

## Laboratórium spracovania priemyselných odpadov – hydrometalurgické spracovanie EOP úletov

### Industrial Waste Processing Laboratory – Hydrometallurgical Treatment of EAF Dust

Ing. Tomáš Vindt, PhD.<sup>1</sup>; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.<sup>1</sup>; prof. Ing. Ľudovít Parilák, CSc.<sup>2</sup>; Ing. Vladimír Chomič<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Technická univerzita v Košiciach, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Letná 9, 042 00 Košice, Slovenská republika

<sup>2</sup> ŽP Výskumno-vývojové centrum s.r.o., Kolkáreň 35, 976 81 Podbrezová, Slovenská republika

*Spolupráca medzi ŽP Výskumno-vývojovým centrom s.r.o. a Ústavom recyklačných technológií FMMR TU Košice v oblasti recyklácie EOP úletov začala v roku 2010. V období rokov 2010 – 2013 sa orientovala na základný laboratórny výskum, zaoberajúci sa hydrometalurgickým spracovaním EOP úletov. Výsledkom tejto spolupráce bolo založenie Laboratória spracovania priemyselných odpadov dňa 4. 6. 2013 a jej prvotným cieľom bolo vybudovanie poloprevádzkového zariadenia na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov. Predkladaný príspevok prezentuje výsledky tohto úsilia, t. j. súčasný stav poloprevádzkového zariadenia, pričom sa zameriava na jeho technické vybavenie a tiež na samotný proces recyklácie EOP úletov, ktorého výsledkom je získanie predajných produktov na báze zinku – ZnO a  $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ .*

**Kľúčové slová:** recyklácia; zinok; poloprevádzkové recyklačné zariadenie; EOP úlety; hydrometalurgia

*The cooperation between ŽP VVC, Podbrezová and Institute of Recycling Technologies FMMR TU in Košice in the field of EAF fly ashes recycling started back in 2010. In 2010 – 2013 the cooperation effort was focused on basic laboratory research in the hydrometallurgical treatment of EAF dust. The main outcome of this period was the foundation of LSPO – Industrial Waste Treatment Laboratory as of 4<sup>th</sup> June 2013. The key mission of this project was to design and develop a pilot hydrometallurgical plant for EAF dust recycling process. This ranked the project among the very unique ones not only in Slovakia but in Europe as well. The dust processing experiments started in 2014, with continuous development and optimization of the pilot processing line. As of 2019, the LSPO plant consists of two pilot processing lines: the first one has a 35l glass reactor vessels whereas the second one has a 100l glass reactor vessels. The hydrometallurgical processing of EAF dust in LSPO plant takes a single material flow line with particular occurring physical processes and chemical reactions taking place, such as neutral leaching in water, basic leaching in ammonium carbonate, and acidic leaching in sulphuric acid. The EAF dust that was processed by basic and acidic leaching and by water solutions treatment is finally transformed into the Zn-based products: zinc oxide (ZnO) and zinc sulphate n-hydrate ( $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ ). The ability to produce these Zn compounds in a single processing line with both acidic and basic branches is a novel, and unique feature in EAF dust recycling.*

**Key words:** recycling; zinc; pilot recycling plant; EAF dust; hydrometallurgy

Podľa World Steel Association dosiahla svetová produkcia ocele za rok 2017 objem 1,6 mld. t, pričom na Slovensku sa v danom roku vyprodukovalo 4,8 mil. t ocele [1]. Z uvedeného množstva sa približne 7 % ocele vyrobilo v elektrických oblúkových peciach (EOP). V súčasnosti jediným producentom ocele v EOP na Slovensku sú Železiarne Podbrezová, a. s. Výroba ocele je spojená aj so vznikom tuhých odpadov, najmä oceliarskej trosky a oceliarských úletov. Odhaduje sa, že pri výrobe jednej tony ocele vznikne 10 – 20 kg úletov [2]. Samotné zloženie oceliarských úletov závisí hlavne od vsádzky

a procesov prebiehajúcich v EOP. V dôsledku toho predstavujú EOP úlety z chemického, ako aj z mineralogického hľadiska značne heterogénny materiál. Z dôvodu oxidačnej atmosféry v peci sú EOP úlety tvorené prevažne oxidmi železa a oxidmi ťažkých neželezných kovov, ako je Zn, Pb, Cr, Cd a iné [3]. Práve z tohto dôvodu sa úlety z EOP zaraďujú medzi nebezpečný odpad v súlade s vyhláškou Ministerstva životného prostredia SR č. 365/2015 Z.z., (klasifikácia vybraných odpadov z metalurgie železa a ocele je uvedená v tab. 1), ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov [4].

Hlavné dôvody spracovania EOP úletov sú nasledovné:

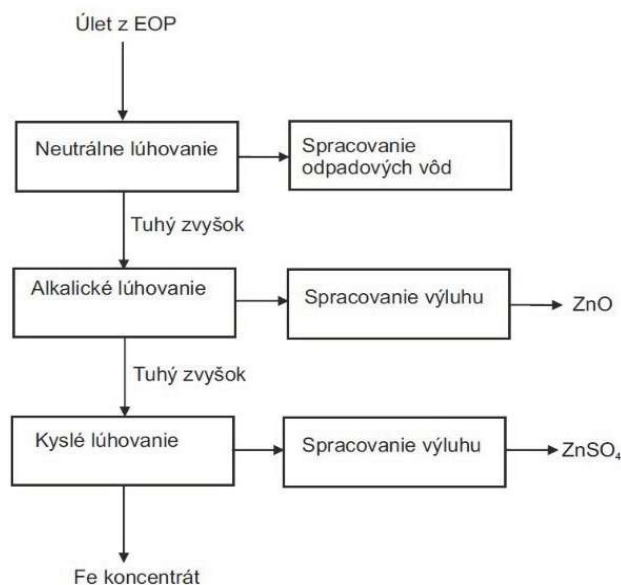
- materiálový potenciál z pohľadu obsahu Zn (obsah Zn v rozmedzí 8 – 35 %);
- možný zisk bohatého železonosného koncentrátu (napr. vhodne upravené vysokopecné pelety s obsahom Fe nad 55 %);
- zníženie produkcie nebezpečného odpadu, príp. tiež jeho premena na ostatný odpad (z dôvodu zníženia poplatku za skládkovanie odpadu);
- šetrenie primárnych surovín získaných kovov, resp. ich zlúčenín.

Tab. 1 Klasifikácia vybraných odpadov z metalurgie železa a ocele podľa Katalógu odpadov [4]

Tab. 1 Classification of selected waste coming from iron and steel metallurgy according to [4]

Číslo skupiny, podskupiny a druhu odpadu	Názov skupiny, podskupiny a druhu odpadu	Kategória odpadu
10	ODPADY Z TEPELNÝCH PROCESOV	
10 02	ODPADY ZO ŽELEZIARSKÉHO A OCELIARSKÉHO PRIEMYSLU	
10 02 01	odpad zo spracovania trosky	O
10 02 02	nespracovaná troska	O
10 02 07	tuhé odpady z čistenia plynu obsahujúce nebezpečné látky	N
10 02 08	tuhé odpady z čistenia plynu iné ako uvedené v 10 02 07	O
10 02 11	odpady z úpravy chladiacej vody obsahujúce olej	N
10 02 13	kaly a filtračné koláče z čistenia plynu obsahujúce nebezpečné látky	N
10 02 14	kaly a filtračné koláče z čistenia plynov iné ako uvedené v 10 02 13	O
10 02 15	iné kaly a filtračné koláče	O

Na základe spolupráce medzi Ústavom recyklačných technológií FMMR TU v Košiciach (ÚRT) a ŽP VVC s.r.o., týkajúcej sa možnosti recyklácie EOP úletov bolo v roku 2013 založené Laboratórium spracovania priemyselných odpadov (LSPO), ktoré sa nachádza v priestoroch ÚRT. Súčasťou LSPO je aj pilotné poloprevádzkové zariadenie na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov, ktorého systematická výstavba bola realizovaná na základe výsledkov laboratórneho výskumu danej problematiky prebiehajúceho medzi kooperujúcimi pracoviskami v rokoch 2010 – 2013. Technologická schéma hydrometalurgického spracovania EOP úletov pomocou modelu poloprevádzkového zariadenia je zobrazená na obr. 1. Spracovanie EOP úletov sa realizuje pomocou zásaditého a kyslého lúhovania, pričom sa v závislosti od typu lúhovacieho média získavajú predajné produkty na báze zinku – ZnO a  $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ .



Obr. 1 Technologická schéma spracovania EOP úletov [5]

Fig. 1 Material flow in EAF dust processing [5]

## Popis pilotného poloprevádzkového zariadenia

S výstavbou pilotného poloprevádzkového zariadenia na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov sa začalo v roku 2013 na základe výsledkov laboratórneho výskumu v danej problematike. Samotné experimenty spracovania EOP úletov na poloprevádzkovom zariadení sa začali realizovať v roku 2014, pričom súčasne s tým pokračovalo budovanie poloprevádzkovej linky a zaobstarávanie ďalších zariadení pre zvýšenie efektivity procesu recyklácie. Výsledky ďalšieho výskumu za účelom optimalizácie hydrometalurgického spracovania EOP úletov, prebiehajúceho paralelne v laboratórnych podmienkach aj v podmienkach poloprevádzkového zariadenia, boli každoročne uvádzané v záverečných správach a prezentované na pôde ŽP VVC s.r.o.

V súčasnosti pozostáva pilotné poloprevádzkové zariadenie z dvoch liniek. Prvá linka disponuje skleneným reaktorom o objeme 35 l a druhá linka je vybavená reaktorom o objeme 100 l. Zostava oboch liniek je nasledovná:

1. obehový termostat,
2. príslušný sklenený reaktor s miešaním o objeme 35 alebo 100 l;
3. automatická aparátúra na meranie a reguláciu pH;
4. sklenený zásobník pracovných roztokov o objeme 100 l;
5. filtračné zariadenie s čerpadlom [6].

Súčasťou poloprevádzkových liniek sú aj príslušné zariadenia potrebné k technologickým procesom: kryštalizátor, elektrické pece, sušiarne a čerpadlá.

Počas realizácie experimentov sa všetky kvapalné vzorky analyzovali pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), tuhé vzorky sa analyzovali röntgenovou difrakčnou analýzou (RTG) a röntgenovou fluorescenčnou analýzou (XRF).

EOP úlet (ktorého priemerné prvkové zloženie je uvedené v tab. 2), najskôr vstupuje do procesu neutrálneho lúhovania za účelom odstránenia chloridov a zníženia obsahu vápnika vo vzorke. Po následnej filtrácii (ako filtračné zariadenie sa používal kalolis s čerpadlom), postupuje tuhý zvyšok z neutrálneho lúhovania do procesu zásaditého lúhovania pomocou roztoku uhličitanu amónneho  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (experimenty sa realizovali pri koncentrácii  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  50 až  $300 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , pri teplote v rozsahu 20 až  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a pomere K:P 5 až 20), za účelom selektívneho vylúhovania zinku (predovšetkým zo zložky ZnO prítomnej v úlete) pri minimálnom prechode Fe do roztoku. Nasleduje opäť proces filtrácie za účelom oddelenia tuhého zvyšku (nakoncentrované Fe a zvyšok Zn v zložke  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) a zásaditého výluhu s obsahom Zn. Výluh zo zásaditého lúhovania postupuje do procesu cementácie práškovým Zn za účelom vyčistenia roztoku od nečistôt, najmä Pb, Cu, Cd, príp. Fe (študovalo sa množstvo práškového Zn v rozmedzí  $0,5$  až  $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , pri teplote v rozsahu 20 až  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , a doby cementácie 10 až 60 min.). Vyčistený roztok po opätovnej filtrácii prechádza do kroku kryštalizácie a následne kalcinácie (študoval sa rozsah teplôt 250 až  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), za účelom odstránenia chemicky viazanej vody a získania koncového produktu vo forme ZnO.

Tab. 2 Prvkové zloženie EOP úletu

Tab. 2 The chemical composition of the EAF dust

	Fe	Zn	Ca	Mn	Pb	Si	Mg
(%)	31,5	23,9	5,5	1,9	1,26	1,34	1,52

Tuhý zvyšok oddelený filtráciou po procese zásaditého lúhovania postupuje do procesu kyslého lúhovania pomocou roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za účelom prevodu zvyšného zinku (zastúpeného v zložke  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) do výluhu (experimenty sa realizovali pri koncentrácii  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 až 2 M, pri teplote 20 až  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  a pomere K:P 5 až 20). Po kyslom lúhovaní a následnej filtrácii nasleduje proces čistenia roztoku, keďže pri kyslom lúhovaní prechádza do výluhu aj isté množstvo železa a iných prvkov. Železo sa z kyslého výluhu zráža tzv. goethitovým procesom, ktorý možno z ekonomického a technologického hľadiska považovať za najvýhodnejší. Pri ňom sa neutralizačné činidlo do skleneného reaktora pridáva pomocou automatickej jednotky regulácie pH, čím sa zabezpečia potrebné podmienky k vyzrážaniu Fe z roztoku. Kyslý roztok zbavený Fe sa po filtrácii cementuje pomocou práškového Zn za účelom odstránenia Cu a Pb a po

opätovnej filtrácii postupuje do procesu kryštalizácie, pričom sa získava produkt vo forme  $\text{ZnSO}_4\cdot\text{nH}_2\text{O}$ . Na obr. 2 sú znázornené finálne produkty hydrometalurgického spracovania EOP úletov na pilotnom poloprevádzkovom zariadení.



Obr. 2 Výsledné produkty pilotnej poloprevádzkovej linky LSPO: oxid zinočnatý (hore), síran zinočnatý (dole)

Fig. 2 The resulting products: zinc oxide (top), zinc sulphate (bottom)

Na obr. 3 a 4 sú vyobrazené kľúčové technologické uzly pilotného poloprevádzkového zariadenia na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov.



Obr. 3 Systém automatickej regulácie pH (vľavo) a lúhovací reaktor (vpravo)  
Fig. 3 Automatic pH control system (left) and leaching reactor (right)



Obr. 4 Kryštalizátor (vľavo) a kalolis (vpravo)  
Fig. 4 Crystallizer (left) and filtration press (right)

## Záver

V Slovenskej republike sa ročne vyprodukuje 6000 až 8000 ton EOP úletu. Vzhľadom na tieto množstvá vyprodukovaných EOP úletov možno hydrometalurgický spôsob spracovania považovať z ekonomického hľadiska za najperspektívnejší. Vyhláska Ministerstva životného

prostredia SR č. 365/2015 Z.z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov, zaraďuje EOP úlety do kategórie nebezpečného odpadu. Ich spracovaním sa okrem ekonomického profitu v podobe získania cenných komerčných zložiek dosiahla aj úspora nákladov formou zníženia poplatkov za skládkovanie tohto nebezpečného odpadu.

Realizovaný laboratorný výskum hydrometalurgického spracovania EOP úletov v rámci LSPO preukázal potenciál navrhnutých metód. Na základe toho sa zrealizovala výstavba pilotného poloprevádzkového zariadenia na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov. Spracovaním úletov na tomto zariadení pomocou zásaditého a kyslého lúhovania s príslušnými operáciami čistenia roztokov sa získali produkty na báze Zn v podobe ZnO a  $ZnSO_4 \cdot nH_2O$ . Uvedená technológia spracovania EOP úletov pomocou hydrometalurgie je v súčasnosti v patentovom konaní.

#### Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja v rámci riešenia projektu APVV-14-0591.

#### Literatúra

[1] Statistics archive [online], Dostupné na: [www.worldsteel.org/statistics-archive.html](http://www.worldsteel.org/statistics-archive.html) [cit. 29.07.2018].

- [2] MARUŠKINOVÁ, G., HAVLÍK, T., KUKURUGYA, F., KOBIALKOVÁ, I. Výroba ZnO hydrometalurgickým spracovaním oceliarských úletov. In *Jubilejná odborná konferencia k 175. výročiu Železiarní Podbrezová a.s.*, Zborník z konf., ŽP VVC s.r.o., Tále, 21.-23. Sept. 2015, s. 152–157, ISBN 978-80-972091-4-8.
- [3] KUKURUGYA, F., VINDT, T., HAVLIK, T. Behavior of Zinc, Iron and Calcium from Electric Arc Furnace (EAF) Dust in Hydrometallurgical Processing in Sulfuric Acid Solutions: Thermodynamic and Kinetic Aspects. In *Hydrometallurgy*, 154 (2015) April, 20–32.
- [4] Vyhláška MŽP SR č. 365/2015 Z.z., ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov.
- [5] VINDT, T., TUREK, P., MARUŠKINOVÁ, G., HAVLÍK, T. Model poloprevádzkového zariadenia na hydrometalurgické spracovanie úletov z EOP. In *Materiálová recyklácia priemyselých odpadov*, zborník z odbor. seminára, Tále, 22.-23.9.2016, s. 115–127, ISBN 978-80-553-2597-2.
- [6] HAVLÍK, T., MIŠKUFOVÁ, A., VINDT, T., TAKÁČOVÁ, Z. Materiálová recyklácia úletov z elektrických oblúkových pecí. In *UVP TECHNICOM*, zborník z konf., Spoločenský pavilón Košice, 23.-24.5.2018, s. 144–147, ISBN 978-80-8086-268-8.



**V dubnu se uskuteční již 35. ročník konference o teorii a praxi výroby a zpracování oceli**

## Oceláři 2019

Ve dnech 4. - 5. dubna 2019 se ve wellness hotelu Energetic v Rožnově pod Radhoštěm uskuteční již 35. ročník konference o teorii a praxi výroby a zpracování oceli Oceláři 2019. Jen pro zajímavost, loňského 34. ročníku se v dubnu 2018 v Rožnově pod Radhoštěm zúčastnilo 76 účastníků z České republiky, ze Slovenska, z Polska a z Rakouska, kteří celkem přednesli 23 příspěvků.

**Termín pro podání přihlášek je do 30. 3. 2019 na adrese:**

<https://www.ocelari.cz/cz/registrace-prihlaseni/>