

VÝSKYT NEŽELEZNÝCH KOVŮ V HUTNÍCTVĚ ŽELEZA A OCELE A ICH MOŽNÉ SPRACOVANIE

Sedláková Z., Havlík T.

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Slovensko, e-mail: zuzana.sedlakova@tuke.sk, tomas.havlik@tuke.sk

APPEARANCE OF NON-FERROUS METALS IN IRON AND STEEL MAKING PLANT AND THEIR POSSIBLE TREATMENT

Sedláková Z., Havlík T.

Technical University of Košice, Faculty of Metallurgy, Department of Non-ferrous Metals and Waste Treatment, Slovakia, e-mail: zuzana.sedlakova@tuke.sk, tomas.havlik@tuke.sk

Abstrakt

Predložená práca sa zaoberá aktuálnou problematikou spracovania druhotných surovín, medzi ktoré patria aj odpady s obsahom neželezných kovov vznikajúce pri výrobe železa a ocele. V tejto práci sú popísané možnosti pyrometalurgického a hydrometalurgického spracovania spomínaných odpadov. Základnou zložkou týchto tuhých odpadov sú oxidy železa. Zároveň však tieto odpady obsahujú významný podiel ťažkých neželezných kovov, najmä zinok a olovo.

V práci sa navrhla schéma možného komplexného spracovania všetkých príbuzných tuhých odpadov s obsahom neželezných kovov, vyskytujúcich sa vo výrobe železa a ocele. Zároveň sa naznačil konkrétny postup hydrometalurgického spracovania úletov a kalov s obsahom zinku. Snahou je zvoliť také podmienky hydrometalurgického spracovania, aby zinok prechádzal z kalu s vysokou výťažnosťou, zatiaľ čo železo zostáva v tuhej fáze. Roztok sa spracuje za účelom získania zinku a tuhý zvyšok sa recykluje do výroby surového železa.

Abstract

The paper presents the current topic that is the processing of the secondary raw materials among which belong wastes from iron- and steel-making that contain non-ferrous metals. The possibilities of pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment of the above-mentioned wastes are described. The major components of the solid waste are iron oxides containing significant amount of non-ferrous metals, especially zinc and lead.

In this study a flow-sheet for possible complex treatment of all related solid wastes generated in iron- and steel-making is suggested. Moreover, a specific method of hydrometallurgical treatment of dusts and sludges containing zinc was suggested. The aim of the present research is to propose such conditions of hydrometallurgical treatment under which zinc will be transferred from sludge into the solution while iron remains in the form of a solid residue. Resulting solution is subsequently treated to recover zinc and solid residue is recycled into iron-making process.

Key words: hydrometallurgy, pyrometallurgy, zinc, iron, sulphuric acid

1. Úvod

V procese výroby a spracovania surového železa a ocele vzniká celý rad odpadov tak, ako je uvedené v Tab. 1. Hoci prevažná časť týchto odpadov vykazuje vysoký obsah železa, len

zriedka ich možno priamo recyklovať do procesu výroby železa a/alebo ocele. Dôvodom je práve vysoký obsah ťažkých kovov, najmä zinku, olova, cínu a kadmia, ktoré sú technologicky neprijateľné. Na druhej strane je však aj skládkovanie týchto materiálov silne obmedzené práve prítomnosťou ťažkých neželezných kovov kvôli ich toxicite. Preto sa čoraz intenzívnejšie hľadajú možnosti spracovania týchto odpadov. Obzvláštna pozornosť sa venuje odpadom s obsahom zinku, pretože tento kov sa kvôli svojmu neušľachtiteľnému charakteru ľahko uvoľňuje zo svojich zlúčenín a vzhľadom na svoju vysokú toxicitu ohrozuje svoje okolie.

Keďže sa poväčšine tieto druhotné suroviny nespracovávajú, ale len haldujú, dochádza nielen k ekologickým problémom, ale aj k ekonomickým stratám. Ako vyplýva z Tab. 1, obsah niektorých kovov, najmä zinku a olova je pomerne vysoký, často prevyšujúci obsah tohoto kovu v primárnej surovine. To znamená, že by malo byť zaujímavé aj zhodnotenie týchto odpadov. Vážnym problémom ekonomického spracovania je relatívne nízky výskyt týchto odpadov, hoci pri sofistikovanejšom prístupe by malo byť možné aj spoločné spracovanie niektorých materiálov so spoločným obsahom niektorých prvkov. Vhodným kandidátom by mali byť druhotné suroviny s obsahom zinku, kde by sa mali hľadať spoločné procesy spracovania nielen odpadov viacerých prevádzok výroby a spracovania surového železa a ocele, ale aj odpadov z výroby iných kovov, či iných prevádzok. Odpady ako kaly a úlety z aglomerácie, z vysokopecného procesu, z konvertorovania, stery a pena z pozinkovne by mohli byť spracovávané podobným spôsobom. Okrem toho však existujú podobné odpady z iných prevádzok mimo výroby surového železa a ocele napríklad úlety z pretavovania mediarenského šrotu v taviarňach medi, ktoré by sa za určitých okolností mohli spracovávať s predtým spomenutými odpadmi. Je jasné, že takéto významné zvýšenie množstva vstupných surovín by podstatne zvýšilo životaschopnosť takejto prevádzky.

Vzhľadom na uvedené dôvody, ale aj kvôli stále prísnejšej ekologickej legislatíve a zvyšujúcim sa ekologickým poplatkom je potrebné hľadať nové spôsoby komplexného spracovania aj takýchto odpadov. Preto je cieľom tejto práce navrhnúť komplexný spôsob spracovania odpadov s obsahom zinku, vyskytujúcich sa v hutníctve železa a ocele.

Table 1 Some wastes originated in iron and steel making plant [1-6]

proces/zariadenie	odpad	obsah sledovaných prvkov [%]				
		Zn	Pb	Cd	Fe	C
aglomerácia	kal	0.959	0.143		43.98	12.328
	úlet	0.013	0.07	0.009	43.1	
koksovanie	popol	0.034	0.013		0.39	
	koks	0.001	0.00064			
VP proces	troska	0.017			2.45	
	kal	0.6	0.17	0.015	28-35	28.1
	úlet	0.1-5	0.05-1	0.0004	24-40.8	20.6
konvertorovanie	troska	0.034	0.003		40.52	
	úlet	0.5-5	0.5-1.5		53-63	
	kal	0.1-1	0.01-0.5		59-67	
valcovanie	okoviny	0.01-0.14	0.01-0.04		71-73	0.17
	kal	0.03			58.2	4.59
pozinkovanie	stery	96			4	
	pena	5.6				
elektrotavenie	úlety	2-30	0.3-6	0.01-2		
	troska	0.02			10-32	0.33

2. Súčasný stav problematiky

Riešenie problematiky spracovania diskutovaných odpadov s obsahom zinku sa vinie cez snahu o likvidáciu nebezpečného odpadu cez využívanie cenných zložiek produkovaných

odpadov až ku odstráneniu nutnosti skladovania. Pochody, ktoré boli vo svete vyvinuté pre prepracovanie týchto hutníckych odpadov sa delia na:

- Pyrometalurgické (suché metódy)
- Hydrometalurgické (mokré metódy)
- Hybridné – kombinácia predošlých dvoch

Obsah ťažkých neželezných kovov je v týchto odpadoch vo veľmi širokom rozmedzí. Napríklad obsah zinku v úletoch z elektrických oblúkových pecí kolíše v rozmedzí od 2 do 30 %, v konvertorových úletoch v rozmedzí 0.5 - 5 % [1]. Najväčším problémom určenia spôsobu spracovania takýchto odpadov je ich mineralogické zloženie. Mineralogické a chemické zloženie hutníckych odpadov závisí od podmienok ich vzniku. Základnými formami prítomnosti zinku je zinkit ZnO a franklinit $ZnFe_2O_4$ a ich vzájomná zmes v rôznom pomere. Prítomné ZnO je ľahko spracovateľné či už pyrometalurgicky, pretože je prchavou zlúčeninou, alebo hydrometalurgicky, keďže sa ľahko neoxidačne lúhuje. Franklinit naproti tomu tvorí veľmi stabilné štruktúry, ktoré odolávajú bežným postupom spracovania. Prítomnosť týchto minerálov je v rôznych odpadoch rozdielna: vysokopecné úlety obsahujú pomerne významný podiel ZnO a oceliarské úlety obsahujú okrem zinkitu ZnO , zinok vo forme tuhých roztokov magnetitu Fe_3O_4 a zinočnatého feritu $ZnFe_2O_4$. Vzhľadom na to sa skúma a prevádzkuje viacero procesov na spracovanie takýchto odpadov, či už pyrometalurgických, hydrometalurgických, alebo kombinovaných.

2.1 Pyrometalurgické spracovanie

V procese Lurgi sa spracováva zmes vysokopecných a oceliarských prachov a kalov ako aj z aglomerácie a jemných podielov rudy. Kaly sa zahustia a odvodnia a po prídavku bentonitu a úprave vlhkosti sa z nich vyrobia zbalky. Tieto sa redukujú pri teplote 1050 až 1100 °C. Ochladený metalizovaný produkt sa vytriedi na sitách a je magneticky separovaný. Týmto procesom sa dosiahne vysoký stupeň metalizácie 90 – 95 % a stupeň odstránenia zinku je 90 – 95 % [2].

V procese Kawasaki, inštalovanom na závode Chiba, Japonsko, sa spracovávajú prachy, vlhké vysokopecné a oceliarské kaly a úlety z aglomerácie v šachtovej peci s využitím koksového prachu ako redukčného činidla. Materiál sa do pece dávkuje v pôvodnej prachovej forme. Produktom procesu je Fe-Ni-Cr zliatina, troska na báze $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ a kondenzát zo skrubru pre čistenie odplynov s obsahom asi 60 % zinku [3]. Ďalšie varianty redukčného spracovania uvádza Table 2.

Table 2 A reductive processing of metallurgical wastes technological variants [2]

Technológia	Skladba vsádzky
Sumitomo Dust Reduction (SDR)	VP- kaly, oceliarský prach a kaly
Sumitomo Prereduction Method (SPM)	VP - kaly, oceliarské kaly
Krup - Recyc	VP kaly, oceliarské kaly
Wälzverfahren	VP kaly, oceliarské kaly
R – Proces	Oceliarské kaly, prach, príp. VP kaly spolu s koksárenskými kalmi

Ďalšími metódami pyrometalurgického spracovania sú metódy redukčných postupov založené na princípe redukcie prachových oxidov na karuseloch s rotačnou nistejou a uhlím ako redukovačom. Príkladmi sú procesy Comet a tiež Fastmet, Inmetco, pomocou ktorých možno spracovávať aj okoviny z valcovne. [2]

Ďalšie postupy sú založené na briketizácii za studena a tepla a na spracovaní prachov a kalov v cirkulujúcej fluidnej vrstve. Zariadenia pracujúce na uvedenom princípe sú v oceliárňach LT (Lurgi – Thyssen) a Bruckhausen Thyssen Stahl AG, pričom proces spočíva v ohriatí hrubých prachov na teplotu 650 °C a jemných prachov na teplotu 750 °C. Nasleduje spracovanie vo valcovom lise, briketovanie za horúca, bez použitia pojíva.

Použitie plazmového generátora sa aplikovalo v postupoch, ako Elred, v ktorom sa používa predredukcia vo fluidnom reaktore a redukčné tavenie v elektrickej oblúkovej peci, ďalej Inred, v ktorom všetky fázy prebiehajú v jednom reaktore, hornú časť tvorí cyklónová komora, v ktorej prebieha predredukcia, dolnú časť tvorí elektrická oblúčová pec, proces Plasmared a Plasmasmelt, v ktorých sa predredukuje jemnozrná železorná surovina vo fluidnej vrstve s následnou konečnou redukciou predredukovaného materiálu v zmesi s troskotvornými prísadami a prachovým uhlím alebo olejom v plazmovom plameni o teplote 3000 – 5000 °C. Podobnými procesmi sú aj Plasmadust a Plasmazinc [2].

Najznámejším a najrozšírenejším procesom je spracovanie materiálov s obsahom zinku vo Wälzovej rotačnej peci. V procese sa využíva rotačná pec pre odprchanie ZnO zo surovín pri teplote okolo 1200 °C. Plyny sa ochladzujú a prach sa zachytáva na tkaninových a elektrostatických filtroch. Produkt tzv. Waelzov oxid sa ďalej spracováva lúhovaním pre odstránenie alkálií a chloridov a ďalej ako Zn surovina lúhovaním v kyseline sírovej s následnou elektrolyzou. Proces je vhodný pre spracovanie materiálov s obsahom zinku vyšším ako 30% [3].

Proces Primus spoločnosti Paul Wurth, Luxembursko, využíva členitú etážovú pec na redukcii, sušenie a kalcináciu. Cieľom tohto procesu je spracovať vedľajšie produkty obsahujúce Zn a Pb t.j. prach, kal z konvertorovania alebo prach z elektrickej oblúkovej pece. Oxidy železa sa redukujú do kovovej formy pomocou CO a H₂. Kovy s nižšou teplotou vyparovania ako železo sa vyparujú a zachytávajú v plynných zásobníkoch, kde po ochladení kondenzujú. Získaný prach obsahuje 50 – 60 % Zn, ktorý sa ďalej predáva ako surovina pre výrobu zinku [4].

Vo fínskom procese Radust sa spracovávajú úlety z vysokej pece, konvertorovania a trosky s vysokým obsahom oxidov železa, pričom je snaha previesť ich do environmentálne neškodnej trosky odstránením ťažkých kovov zinku a olova a tiež alkalických prvkov. Takto získaná troska s obsahom železa okolo 50 % je vhodnou surovinou pre vysokú pec. Tento proces má vlastné zariadenie na čistenie plynov. V súčasnosti sa v tomto procese spracováva vysokopecný prach z elektrostatického odlučovača a prach z konvertorovania. Kapacita tejto prevádzky je 30 – 33 ton/ deň. Výhodou je to, že proces je vhodný na spracovanie širokého sortimentu metalurgických odpadov [5].

Podobné procesy boli vyvinuté vo Švédsku (Contop) a v Nemecku (Oxyfines) [5].

2.2 Hydrometalurgické spracovanie

Pre hydrometalurgické spracovanie odpadov s obsahom zinku možno uvažovať postupy kyslé i zásadité a zároveň oxidačné aj neoxidačné. V zásaditých procesoch prechádzajú do roztokov ťažké neželezné kovy a železo nie. Problémom sú relatívne nízke výťažnosti a nutnosť použitia pomerne koncentrovaných roztokov. V kyslých procesoch sú výťažnosti vyššie, avšak do roztokov prechádza aj železo, ktoré je potrebné z roztoku následne odstrániť [6-7]. Vzhľadom na rozmanitosť vlastností a zloženia jednotlivých odpadov z obsahom zinku a olova sa pozornosť venovala všetkým možnostiam hydrometalurgického spracovania.

Proces Cebedau [8] je založený na alkalickom lúhovaní oceliarských úletov. Do roztoku sa vylúhuje olovo a zinok. Po cementácii olova zinkovým prachom sa očistený roztok podrobuje elektrolýze na získanie zinkového prachu. Kapacita tejto prevádzky je 12 000 t úletu ročne. Lúhovali sa oceliarské úlety s obsahom 21.2 % Zn a 3.6 % Pb s účinnosťou získania 85 % Zn a 85 % Pb.

V snahe zlepšiť tento proces sa zaviedlo použitie chloridových roztokov na lúhovanie odpadov z obsahom zinku. V procese Ezimex sa úlety z elektrických oblúkových pecí lúhujú pri 70 - 80 °C v roztoku NH_4Cl . Zinok sa ľahko vylúhuje zo ZnO, avšak ferit je odolný voči lúhovaniu. Po separácii tuhej a kvapalnej fázy sa z roztoku vycementuje Pb, Cu a Cd pomocou zinkového prachu. Výsledný roztok obsahuje približne 30 - 35 g/l Zn a menej ako 5 mg/l Pb, Cu, Cd, Ni alebo Ag. Zinok sa z vyčisteného roztoku získava elektrolyticky. Tuhý zvyšok po lúhovaní obsahuje všetok pôvodne prítomný zinkový ferit. Tento sa zmieša s uhlím a po vysušení sa recykluje v elektrickej oblúkovej peci [9].

Proces Zincex sa vyvinul pre opätovné získanie zinku z chlorido - sulfátových roztokov, tvorených počas lúhovania praženej pyritovej rudy. Tieto roztoky obsahovali okolo 20 - 30 g/l Zn, prítomných v rôznych formách zinkových chloridových komplexov. Po úprave sa zinok previedol do kationovej formy a následne je separovaný kvapalinovou extrakciou. Elúciou sa zinok prevedie do síranovej formy, vhodnej na elektrolýzu. Tuhý zvyšok po lúhovaní sa ďalej spracováva chloridovými roztokmi, pričom sa získa Pb a Ag [4].

Za účelom zvýšenia efektívnosti chloridových postupov sa vyvinul proces Terra Gaia. Tento proces je vysokotlaký chloridový spôsob lúhovania úletov s obsahom ZnO a ZnFe_2O_4 v roztoku FeCl_3 v HCl 175°C. Obsah zinku bol 18.5 % Zn a olova 8.84 %. Procesom sa zabezpečí úplné vylúhovanie feritu zinku, pričom sa medziprodukt hydroxidu železitého mení na lepšie usadzovateľný a filtrovateľný hematit. Účinnosť získania zinku a olova je vyššia ako 98 %. Samozrejme, vylúhuje sa aj časť železa, avšak toto prechádza v konečnej fáze do hematitu [9,10].

Chloridové procesy sú v princípe pomerne účinné, ale pomerne problematické z technologického hľadiska. Problémom je vysoká korozivita prostredia a tiež problematické nakladanie s vyčerpanými roztokmi. S cieľom zavedenia efektívnej optimálnej technológie sa časť prác venuje použitiu kyseliny sírovej ako vhodného lúhovacieho činidla pre spracovanie odpadov s obsahom zinku. Tieto práce majú laboratórny charakter a zvyčajne sa realizujú v aparátúrach, umožňujúcich štúdium vplyvu jednotlivých premenných a kinetiky procesov, napr. [11,12].

Cruells a kol. [13] lúhovali oceliarský prach s obsahom ZnO a ZnFe_2O_4 roztokom kyseliny sírovej za normálnych podmienok teploty a tlaku. Výsledky ukázali, že aj pri rôznych formách zinku nemala koncentrácia kyseliny sírovej vplyv na reakčnú rýchlosť na rozdiel od foriem železa. Dosiahla sa výťažnosť zinku 90 %, zatiaľ čo účinnosť Fe sa pohybovala v intervale od 20 do 50 % a závisí od koncentrácie kyseliny a teploty.

Dvořák a Jandová [14] lúhovali vysokopecný a oceliarský kal v silne zriedených roztokoch H_2SO_4 . Pri lúhovaní nových vysokopecných kalov dosiahli 95% extrakciu Zn. Do výluhu prešlo len 6 % Fe. V prípade lúhovania oceliarských kalov dosiahli 85 % extrakciu Zn. Oddelený síran zinočnatý sa využíva pre elektrolytickú výrobu kovového zinku.

Havlík a kol. skúmali možnosti lúhovania oceliarského odpadu z obsahom zinku v zriedenej kyseline sírovej za zvýšeného tlaku [1] ako aj za normálnych podmienok teploty a tlaku [15-17] na rôznych úletoch z elektrických oblúkových pecí rozličných spoločností. Výsledkom bolo poznanie, že použitie vysokého tlaku nemá prakticky žiadny význam na

kinetiku procesu, ale naopak, prísne kontrolovanou hodnotou pH lúhovacieho roztoku a teploty možno zinok aj v prostredí kyseliny sírovej previesť do roztoku s relatívne vysokou výťažnosťou, pričom železo ostáva v nerozpustnom zvyšku.

2.3 *Technológie spracovania odpadov z povrchovej úpravy*

Počas galvanizačných procesov sa v procese získava odpad s obsahom vyše 80 % zinku, či už sú to stery z povrchu roztaveného zinku alebo popolček a úlet v komíne. Barakat [18] opísal pyrometalurgické spracovanie popolčeka na získanie zinku. Po presitovaní sa nadsitná frakcia pretavila za normálnych podmienok pri teplote 550 °C. Okrem kovového ingotu sa získala troska, ktorá sa spracovala hydrometalurgicky, čím sa získali zinkové soli. Účinnosť získania zinku bola vyššia ako 85 %.

Získavanie Zn z galvanických kalov je opísané v práci [12]. Zmesi oxidov kovov sa pripravili kyslým lúhovaním v 0,5 M H₂SO₄, vyzrážaním roztokom NaOH, filtráciou, sušením a následnou kalcináciou vytvorených hydroxidov zinku pri teplote 1000 °C počas dvoch hodín. Najviac reaktívne boli ZnO a Zn₂SiO₄, menej reaktívne boli CuO a NiO a najmenej reaktívne boli oxidy spinelového typu. V dôsledku rozdielnej rýchlosti rozpúšťania jednotlivých oxidických fáz, popísaný proces umožňuje získavanie Zn z galvanických kalov.

Aj zinkové odpady z pozinkovní, tzv. tvrdý zinok, možno spracovať pyrometalurgicky alebo hydrometalurgicky. Kým pyrometalurgické metódy využívajú schopnosť prchania zinku, hydrometalurgické zasa dobrú rozpustnosť do Zn²⁺ a možnosť získania ZnO rôznej kvality po kalcinácii uhličitanu alebo hydrouhličitanu zinočnatého. Účinnosť procesu sa pohybuje v intervale 94 - 97 % v závislosti od množstva a druhu prítomných nečistôt, predovšetkým Fe, Pb, Al, Cd, Cu, Mn, Si, alkálií, chloridov a síranov. Z ekonomického aspektu je však prepracovanie tvrdých zinkov pyrometalurgicky na využiteľný ZnO najvýhodnejšie [19].

Samotné získavanie zinku z roztokov nie je jednoduchá záležitosť, hoci by sa takým mohlo na prvý pohľad zdať. V praktických podmienkach, pri ktorých sa v priemyselných roztokoch často nachádzajú okrem zinku aj prímesové prvky a rôznorodé anióny, je nutné často voliť rôzne postupy aj rôzne, často netradičné činidlá. Príkladom môže poslúžiť použitie napríklad mechanochemicky upraveného vápenca na sorpciu zinku z roztokov [20]. Dobrý prehľad možností odstraňovania nečistôt z roztoku síranu zinočnatého je popísaný v [21].

3. **Návrh riešenia**

V procese výroby a spracovania surového železa a ocele vzniká množstvo odpadov, ktorých recyklácii bráni nadlimitný obsah neželezných kovov, najmä zinku, olova a kadmia, ale aj iných. Hoci obsah týchto kovov sa mení v pomerne širokom rozmedzí, zdá sa, že ich mineralogické zastúpenie môže byť istou výhodou pre návrh ich ďalšieho spracovania. Zinok a ďalšie sledované neželezné kovy sú prítomné prevažne v oxidickej forme, prípadne vo forme komplexných oxidov. Matricu tvoria prevažne oxidy železa. Hoci je jasné, že rôzne mineralogické formy prítomných oxidov vykazujú rôzne správanie za daných podmienok a rôznu odolnosť voči spracovaniu, predsa len podstata spracovania môže zostať rovnaká. Na tomto základe sa aj navrhla principiálna schéma komplexného spracovania odpadov vznikajúcich v procese výroby železa a ocele, zobrazená na obr.1 [22,23].

Zo schémy na Fig. 1 vyplývajú možné toky odpadov s obsahom zinku a ich možné spracovanie. Hoci sa to zdá jednoduchá záležitosť, doteraz sa takto predmetné odpady z rôznych

príčin nespracovávajú a zrejme najelementárnejšou je, že ekonomicky je stále najvýhodnejšie tieto odpady skládkovať. Vzhľadom na meniacu sa legislatívu v oblasti nakladania s odpadmi však toto zrejme nebude možné realizovať nekonečne dlhú dobu. V každom prípade by však zmena v uvedenom zmysle mala nastať čo najskôr a ukazuje sa, že vzhľadom na relatívnu príbuznosť odpadov a tým aj potenciálne vyššie množstvá spracovávaných druhotných surovín, by sa malo komplexné spracovanie odpadov s obsahom zinku z hutníctva železa a ocele realizovať čo najskôr.

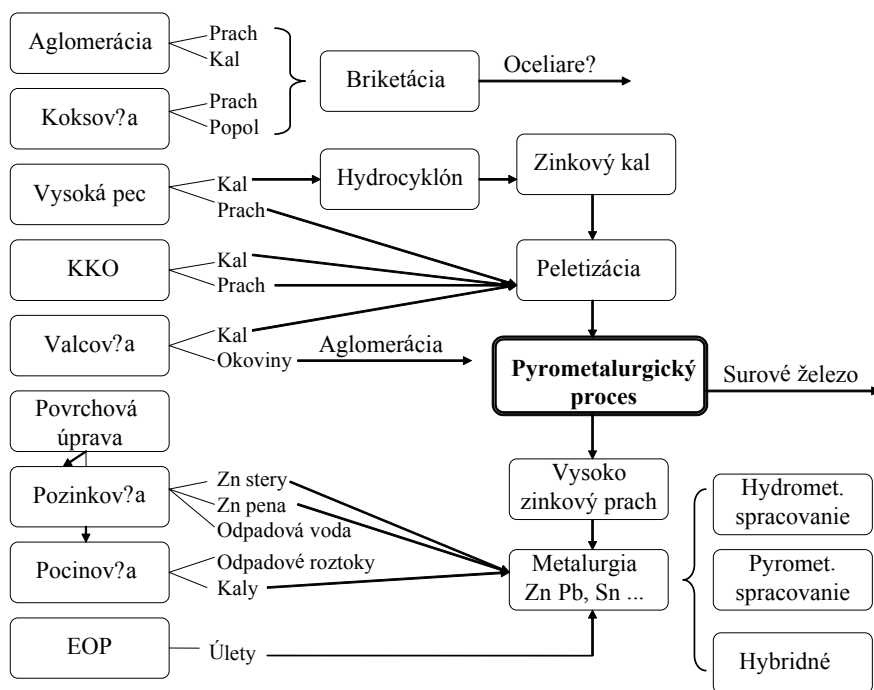


Fig.1 A flow-sheet of the iron and steel making plant wastes processing.

Otázkou je však aj aký typ finálneho spracovania odpadov by sa mal voliť. Aj z uvedeného rozboru literatúry vyplývajú obecné možnosti pyrometalurgického, hydrometalurgického, alebo aj kombinovaného spôsobu. Hoci by sa zdalo, že hydrometalurgický spôsob spracovania by mohol byť komplikovanejší, ako pyrometalurgický, napríklad Waelzov spôsob, predsa je tento spôsob pravdepodobnejšie perspektívnejší, než pyrometalurgický. Dôvod je jednoduchý: pyrometalurgické metódy sú podstatne citlivejšie na zloženie vsádzky, jej homogenitu, priebeh procesu, množstvá spracovaného materiálu a podobne, nehľadiac na významné environmentálne problémy s emisiami nebezpečných zložiek z procesu. Hydrometalurgia je z toho hľadiska oveľa tolerantnejšia voči zloženiu vsádzky, zastúpeniu jednotlivých zložiek v spracovávanom materiáli a do istej miery aj voči forme prítomnosti sledovanej zložky. Automaticky sa takto ponúka možnosť spracovať v jednom procese odpady dokonca aj nie vlastné a pochádzajúce z iných prevádzok, či separovaného zberu. Týmto by sa významne zvýšili množstvá spracovávaného materiálu, čo je základným predpokladom na efektívnu prevádzku.

Na základe literárneho prehľadu a uvedených predpokladov sa navrhla schéma pre spracovanie odpadov z priemyselnej výroby železa a ocele, obsahujúcich ťažké neželezné kovy. Táto schéma je zobrazená na Fig. 2 a je vlastne integrálnou súčasťou komplexného spracovania odpadov, zobrazeného na Fig. 1.

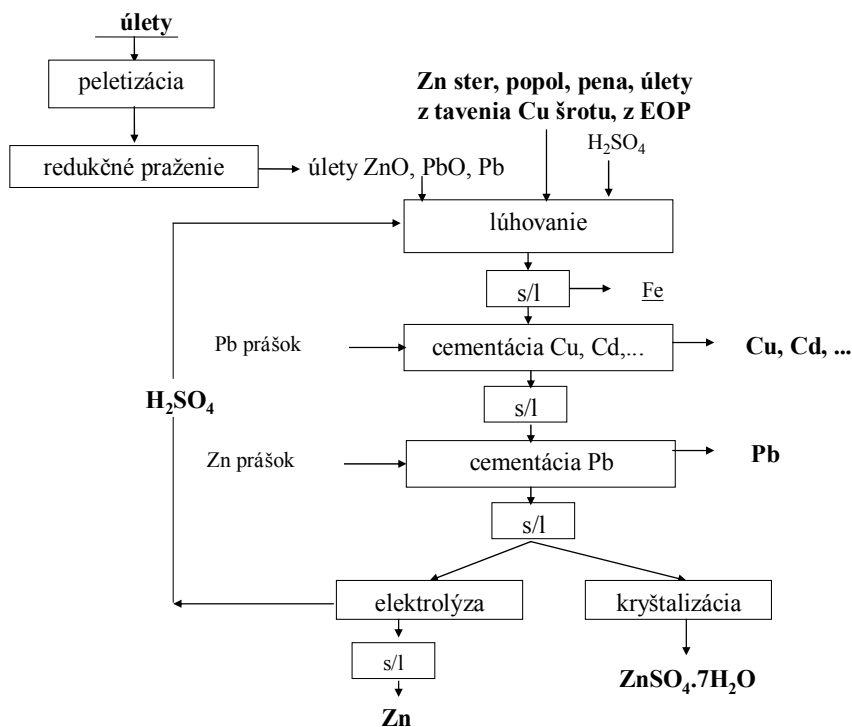


Fig.2 A flow-sheet of heavy metals containing wastes processing

4. Záver

V oblasti hospodárenia s odpadmi sa prijal zákon č. 223/2001 Z.z. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov. Podľa zákona č.284/2001 Z.z. sa odpady zo železiarskeho a oceliarskeho priemyslu radia do skupiny pod číslom 1002. Priama recyklácia týchto odpadov je veľmi obtiažna, pretože ťažké kovy Zn, Pb, Cd a podobne radia tieto materiály do oblasti nebezpečných odpadov. Na druhej strane však obsahujú významné množstvá kovov, zvlášť zinku, pričom sa jeho obsah v oceliarských odpadoch neustále zvyšuje z dôvodov zvýšenej recyklácie šrotu s vysokým obsahom zinku.

Navrhované schémy spracovania odpadov z priemyselnej výroby železa a ocele ukazujú možnosť komplexného spracovania viacerých, prípadne všetkých odpadov s obsahom zinku v jednej prevádzke a zároveň sa aj naznačuje spôsob, akým to možno sofistikovane realizovať. Vzhľadom na už realizované a v tejto práci citované experimentálne práce tohto druhu možno povedať, že sa jedná o schodnú a perspektívnu možnosť nielen spracovania nebezpečného odpadu, ale aj opätovného získania hodnotných zložiek neželezných kovov, najmä zinku, olova a podobne.

Pod'akovanie

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

Literatúra

- [1] Havlík T., Friedrich B., Stopič S.: Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid, In: *Erzmetall* 57, 2, 2004, s.113-120
- [2] Legemza J.: Doktorandská dizertačná práca: Teoretické, technologické a ekologické aspekty využitia oceliarskych úletov, TU Košice, 1998, s. 186
- [3] Botula J.: Recyklace odpadů kovových a kovonosných. Ostrava: VŠB – TU, 2003. s.86
- [4] Frieden R., Hansmann T., Roth J. L., Solvi M., Engel R., Záček P.: Primus, a new process for the recycling of steelmaking by-products and the prereluction of iron ore. In: *Acta Metallurgica Slovaca*, 7, 2001, s. 33-44
- [5] Oghbasilasie H., Jalkanen H., Holappa L.: Study on Radust and other processes for dust treatment. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Metallurgy, ISBN 951-22-7419-1, 2004, s.27
- [6] Havlík T.: Hydrometalurgické spracovanie oceliarskych úletov, Recyklace Odpadů VI, Košice, 2002, s. 43 – 48
- [7] Havlík T.: Možnosti spracovania oceliarskych úletov a kalov, Zb. Súčasný stav a budúcnosť hutníctva, mater. inžinierstva a výroby žiaruvzdorných materiálov, 50 výročie založenia HF TU v Košiciach, November 2002, s.85-93
- [8] Frenay J., Hissel J., Ferlay S.: Recovery of Lead and Zinc from Electric Steelmaking Dusts by the Cebedeau Process, In: *Met. Soc. AIME*, 1985, s.195-208
- [9] Dutrizac J. E., Chen T. T.: Úloha hydrometalurgie v recyklácii zinku, medi a olova. In: *Acta Metallurgica Slovaca*, 4, 1998, 1, s. 5 – 28
- [10] Mcelroy R.O., Murray W.: Developments in the Terra Gaia process for the treatment of EAF dust., In: *Iron Control and Disposal*, J. E. Dutrizac and G. B. Harris eds., Canadian Inst. of Min., Met., and Petroleum, Montreal, Canada, 1996, s. 39-44
- [11] Miškufová A.: Kyslé lúhovanie kaolínu, In: *Hutnícké listy*, 4-5, 2002, s. 34-36
- [12] Miškufová A., Krištofová S.: Spracovanie neutralizačných kalov z procesu galvanického pokovovania. In: *Recyklace odpadů VI*, Košice, 2002. s. 165 - 170
- [13] Cruells M., Roca A., Nunez C.: Electric Arc Furnace Flue Dusts: Characterization and Leaching with Sulphuric Acid, In: *Hydrometallurgy*, 31, 1992, s.213-231
- [14] Dvořák P., Jandová J. : Recyklace vysokopecních a ocelářských úletů, In.: *Odpadové fórum* 6, 2002, s. 22
- [15] Havlík T., Turzákova M., Stopič S., Friedrich B.: Atmospheric Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid, In: *Acta Metallurgica Slovaca*, 10, Special Issue 2/2004, s. 96-106
- [16] Havlík T., Turzákova M., Stopič S., Friedrich B.: Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid, In: *Hydrometallurgy*, 77, 2005, s. 41-51
- [17] Havlík T., Vidor e Souza B., Beranardes A.M., Schneider I.A.H., Miškufová A.: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust, In: *Journal of Hazardous Materials – available on* <http://www.sciencedirect.com/science>, 2006
- [18] Barakat M. A.: Pyrometalurgické spracovanie popolčeka a úletu obsahujúceho zinok. In: *Acta Metallurgica Slovaca*, 9, 2003, 4, s. 259 – 269
- [19] Kuffa T., Súčík G.: Spracovanie tvrdých zinkov na ZnO. In: *Acta Metallurgica Slovaca*, 7, 2001, s. 79 - 82

- [20] Aláčová A., Baláž P., Miškuřová A.: Mechanochemical modification of CaCO_3 properties for zinc sorption from model solution, In: Zborník z konferencie, Ostrava, jún 2002, 351 - 354
- [21] Miškuřová A., Korinekóvá M., Verešová J., Ukašík M.: Literárna rešerš na čistenie ZnSO_4 roztokov od prímiesí, Výskumná správa č.83-HF 04, Košice, December 2004, s. 55
- [22] Sedláková Z., Jalkanen H.: Study od steelmaking wastes and zinc removal from them, Helsinki University of Technology Publication in Materials Science and Metallurgy, Espoo, 2005, s.41, ISBN 951 22 7726 3
- [23] Sedláková Z.: Diplomová práca: Výskyt neželezných kovov v hutníctve železa a ocele a ich možné spracovanie, TU Košice, 2005, s. 42