywords: lead, thermodynamic analysis, rotary furnace

Introduction

As global population is expected continuesly to grow, and countries become more developed, there is no doubt that demand for metal such as lead will grow. Considering that the primary sources of metals are almost exhausted, secondary sources are becoming increasingly important. Therefore, recycling of utilized materials containing lead is used in order to conserve natural resources. Overall, the secondary lead has already become the major source of global lead supply, and today lead is produced more by recycling than is mined [1].

The major source of raw materials for lead worldwide recycling are lead-acid batteries from motor vehicles, but also they are the main consumer of lead materials [2]. Furthermore, lead acid batteries are highly recyclable consumer product and lead can be recycled during the process with a low energy input to the processes, while lead emissions are maintained within the low limits required by environmental regulations. These indicates that lead-acid battery recycling is important not only for the recovery of lead but also for efficient waste management in a bid attempt to eliminate hazardous environmental impact [3,4]. According to statistics gathered, the trend of waste lead-acid batteries recycling is shown on Fig. 1.

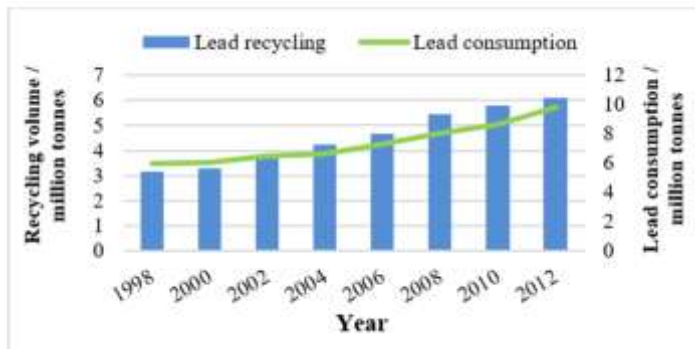


Fig. 1: The trend in the world's lead-acid battery recycling [1]

The thermodynamics of lead production from primary resources have long been established, but secondary smelters are facing different challenges [5].

In this paper, thermodynamics of processes of lead-acid battery recycling by pyrometallurgical method was examined towards process optimization by using thermodynamic software. Using thermodynamic modelling techniques a diagram of phase stability and ΔG -T dependency diagram were constructed.

1 Process modeling

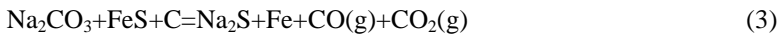
The thermodynamic software Outokumpu HSC 8.0 was used for thermodynamic calculations of lead-acid batteries waste melting. This software is specially applied in pyrometallurgical processes for multiphase and multicomponent systems such as investigated system [6].

1.1 Materials

The considered starting material is:

- 10 ton battery scrap with plastics, consisting of 33% Pb(Sb), 39% PbSO₄, 18% PbCO₃, 6% H₂SO₄ (30 wt%) and 4% the rest.
- The 400 kg Na₂CO₃, 330 kg Fe and 540 kg C is added.

Following the assumption of charge material composition for recycling process following chemical reaction were considered:



Using thermodynamic software HSC 8.0 a phase stability diagram for the Pb- O- C system for constant partial pressure of oxygen was constructed.

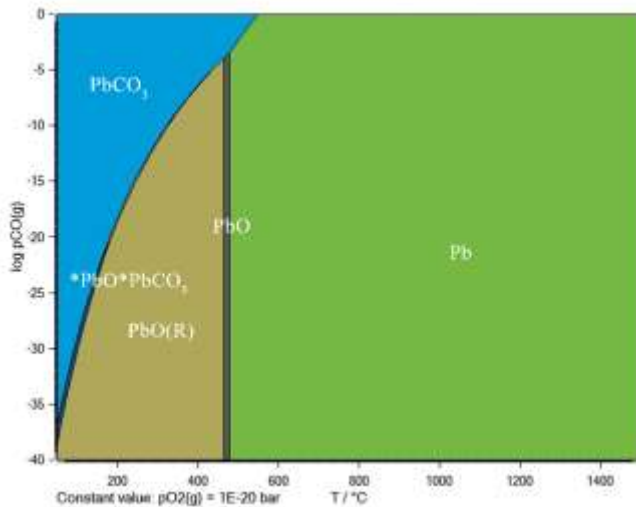


Fig. 2: Tpp phase stability diagram for Pb-O-C system for constant partial pressure of oxygen

In Fig. 2 phase stability diagram show that in reductive conditions, stability areas of liquid lead is predominance. By adjustment of process parameters, lead could be formed at temperatures above 500°C for pure substances, but in real conditions there are other charge constituents that have influence on these values as can be seen in following analysis.

Fig. 3 shows ΔG -T diagram obtained by calculations in thermodynamic software based on reactions proposed in this work. The temperature range that was considered is 50 to 1450°C.

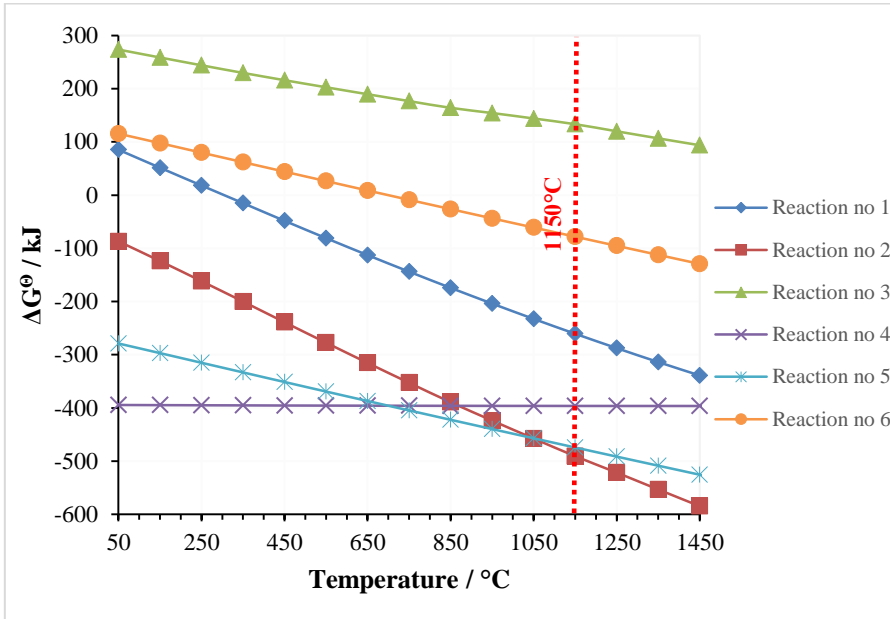


Fig. 3 Gibbs free energy diagram of the main reactions during recycling process

On the basis of temperature dependencies of the ΔG for given reactions, possible mechanism of recycling process was determined.

2 Results and discussion

The reduction of lead scrap into metallic lead requires the addition of carbon and iron as reducing agents. When the system reaches a temperature of 1150°C conditions become suitable for liquid metal forming and direct reduction present majority in process mechanism. The slag is initially composed of mainly iron sulfide but with increasing reduction conditions, formation of the metallic Fe is occurred.

First PbSO_4 reacts with metallic Fe and C forming FeS, carbon gas (CO_2) and metallic Pb. Then PbCO_3 reacts with C, resulting in the formation of metallic Pb and carbon gases (CO , CO_2). After these reactions, occurred, the conditions

are suitable for the Na_2CO_3 react with FeS and reducing agent, carbon, to form sodium sulfide, metallic Fe and carbon gases (CO and CO_2).

Conclusion

The thermodynamics of lead recycling have been studied in this work. A key issue was the understanding of the chemistry and stability of different phase at defined temperatures. The thermodynamic calculations for the considered reactions were performed. Obtained calculation results have been used to construct ΔG -T dependency diagram and phase stability diagram for typical Pb recycling processes. The thermodynamic HSC software proved to be corresponding for analyzing a multicomponent multiphase system such as lead-acid batteries waste.

Acknowledgements

This paper is a result of the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia, project “Innovative synergy of by-products, waste minimization and clean technology in metallurgy” No. 34033 and supported by VEGA 1/0442/17.

References

- [1] International Lead Association: <https://www.ila-lead.org/lead-facts/lead-production-statistics>
- [2] Garche J. et al.: Lead-Acid Batteries for Future Automobiles, 2017, 575–598
- [3] Tidblad A.A. et al.: Batteries – present and future challenges, 2011, 3-28
- [4] Trpčevská J., Laubertová M.: Kovový odpad a jeho spracovanie, 2015, ISBN: 978-80-553-2365-7
- [5] Arnout S. et al.: Thermodynamic of lead application, 2011, European Metallurgical Conference
- [6] Plešingerová B.: Termodynamické výpočty silikátových sústav s programom HSC s porozumením a ľahko / Košice : TU – 2013. – 157 s. – ISBN 978–80–553–1406–8.