

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE VYSOKOPECNÝCH ÚLETOV

Zuzana HOANG TRUNG, Tomáš HAVLÍK

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov,
Letná 9, 042 00 Košice, Slovensko, E-mail: zuzana.hoang.trung@tuke.sk, tomas.havlik@tuke.sk

Abstrakt

Pri výrobe surového železa v šachtovej peci vzniká veľké množstvo úletov, ktorých základnou zložkou sú oxidy Fe s významným podielom ťažkých neželezných kovov, najmä Zn a Pb. Táto práca sa zamerala na možnosť hydrometalurgického spracovania vysokopecného úletu za normálnych podmienok teploty a tlaku. Úlet s obsahom Zn sa lúhoval v roztokoch 0,5 M, 1M a 2 M H_2SO_4 pri troch teplotách. Hlavným cieľom práce bolo vylúhovanie Zn do roztoku, zatiaľ čo Fe by malo zostať v tuhom zvyšku. Na základe výsledkov, z vysokopecného úletu možno Zn hydrometalurgicky efektívne odstrániť, pričom Fe zostáva v tuhej fáze a možno ho recyklovať v procese výroby železa.

Kľúčové slová: hydrometalurgia, lúhovanie, zinok, železo, kyselina sírová

Úvod

Jedným z najdôležitejších problémov, ktorým čelia výrobcovia ocele je otázka ochrany životného prostredia. V toku materiálov pri výrobe a spracovaní surového železa a ocele vzniká celý rad odpadov, ako prach, kal, stery, odpadová voda s obsahom problémových ťažkých neželezných kovov. Tieto odpady ešte stále nie sú efektívne prepracovávané, čím spôsobujú ekonomické a ekologické straty. Vzhľadom na sústavné zvyšovanie cien a ekologických poplatkov za skladovanie a tiež rastu tlaku európskych smerníc s nakladaním odpadov je táto úloha čoraz náročnejšou.

Chemická analýza úletov z vysokej pece ukazuje na prítomnosť prevažne železa. Ďalšími prítomnými prvkami sú zvyčajne Si, Mn, C a tiež ťažké kovy Zn, Pb, Cd, Ni, Cr a podobne. Z mineralogických analýz vyplýva prítomnosť železa v týchto odpadoch v oxidickej forme ako hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 a ferit $ZnFe_2O_4$. Zinok je prítomný zväčša v dvoch zlúčeninách, oxidickej ako zinkit ZnO a feritickej ako franklinit $ZnFe_2O_4$, prípadne ako komplexný franklinit, napr. $(ZnMnFe)_2O_4$ [1]. Mineralogická forma prítomnosti zinku je základným ukazovateľom efektívneho spracovania odpadov z výroby železa a ocele. ZnO je v princípe ľahko spracovateľná forma, ako pre pyrometalurgický, tak aj pre hydrometalurgický spôsob, ale ferity sú vo všeobecnosti veľmi odolné voči spracovaniu.

V snahe riešiť tento problém sa doteraz navrhlo niekoľko postupov a procesov [2], či už pyrometalurgických, alebo hydrometalurgických. Z pyrometalurgických sú známe Waelzov proces [3] alebo plazmová technológia [4].

Hydrometalurgickým spracovaním možno odstrániť zinok alkalickými metódami [5,6] alebo kyslými [1,7-10]. Problémom pri odstraňovaní zinku je forma jeho prítomnosti. Väčšina zinku býva prítomná vo forme franklinitu a ten je značne odolný voči lúhovaniu. Alkalické metódy sa zdajú byť veľmi výhodné, pretože ťažké kovy Zn, Pb, Cd a podobne sa v alkáliách lúhujú, zatiaľ čo železo je inertné. Tieto metódy však vyžadujú značne koncentrované lúhovacie roztoky, nehľadiac na to, že zinok, prítomný vo franklinite sa lúhuje veľmi obtiažne a tak je často nutné zaradiť do procesu aj medzistupeň termickej úpravy. Kyslé lúhovanie nevyžaduje také koncentrované roztoky, ako alkalické, avšak do roztoku prechádza aj časť železa. Aj v tomto prípade je franklinit pomerne odolný voči spracovaniu a preto o výhodách metódy kyslého lúhovania okrem prevádzkových nákladov rozhoduje aj použité médium, napr. relatívne lacná kyselina octová, lacná a dostupná kyselina sírová, alebo agresívne chloridové prostredie.

Získanie vylúhovaných kovov z roztoku kyseliny sírovej je relatívne lacný a jednoduchý proces. Zvyšný tuhý produkt možno haldovať ako ostatný odpad, alebo ho recyklovať späť do výroby železa alebo ocele. Snahou by malo byť nájsť proces, v ktorom by sa do roztoku lacným spôsobom previedli ťažké neželezné kovy a železo by ostalo v tuhom zvyšku. Po odstránení týchto kovov z lúhovacieho roztoku by sa tento opätovne recykloval do kroku lúhovania. Toto je hlavným cieľom predkladanej práce.

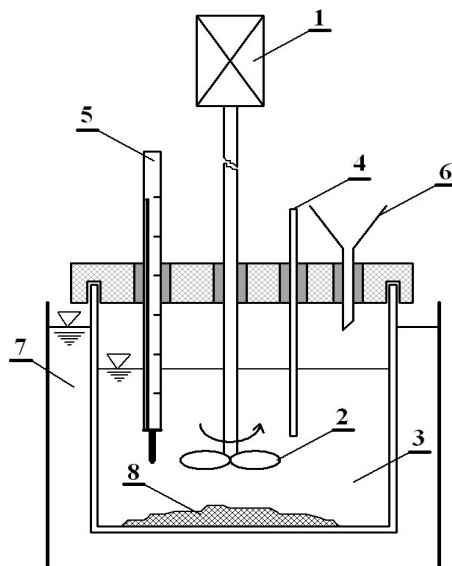
Experimentálna časť

Pre experimenty lúhovania sa použil vysokopecný úlet. Získaný úlet sa najprv podrobil mechanickej úprave, sušeniu, drveniu a triedeniu na sítach s veľkosťou zrna 100 μm , za účelom získania jemnozrnného podielu, vhodného pre účely hydrometalurgického spracovania. Chemické zloženie upraveného úletu uvádza tabuľka č.1.

Tabuľka 1. Chemická analýza najčastejšie sa vyskytujúcich prvkov v študovanom úlete [%]

Prvok	Fe	Si	Zn	Pb	Sb	Sn	Cu	Cr	strata žiarom
Obsah [%]	32,94	5,58	1,54	0,15	0,15	0,17	0,24	stopy	20,24

Experimenty lúhovania upraveného vysokopecného úlete sa realizovali na laboratórnom zariadení, ktoré sa skladalo z termostatu, upraveného uzatvoreného skleneného reaktora o objeme 600 ml s otvormi na meranie teploty a odber vzorky, obr.1 [11].



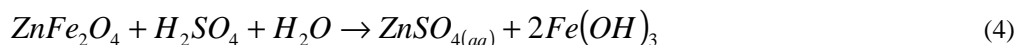
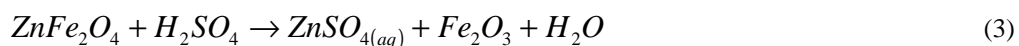
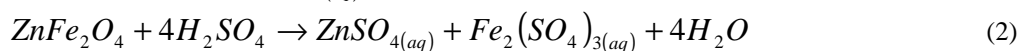
Obrázok 1. Schéma aparatury pre lúhovanie v systéme tuhá – kvapalná fáza

1 – náhon miešadla s konštantne nastaviteľnými otáčkami; 2 - miešadlo; 3 –lúhovací rmut; 4 – odber kvapalnej vzorky; 5 - teplomer; 6 – otvor; 7 -termostat; 8 –vzorka

Reaktor bol ponorený do vodného kúpeľa. Rmut sa miešal skleneným miešadlom, pripojeným na elektromer s meniteľnými otáčkami. Teplota sa merala ortuťovým teplomerom. Lúhovacím činidlom bola kyselina sírová o koncentráciách 0,5 M, 1M a 2M a objem lúhovadla bol 300 ml. Experimenty lúhovania prebiehali pri zvolených teplotách 20 °C, 50 °C, 80 °C pri atmosférickom tlaku. Navážka úlete pre experimenty bola 50g. Po vsypaní úlete do lúhovacieho roztoku sa začal merať čas. V stanovených časových intervaloch 15, 30, 45, 60, 90 a 120 minút sa odoberali vzorky o objeme 5 ml, filtrovali a analyzovali na obsah zinku a železa metódou atómovej absorpčnej spektrometrie (Varian Spektrometer AA 20+). Po ukončení lúhovania sa zvyšok roztoku podrobil filtrácií. Konečný objem roztoku po lúhovaní sa meral za účelom korekcie hodnôt obsahov zinku a železa v dôsledku odparenia vody a odberu vzorky. pH sa meralo pomocou digitálneho pH metra OP-110. V každom experimente sa rmut miešal konštantnou rýchlosťou 300 otáčok za minútu.

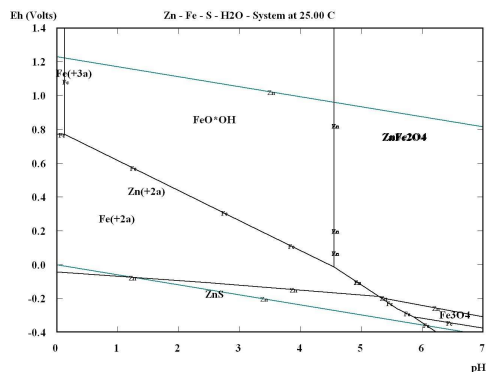
Výsledky a diskusia

Reakcie lúhovania sledovaných zložiek v systéme sa riadia rovnicami

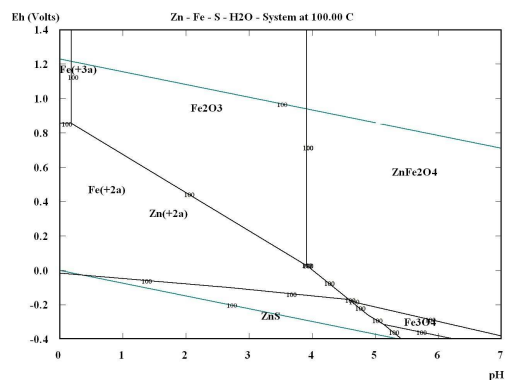


pričom rovnica (2) je termodynamicky výhodnejšou, ako rovnica (3) a (4) v celom rozsahu uvažovaných teplôt.

Z termodynamického štúdia [12] pomocou diagramov E-pH (obr. 2, 3) vyplývajú nasledovné skutočnosti.



Obr. 2. E-pH diagram systému Zn-Fe-S-H₂O pri 25 °C
100 °C



Obr. 3. E-pH diagram systému Zn-Fe-S-H₂O pri 100 °C

V kyslej oblasti existuje oblasť stability rozpustných iónov $Zn^{2+}_{(aq)}$ a iónov $Fe^{2+}_{(aq)}$. Zvyšovaním pH a znižovaním potenciálu rozpustné železnaté ióny vypadávajú z roztoku v podobe zrazeniny, zatiaľ čo zinok zostáva v roztoku v iónovej forme. Vo veľmi kyslej oblasti pri $pH=0$, existuje aj oblasť stability železitých iónov. Tieto sa zúčastnia lúhovania ako značne silný oxidant, pričom sa sami budú redukovať a pri spotrebovaní kyseliny sírovej reakciami lúhovania a zvýšení pH, precipitujú z roztoku ako FeOOH. Zvyšovaním teploty sa oblasť stability iónov $Fe^{3+}_{(aq)}$ rozširuje a potenciálová hranica $Fe^{2+}_{(aq)}/Fe^{3+}_{(aq)}$ sa posúva smerom ku vyšším hodnotám redox potenciálu.

Z termodynamického štúdia vyplýva možnosť zabezpečenia prevodu zinku do roztoku, pričom železo zostane v tuhom lúhovacom zvyšku kontrolou pH roztoku.

Analyza dosiahnutých výsledkov

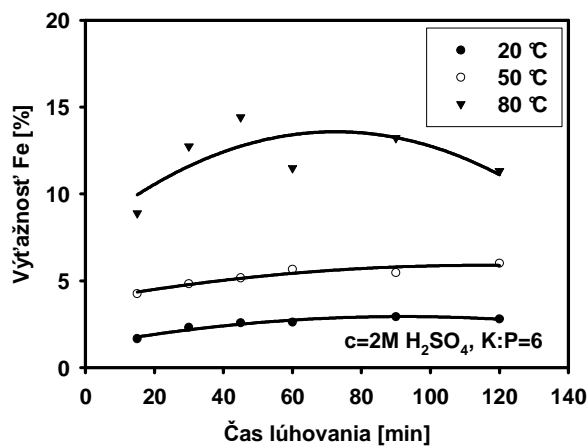
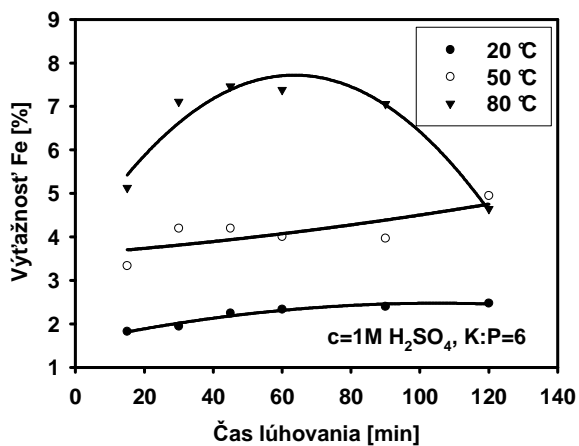
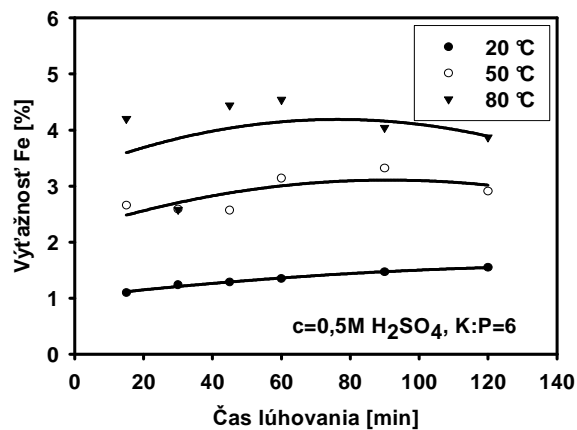
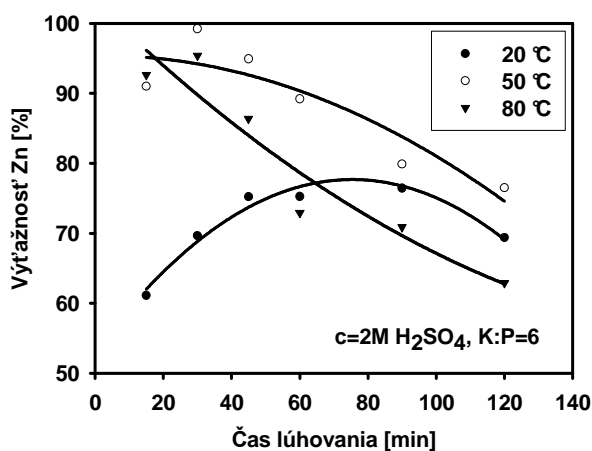
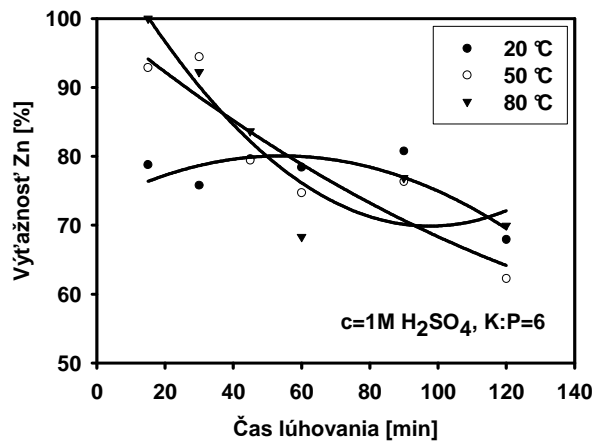
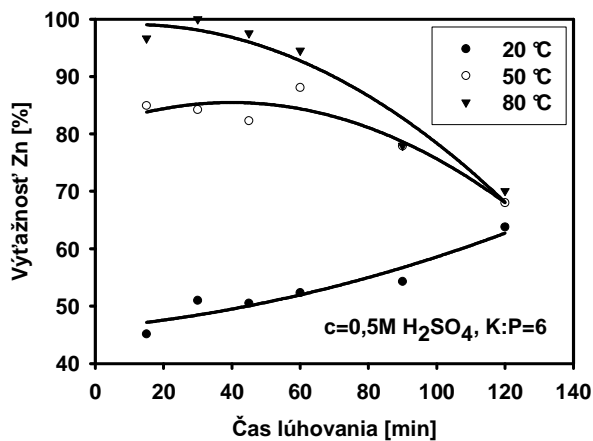
Cieľom experimentálnej časti bolo overiť lúhovateľnosť vysokopečného úletu v kyseline sírovej a dosiahnuť najvyššie výťažnosti zinku do roztoku. Na obr. 4 a-c sú znázornené kinetické krivky výťažnosti zinku v závislosti od koncentrácie kyseliny sírovej a teploty. Pri teplote 20 °C, výťažnosť Zn s dobou lúhovania rastie. Naopak, pri vysokých teplotách, v priebehu 15 minút bola dosiahnutá maximálna výťažnosť 100% Zn, lenže s časom koncentrácia zinku klesá. Z termodynamického štúdia pomocou diagramov E-pH uvedených na obrázkoch 2, 3 vyplýva, že pri $pH=0,14$ železo vypadáva z roztoku v podobe zrazeniny FeO.OH, resp. pri vysokej teplote vo forme Fe_2O_3 . Na základe toho je predpoklad, že Zn koprecipituje so železom a pravdepodobne sa aj adsorbuje na povrch vzniknutej zrazeniny. Teda inak povedané železo so sebou strháva aj časť zinku, čo vysvetľuje skutočnosť, prečo klesá výťažnosť zinku s časom.

S rastom koncentrácie kyseliny sírovej a s dobou lúhovania pri teplote 20°C spočiatku rastie výťažnosť zinku, ale v priebehu 60 – 70 min je zjavný jeho pokles. Pri použití rôznych koncentrácií kyselín sa ukázalo, že pri vysokých teplotách s časom klesá množstvo vylúhovaného zinku až po hodnotu približne 70% Zn. Pravdepodobne pri takomto obsahu Zn nastáva termodynamická rovnováha medzi zinkom rozpusteným v roztoku a zinkom, ktorý je viazaný v rámci vzniknutej zrazeniny.

Obrázok 4 d-f zobrazuje kinetické krivky lúhovania železa z úletu v závislosti od teploty a koncentrácie kyseliny sírovej. Zvyšovaním koncentrácie kyseliny rastie množstvo vylúhovaného železa, pričom toto množstvo významne závisí od teploty. Pri každej použitej koncentrácii kyseliny je pri teplote 20 °C množstvo vylúhovaného železa nízke, ale so zvyšujúcou sa teplotou toto množstvo vzrastá. Pričom pri teplote 80 °C a koncentráciách 1M a 2M H_2SO_4 je zjavný pokles množstva vylúhovaného železa s dobou lúhovania. To odpovedá teoretickému predpokladu precipitácie FeO.OH a Fe_2O_3 z roztoku.

Z priebehu kriviek vyplýva, že množstvo vylúhovaného kovu pri jednotlivých koncentráciách kyseliny sírovej závisí od použitej teploty lúhovania. So zvyšovaním teploty množstvo vylúhovaného zinku rastie. Z toho vyplýva, že teplota má značný vplyv na výťažnosť zinku. Ako vyplýva z grafov, proces je veľmi rýchly a prakticky ihneď po započatí lúhovania prejde do roztoku celé množstvo zinku z úletu, ktoré za daných podmienok do roztoku môže prejsť. Pri všetkých troch koncentráciách H_2SO_4 sa dosiahla 100 % výťažnosť Zn pri teplote 80 °C v 15 minúte odberu vzorky.

Pre získanie zinku s ohľadom na výťažnosť železa sú najvhodnejšie podmienky 50 °C a 0,5 M H_2SO_4 .



Obr. 4 a – f. Kinetické krivky výťažnosti zinku a železa pri rôznych teplotách a pri danej koncentrácii kyseliny sírovej [13,14].

Za istých podmienok sa dosiahla takmer 100 % výťažnosť zinku. Týmto experimentom sa potvrdila skutočnosť, efektívneho kyslého lúhovania, ako jedného z možných postupov spracovania odpadov z hutníckeho kombinátu. Samozrejme, že z ekonomického hľadiska je cieľom získať z hutníckeho kombinátu všetky odpady, ktoré by sa upravili do materiálu s dostatočnou koncentráciou zinku, prípadne ďalších neželezných kovov, ktoré by sme mohli týmto postupom získať.

Záver

Problematika nakladania s odpadmi s obsahom kovov zahŕňa široký okruh problémov, a v podmienkach SR, kde odpady z hutníctva predstavujú významný podiel odpadov z priemyslu je stále aktuálna.

Výsledky práce potvrdili možnosť spracovania vysokopecných úletov použitím jednoduchých hydrometalurgických postupov. Na základe výsledkov uskutočnených experimentov sa dá konštatovať, že proces vylúhovania zinku z vysokopecných úletov je veľmi rýchly a prebieha radove za minúty. Na množstvo vylúhovaného zinku má vplyv koncentrácia kyseliny sírovej a teplota. Lúhovaním úletu v roztokoch kyseliny sírovej sa dosiahla 100 % výťažnosť zinku, teda je predpoklad, že použitý úlet obsahoval Zn vo forme ľahko lúhovateľného oxidu, čiže ZnO.

Množstvo vylúhovaného železa pri jednotlivých koncentráciách závisí od použitej teploty lúhovania. So vzrastom koncentrácie kyseliny vzrastá aj množstvo vylúhovaného železa.

Optimálne podmienky pre jednoduché získanie zinku s ohľadom na výťažnosť železa sú teda 0,5M kyselina sírová, teplota 50 °C. Samozrejme tieto podmienky platia len pre daný vysokopecný úlet, nakoľko každý úlet má vlastné chemické a mineralogické zloženie. Pre ďalšie štúdium sa odporúča skúmať podmienky spracovania pre každý materiál zvlášť.

PodĎakovanie

Autori vyslovujú poďakovanie slovenskej grantovej agentúre VEGA MŠ, grant 1/2643/05 za podporu riešenia tohto projektu.

Literatúra

1. HAVLÍK, T., FRIEDRICH, B., STOPIĆ, S. 2004. Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid. In *Erzmetall* 57, 2, p. 113-120.
2. HAVLÍK, T. 2002. Možnosti spracovania oceliarských úletov a kalov. In *Zb. Súčasný stav a budúcnosť hutníctva, materiálového inžinierstva a výroby žiaruvzdorných materiálov, 50 výročie založenia HF TU v Košiciach*, s. 85-93.
3. HARP, G., KLIMA, R., STEFFEN R. 1990. Examination and Assessment Application Possibilities of Various Processes for Treatment of Iron and Steelwork Residual and Waste Materials. In *Report of Luxembourg Commission of the European Communities*.
4. POLSILAPA, S., SADEDIN, D.R., KYLLO, A.K., SWINBOURNE D.R., GRAY N.B. 2003. Zinc and Iron Recovery from EAF Dust by Hydrogen Reduction. In *ISWA 2003 Conference Proceedings*.
5. FRENAY, J., HISSEL, J., FERLAY, S. 1985. Recovery of Lead and Zinc from Electric Steelmaking Dusts by the Cebedau Process. In *Met. Soc. AIME*, p. 195-208.
6. FRENAY, J., FERLAY, S., HISSEL, J. 1986. Zinc and Lead Recovery from EAF Dusts Caustic Soda Process, Electric Furnace Proc., Treatment Options for Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust. In *Iron and Steel Soc.*, 43, p. 171-175.
7. BARRET, E.C., NENNINGER, E.H., DZIEWINSKI, J. 1992. A hydrometallurgical process to treat carbon steel electric arc furnace dust. In *Hydrometallurgy*, 30, p. 59-63.
8. HAVLIK, T., TURZAKOVA, M., STOPIC, S., FRIEDRICH, B. 2005. Atmospheric Leaching of EAF Dust with Diluted Sulphuric Acid. In *Hydrometallurgy*, 77, p. 41-50.
9. MCELROY, R.O., MCCLAREN, M. 1994. Processing of electric arc furnace dust via chloride hydrometallurgy. In *Proc. Hydrometallurgy '94, IMM*, Chapman & Hall, p. 993-1010.
10. BAIK, D.S., FRAY, D.J. 2000. Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte. In *Trans. instn., Min. Metall., Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.*, 109, p. C121-C128.
11. MIŠKUFOVÁ, A., ŠTIFNER, T., HAVLÍK, T., JANČOK, J. 2006. Získavanie využiteľných látok z hliníkových sterov. *Acta Metalurgica Slovaca*, 12, p. 303 – 312.
12. HAVLIK, T., VIDOR E SOUZA, B., BERNARDES, A.M., SCHNEIDER, I.A.H., MIŠKUFOVÁ, A. 2006. Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Acta Metalurgica Slovaca*, 12, 1, p. 42 - 53.
13. SEDLÁKOVÁ, Z., JALKANEN, H. 2005. Study od steelmaking wastes and zinc removal from them. *Helsinki University of Technology Publication in Materials Science and Metallurgy*. Espoo, p. 41, ISBN 951 22 7726 3
14. SEDLÁKOVÁ, Z. 2005. Výskyt neželezných kovov v hutníctve železa a ocele a ich možné spracovanie. *Diplomová práca*. TU Košice, s. 42