

## **STEELMAKING SLAGS AS RESOURCE OF SECONDARY METALS**

### ***OCELIARENSKÉ TROSKY AKO ZDROJ DRUHOTNÝCH KOVOV***

*\*Tomáš Havlik*

*\*Technical university of Košice, Faculty of Metallurgy, Institute of Recycling Technologies, Letná 9, 042 00 Košice, Slovakia*

*\*Corresponding author: e-mail: tomas.havlik@tuke.sk,*

*Phone: +421 55 6022428*

#### **Abstract**

During steelmaking is generated rather big amount of steelmaking slag. This is generally created by alloy of oxides of fluxes and removed unwanted admixtures from produced steel. Nowadays is steelmaking slag used out of metallurgy mostly in civil engineering, road construction, landfill daily cover, cement production, fertiliser production and other. Only small part is recycled in order to recovery of metals as iron, chromium, tungsten, nickel and also rare earth elements. Their content and total composition depends on steel production method and used machinery. This contribution dealt and analyses with the possibilities of material recycling of metals from steelmaking slags and possible methods of their recovery.

**Keywords:** steelmaking slag, material recycling of metals, rare earth metals

#### **Abstrakt**

Pri výrobe ocele zákonite vzniká pomerne veľké množstvo trosky. Táto je v zásade tvorená zliatinou oxidov zložiek troskotvorných prísad a odstraňovaných nežiadúcich prímiesí z vyrábanej ocele. V súčasnosti je prevážne využitie trosiek mimo hutníckeho priemyslu najmä v stavebníctve, inžinierskych stavbách, terénnych úpravách, vo výrobe cementu, prípadne v priemysle umelých hnojív. Len malá časť sa recykluje za účelom opätovného získavania kovov obsiahnutých v troske. Oceliarské trosky však obsahujú významné množstvá zaujímavých kovov ako železo, chróm, wolfram, nikel a tiež kovy vzácnych zemín. Ich obsah a celkové zloženie závisí od spôsobu výroby ocele a tiež použitého agregátu. Tento príspevok

pojednáva a analyzuje možnosti materiálovej recyklácie kovov obsiahnutých v oceliarských troskách a možných postupoch ich získania.

**Kľúčové slová:** oceliarská troska, materiálová recyklácia kovov, prvky vzácnych kovov

## 1 Úvod

Oceľ je celosvetovo najviac vyrábaným kovom v množstve cca 1.5 mld ton za rok. Samotná výroba je sprevádzaná tvorbou viacerých odpadov, významným je troska v množstve okolo 100 až 160 kg na tonu vyrobenej ocele v závislosti od typu výroby a druhu ocele, čo predstavuje celkove cca 0.19 mld ton trosky ročne.

Oceľ je zliatina železa s uhlíkom a legovacích prvkov ako mangán, chróm, volfrám, kremík, mangán a iné. Oceľ možno vyrábať vo viacerých typoch taviacich agregátov, najpoužívanejším taviacim agregátom na svete je kyslíkový konvertor. Na Slovensku sa oceľ vyrába primárne v kyslíkovom konvertore (US Steel Košice, s.r.o) a pretavovaním šrotu v elektrických oblúkových peciach (Železiarne Podbrezová, a.s. a Slovakia Steel Mills, a.s., Strážske). Vsádzka do výroby je tvorená surovým železom, oceľovým šrotom a troskotvornými prísadami. Znižovanie obsahu prímiesových prvkov sa deje oxidáciou pomocou vdúvaného kyslíku, kedy v zásade tieto prímеси vyhoriavajú a ich oxidy prechádzajú do trosky alebo odchádzajú vo forme plynov.

Sortiment vyrábaných ocelí je veľmi široký a vyrábané triedy ocelí sa líšia množstvom prítomných prímiesí a legúr. Tab. 1 ilustruje základný sortiment vyrábaných ocelí.

Okrem základných druhov ocelí existujú aj rôzne druhy špeciálnych ocelí. Samotnú kategóriu tvoria aj ferozliatiny, nevyhnutné pre legovanie ocelí. Tento sortiment samozrejme rozširuje plejadu prítomných prímiesí. V tab. 2 sú zhrnuté prímеси v oceliach.

**Tab. 2** Prímеси v oceliach

prímеси	
	C
škodlivé	S, O <sub>2</sub> , P, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , As, Sb, Pb, Sn, Zn, Cd, Hg, ...
zliatinové/prospešné	Mn, Si, Cr, Ni, Mo, V, W, Al, B, Co, Cu, Nb, Ta, ...
PVZ (dezoxidácia)	Ce, lantanoidy,...

**Tab. 1** Triedy a druhy vyrábaných ocelí

Trieda ocele	Druh ocele podľa chemického zloženia		
10	Konštrukčné ocele akostí (chemické zloženie sa spravidla neudáva a nezaručuje)	Obsah fosforu a síry v hotovom výrobku sa nezaručuje, zaručuje sa iba v skúšobnej vzorke pri oceliach 10 400 a 10 451	
11		Obsah fosforu a síry sa zaručuje v hotovom výrobku, príp. v skúšobnej vzorke	
12		uhlikové na cementovanie na zušľachtovanie pružinové	
13		ocel: Mn; Si; Mn - Si	
14		zliatinové: na cementovanie na zušľachtovanie na priame kalenie na nitrídobanie pružinové	ocel: Cr; Mn - Cr; Si - Cr; Cr - Al; Cr - Mn - Si
15		ocel: Cr - Mo; Cr - V; Mn - Cr - Mo; Mn - Cr - V; Cr - Mo - V; Cr - Mo - Al	
16		ocel: Ni; Cr - Ni; Cr - Ni - Mo; Ni - Cr - W	
17	zliatinové s vysokým obsahom prísadových prvkov	ocel: koróziivzdorné žiaruvzdorné žiarupevné fyzikálne a i.	
18	Spekané prášky ocelové a liatinové (uhlikové a zliatinové). Spekané karbidy.		
19	Nástrojové ocele:uhlikové, zliatinové, zliatinové rýchlirezne, zliatinové na liate nástroje		

V procese tavenia sa potom prímеси zákonite distribuujú medzi kov, trosku a plynnú fázu. Výsledkom je potom okrem iného aj tvorba trosky. Táto reprezentuje zliatinu alebo zmes oxidov kovov odstránených z ocele a troskotvorných prísad kovov. Tab. 3 zobrazuje typické chemické zloženie oceliarskych trosiek z jednotlivých agregátov podľa rôznych autorov.

**Tab.3** Chemické zloženie oceliarskych trosiek [1]

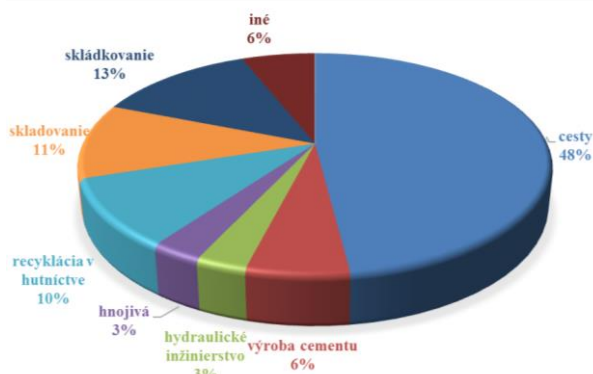
Literatúra	typ trosky	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	voľné CaO
Das	BOF	47.9	12.2	1.2	0.8	26.3	-	-	0.3	0.3	-	3.3	-
Juckes	BOF	36-45	10-15	1-3.4	4.1-7.8	-	-	19-24	0.1-0.2	2.7-4.3	-	1-1.5	2.5-12
Mahieux	BOF	47.5	11.8	2	6.3	-	22.6	-	-	1.9	0.5	2.7	-
Poh	BOF	52.2	10.8	1.3	5.04	17.2	10.1	-	-	2.5	0.6	1.3	10.2
Shen	BOF	39.3	7.8	0.98	8.56	-	38.06	-	0.0	4.2	0.9	-	-
Shi	BOF	30-55	8-20	1-6	5-15	10-35	-	-	0.1-0.2	2-8	0.4-2	0.2-2	-
Tossavainen	BOF	45	11.1	1.9	9.6	10.7	10.9	-	-	3.1	-	-	-
Waligora	BOF	47.7	13.3	3	6.4	-	24.4	-	-	2.6	0.7	1.5	9.2
Xuequan	BOF	45-60	10-15	1-5	3-13	7-20	3-9	-	-	-	-	1-4	-
Barra	EOP	29.5	16.1	7.6	5	-	32.56	-	0.6	4.5	0.78	0.6	-
Lurcan	EOP	24.4	15.4	12.2	2.9	34.4	-	-	-	5.6	0.56	1.2	-
Manso	EOP	23.9	15.3	7.4	5.1	-	-	42.4	0.1	4.5	-	-	0.5
Shi	EOP	35-60	9-20	2-9	5-15	15-30	-	-	0.1-0.2	3-8	-	0.0-3	-
Tosavainen	EOP	38.8	14.1	6.7	3.9	5.6	20.3	-	-	5	-	-	-
Tsakiridis	EOP	35.7	17.5	6.3	6.5	-	26.4	-	-	2.5	0.8	-	-
Nicolae	panva	49.6	14.7	25.6	7.9	0.44	0.22	0.17	0.8	0.4	-	0.2	-
Shi	panva	30-60	2-35	5-35	1-10	0-15	-	-	0.1-1	0-5	-	0.1-0.4	-
Qian	panv	49.5	19.6	12.3	7.4	-	0.9	-	-	1.4	-	0.4	2.5
Seiten	panva	50.5-57.5	3-20	4.3-19	7.5-12	-	1.6-3.3	-	-	0.4-0.5	0.3-0.9	0-0.01	3.5-19
Tossavainen	panva	42.5	14.2	22.9	12.6	0.5	1.1	0.4	-	0.2	-	-	-

Veľmi dôležité je fázové zloženie trosiek, ktoré v skutočnosti aj predurčuje jej eventuálne ďalšie využitie. Tab. 4 zobrazuje typické fázové zloženie trosiek z výroby železa a ocele.

**Tab. 4** Fázové zloženie trosiek [1]

Reference	Slag	Mineralogical phases
Barra et al. [16]	EAF	CaCO <sub>3</sub> , FeO, MgO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Al(AlSiO <sub>7</sub> ), Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Geiseler [29]	—	2CaO·SiO <sub>2</sub> , 3CaO·SiO <sub>2</sub> , 2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FeO, (Ca, Fe)O (calciowustite), (Mg, Fe)O (magnesiowustite), free MgO, CaO
Juckes [8]	BOF	C <sub>3</sub> S, C <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> F, RO phase (FeO-MgO-CaO-FeO), MgO, CaO
Luxán et al. [17]	EAF	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Al(AlSiO <sub>7</sub> ), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>14</sub> Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>8</sub> , MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>
Manso et al. [28]	Ladle	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Mg, Ca(OH) <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> CaMg, MgO, Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> , β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , SO <sub>4</sub> Ca
Nicolae et al. [20]	BOF	2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, FeO
Nicolae et al. [20]	EAF	MnO <sub>2</sub> , MnO, Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Fe <sub>7</sub> SiO <sub>10</sub>
Nicolae et al. [20]	Ladle	CaO·SiO <sub>2</sub> , CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , CaS, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Qian et al. [21]	EAF	γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> , CFMS, FeO-MnO-MgO solid solution
Qian et al. [21]	Ladle	γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> , MgO
Reddy et al. [25]	BOF	2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 2CaO·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 2CaO·SiO <sub>2</sub> , CaO
Reddy et al. [25]	BOF <sup>a</sup>	2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3CaO·SiO <sub>2</sub> , 2CaO·SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Tossavainen et al. [13]	Ladle	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> , MgO·β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
Tossavainen et al. [13]	BOF	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , FeO-MnO-MgO solid solution, MgO
Tossavainen et al. [13]	EAF	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Spinel solid solution (Mg, Mn)(Cr, Al) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , wustite-type solid solution ((Fe, Mg, Mn)O), Ca <sub>2</sub> (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Tsakiridis et al. [19]	EAF	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , 4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Al(AlSiO <sub>7</sub> ), Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> , 2CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgO, SiO <sub>2</sub>
Wächsmuth et al. [30]	BOF	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> , FeO, 2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Z uvedeného vyplýva, že oceliarské trosky sú tvorené prevažne inertnými fázami na báze skla. Vyhláška MŽP SR 365/2015 Z.z. Katalóg odpadov zaraďuje nespracovanú oceliarsku trosku do skupiny 10 02 01 ako ostatný odpad "O". Z toho aj vyplýva jej ďalšie použitie. Obr. 1 zobrazuje percentuálne využitie oceliarskej trosky v jednotlivých oblastiach.



**Obr. 1** Využívanie oceliarskej trosky v jednotlivých oblastiach

Z uvedeného vyplýva, že oceliarenské trosky sú v podstate zliatinou, resp. zmesou fází na báze oxidov vápnika, kremíka, hliníka, železa, horčíka, mangánu a podobne. Druhotné využitie trosky je najmä v stavebníctve a inžinierskych stavbách ako stavebný materiál, pri terénnych úpravách, pri výrobe cementu a výrobe umelých hnojív. Veľmi malá časť sa recykluje za účelom opätovného získavania kovov. Tieto aktivity sú zamerané v podstate len na získavanie železa.

Podrobnejšie chemické analýzy však ukázali, že v oceliarenských troskách sa okrem základných kovov nachádzajú aj minoritné kovy. Ich prítomnosť je významnejšia v oceliarenských troskách z pretavovania šrotu v elektrických oblúkových peciach, kde sa dostali do tavenia spolu so vsádzkou kovového šrotu. Tab. 5 zobrazuje prítomnosť ďalších kovov v oceliarenských troskách. V kontexte súčasnej situácie je potrebné pripomenúť, že niektoré z týchto kovov patria do zoznamu kritických prvkov pre Európsku úniu [2].

**Tab. 5** Obsahy prvkov vzácnych zemín v troskách [3]

kov [ppm]	oceliarenská troska						
	konvertor	EOP	panva		konvertor	EOP	panva
<b>Nb</b>	30.4	146	2.5	<b>Eu</b>	1.74	0.15	0.31
<b>Ta</b>	1	22	0.2	<b>Gd</b>	6.96	0.8	1.6
<b>Sc</b>	14	1	3	<b>Tb</b>	1.13	0.1	0.2
<b>Y</b>	34.2	4.1	13.8	<b>Dy</b>	6.58	0.9	1.6
<b>La</b>	36.6	9.4	12.7	<b>Ho</b>	1.29	0.1	0.3
<b>Ce</b>	73	18.1	26.3	<b>Eu</b>	3.62	0.5	0.8
<b>Pr</b>	8.55	2	3.4	<b>Tm</b>	0.5	<i>nd</i>	0.1
<b>Nd</b>	31.3	8.4	12.4	<b>Yb</b>	3.16	0.3	0.7
<b>Sm</b>	6.83	0.9	1.8	<b>Lu</b>	0.48	<i>nd</i>	0.1
<b>#PVZ</b>					<b>261.34</b>	<b>214.75</b>	<b>81.87</b>

Hoci by sa mohlo zdať že celkový obsah týchto kovov je nízky, ich cena je často extrémne vysoká. Toto ponúka možnosti spracovania oceliarenských trosiek v novom kontexte.

## 2 Návrhy pre budúcnosť

Tab 6 ilustruje potenciál spracovania oceliarenských trosiek vo svetle materiálovej recyklácie tak, ako to ukladá Zákon 79/2015 Z.z. o odpadoch

[4] §6, ods.1. Tab 6 uvádza priemerný obsah kovov v oceliarskej troske, ich cenu a teoretický výnos pri spracovaní jednej tony trosky vzhľadom na výťažnosť kovov.

**Tab 6** Obsah kovov v oceliarskej troske a ich ekonomický potenciál

<b>kov</b>	<b>obsah [%]</b>	<b>cena [US\$/t]</b>	<b>priemer</b>	<b>výnos [US\$/t]</b>	<b>poradie absolútne</b>	<b>poradie bez oxidov</b>
Fe	0.5-30	55-70	20	12	13	9
Si	0.5-6	6700	3.5	234	6	
Mg	4.5	2500	4	100	9	
Ca	3-22	22000	13	2860	1	
Al	0.2-22	1860	10	186	8	
Hg	<4*10 <sup>-7</sup>	2000	0.0000003	0.0006	23	18
Mn	0.8-6	2060	3.4	70	10	6
As	5.3*10 <sup>-6</sup>	2400	0.0000053	0.12	19	15
Pb	<0.4	2601	0.3	7.8	14	10
Zn	2.5*10 <sup>-4</sup>	2788	0.00025	0.69	17	13
Ti	<0.04	4800	0.03	0.14	20	
Cu	<0.4	6420	0.03	1.92	15	11
Cr	0.3-6 (17)	10000	10	1000	2	1
Ni	0.3-4.5	13160	2.4	316	4	3
Cd	4.5*10 <sup>-7</sup>	18500	0.0000004	0.0074	22	17
Mo	0.05-1	26000	0.3	0.78	16	12
W	0.2-4	30300	2.1	636.3	3	2
Co	0.2-1	33000	0.6	198	7	5
Nb	<0.5	42280	0.1	42.2	11	7
Ce	4*10 <sup>-5</sup>	60000	0.00002	0.01	21	16
V	0.05-1 (6)	88000	0.2	17.6	12	8
Ta	2.2*10 <sup>-6</sup>	151800	0.0000011	0.16	18	14
PVZ	2*10 <sup>-4</sup>		0.0002	273	5	4
	Ta	151800				
	Sc	20000000				
	Y	75000				
	La	37000				
	Ce	37000				
	Pr	660000				
	Nd	45000				
	Sm	5000000				
	Eu	10000000				
	Gd	14600000				
	Tb	15000000				
	Dy	4700000				
	Ho	650000				
	Er	17500000				
	Tm	1000000				
	Yb	150000				
	Lu	3000000				
				<i>priemerná cena PVZ: 5447400 US\$/t</i>		

### **3 Výsledky a diskusia**

Z prezentovaných výsledkov vyplýva, že oceliarské trosky sú potenciálnym zdrojom hodnotných kovov. Vzhľadom na relatívne malé prítomné množstvá, sa stanovilo poradie zaujímavých kovov s ohľadom na možný ekonomický prínos v poradí: Cr, W, Ni, PVZ, Co. Samozrejme, železo vždy ostáva v popredí záujmu.

Keďže obsah záujmových kovov je relatívne nízky až veľmi nízky, je potrebné určiť zmysluplné metódy ich získania. Troska je výsledkom vysokoenergetického pyrometalurgického procesu a preto v obecnosti ich ďalšie pyrometalurgické spracovanie sa neukazuje ako účelné. V každom prípade bude potrebné z počiatku aplikovať sofistikované fyzikálno-mechanické spôsoby úpravy trosky na báze zdrobňovania a prípravy rôznych zrnitostných frakcií s následným triedením na báze magnetických vlastností a/alebo povrchových vlastností. Následne budú získané koncentráty jednotlivých kovov spracovávané hydrometalurgicky s cieľom získania jednotlivých kovov a nerozputný zvyšok bude použitý k aplikáciám, ako v súčasnosti.

Pozornosť je potrebné zamerať aj na železo, ktoré je v princípe potrebné nakoncentrovať na hranicu, akceptovateľnú pre prípravu aglomerátu na výrobu surového železa.

### **4 Záver**

Celosvetovo ročne vzniká okolo 160 miliónov ton oceliarských trosiek. Ich chemické a fázové zloženie umožňuje ich spracovanie najmä v stavebníctve. Materiálová recyklácia oceliarských trosiek za účelom získania kovovej hodnoty sa v zásade nerealizuje, keďže hlavné podiely trosiek tvoria oxidy a komplexné oxidy vápnika, kremíka, hliníka, horčíka, železa a podobne. Získavanie týchto kovov z ich primárnych surovín je podstatne efektívnejšie ako z trosiek.

Podrobnejšie analýzy však ukázali, že oceliarské trosky sú potenciálnym zdrojom aj ďalších kovov, ktorých cena je často podstatne vyššia, ako cena základných kovov, čím sú potenciálne zaujímavým zdrojom kovov, ako chróm, wolfram, nikel, kobalt a najmä kovy vzácnych zemín. Samozrejme, oceliarske trosky ostávajú aj naďalej potenciálnym zdrojom železa ako súčasť vsádzky pre výrobu surového železa.

## **PodĎakovanie**

Táto práca vznikla za pomoci Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591 a bola riešená v spoločnom Laboratóriu spracovania priemyselných odpadov LSPO medzi ÚRT FMMR TUKE a ŽP VVC, s.r.o. Podbrezová ako súčasť riešenia environmentálnej výskumnej úlohy ŽP VVC s.r.o.: Spracovanie odpadov metalurgického procesu v ŽP a.s. – ENVIROMENT

## **Literatúra**

- [1] Yildirim, I.Z., Prezzi M.: Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag In: *Advances in Civil Engineering*, October 2011, p.1-13. - doi:10.1155/2011/463638
- [2] Critical raw materials: [http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical\\_en](http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en)
- [3] Kasina, M., Michalik, M. (2017): Iron metallurgy slags as potential source of critical elements – Nb, Ta and REE In: *Mineralogia*, 48, No 1-2, p.15-28
- [4] Zákon 79/2015 Z.z. zo 17. marca 2015 o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov