

Studium možností snižování obsahu zinku v hutních kálech pomocí termického zpracování

Study of the Possibilities of Reducing Zinc Content in Metallurgical Sludge by Thermal Treatment

Ing. Vladislav Kurka, Ph.D.; doc. Ing. Petr Jonšta, Ph.D.; Ing. Ondřej Kotásek; Ing. Roman Noga

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Regionální materiálově technologické výzkumné centrum
Pohraniční 693/31, 703 00 Ostrava-Vítkovice, Česká republika

Článek se zabývá možnostmi zpracování vysokopecních a ocelářských kalů pomocí termického zpracování v rotační peci typu Waelz-kiln. Pozornost je zaměřena na možnost snížení obsahu zinku z kalů v závislosti na jejich termickém zpracování, použití redukčních činidel a neutrální atmosféry či atmosféry tvořené vzduchem. Díky vysokému obsahu železa (48 %) mohou být takto zpracované kaly následně využity např. jako kovonosná vsázka ve vysoké peci. Termické zpracování kalu v neutrální atmosféře a vysoký obsah redukčního činidla grafitu nebo koksárenského výhozu v kombinaci s vysokou teplotou 1200 °C dokáží snížit obsah Zn v kalu na hodnotu 0,08 %. Výrazného snížení obsahu Zn na 0,082 % však dochází již při teplotě 1100 °C.

Klíčová slova: vysokopecní kaly; ocelářské kaly; karbotermická redukce; proces Waelz-kiln; zinek; oxid zinečnatý

From a global perspective, the largest sources of waste are industrial activities (50 %) and energy (40%). Waste from the municipal sphere and agriculture then makes up approx. 10 %. Industrial waste is of various types, from tailings, through metallic and non-metallic wastes to very toxic or otherwise dangerous substances. We classify metallurgical waste into the group of hazardous waste. It comprises mainly blast furnace and steel dust sludges and sludges, oily scale sludges, sludges from final wastewater treatment plants, waste from pickling and surface treatment. The presented article is focused on the sludge that arose during the production of steel and pig iron. Blast furnace and steelmaking sludges are a by-product of the production of pig iron, or steel in blast furnaces and oxygen converters. In the past, these sludges were considered waste and landfilled, today production companies try to process and recycle these sludges by various technical means. In general, the processes of recovering precious metals from dust can be divided into dry and wet processing. Dry includes the Waelz method and the plasma method. Electrolytic wet processing involves a method of using an alkaline leach solution and an acid leach solution. The dominant component of blast furnace sludge is reduced iron, carbon and blast furnace slag components, such as calcium or magnesium oxide. Zinc occurs here in the form of oxide. The article deals with the possibilities of processing blast furnace and steelmaking sludge using thermal treatment in rotary kiln of the Waelz-kiln type. The article focuses on the possibilities of reducing the zinc content of sludge depending on its thermal treatment, the use of reducing agents and a neutral atmosphere or atmosphere created by air. Due to the high iron content (48%), the sludge treated in this way can then be used, for example, as a metal-bearing charge in a blast furnace. Thermal treatment of sludge in a neutral atmosphere and high content of reducing agent graphite or coke oven effluent in combination with a high temperature of 1200°C, can reduce the content of Zn in the sludge to 0.08%. A significant reduction in the Zn content to 0.082% already occurs at temperatures of 1100°C.

Key words: blast furnace sludge; steel sludge; carbon-thermal reduction; Waelz-kiln process; zinc; zinc oxide

Z globálního pohledu patří k největším zdrojům odpadů průmyslová činnost (50 %) a energetika (40 %). Odpady z komunální sféry a zemědělství tvoří asi 10 %. Průmyslové odpady jsou různého druhu: od hlušiny, přes kovové a nekovové odpady až po látky velmi toxické či jinak nebezpečné.

Do skupiny nebezpečných odpadů zařazujeme odpady z hutí. Jedná se především o vysokopecní a ocelářské odprašky a kaly, zaolejované okujové kaly, kaly z koncových čistíren odpadních vod, odpady z moření a povrchových úprav. Odpady hutní výroby lze také rozdělit na základě skupenství, ve kterém se vyskytují:

pevné (strusky, úlety, okuje, vratný ocelový odpad apod.), tekuté (kaly, vody, olej, louhy apod.), plynné (spaliny, exhalace). Dále můžeme kaly dělit podle využitelnosti na přímo vratné (materiály, které je možno vracet bez úpravy do hutního cyklu, např. ocelový odpad), vratné po úpravě (kovonosné substráty, které je zapotřebí před zpětným zpracováním fyzikálně-chemicky upravit, např. kaly, úlety), hutnicky nevratné (suroviny, které jsou zužitkovatelné v jiných průmyslových odvětvích, např. vysokopecní strusky), nevratné (materiály většinou pomíchané, dosud nevyužitelné, např. zbytky textilu, gumy, vyzdívek, olejů). Dále se odpady člení na kovové, kovonosné a nekovové.

Kovonosné odpady se vyskytují v plynné a kondenzované formě. S tím souvisí i způsoby jejich zachycování a možnosti dalšího zpracování. Do této skupiny odpadů zahrnujeme tyto materiály: kaly a úlety z aglomerace a vysokých pecí, okuje a okujové kaly, ocelářské úlety a kaly, kovonosné podíly z přepracování ocelářských strusek, mořirské kaly. [1]

Předložený článek je zaměřen právě na kaly, které vznikly při výrobě oceli a surového železa. Ocelářské kaly vznikají během výroby oceli ze železného šrotu v elektrické obloukové peci, kdy se z každé tuny oceli vyprodukuje 10 – 11 kg kalu [3]. Vysokopecní kaly a prach jsou zachytávány na některých z typů odlučovačů v procesu čištění vysokopecního plynu suchou či mokrou cestou [8, 9]. V minulosti byly tyto kaly považovány za odpad a skládkovány, v dnešní době se výrobní podniky snaží tyto kaly zpracovat a recyklovat různými technickými prostředky. Obecně můžeme procesy získávání kovů z prachu rozdělit na suché a mokré zpracování.

Suché zpracování zahrnuje Waelzovu metodu plazmovou metodu. Elektrolytické mokré zpracování zahrnuje způsob použití alkalického louhovacího roztoku a kyselého louhovacího roztoku [4]. Některé prvky, které tyto kaly obsahují (Cr, Pb, Cd, Zn, Na, K), se označují jako škodlivé, a to jak pro životní prostředí, tak i pro vlastní technologii. V případě technologických problémů mohou způsobovat zejména akumulaci zinku na vyzdívce vysoké pece, saturaci v roztaveném kovu a následnou expanzi objemu žárovzdorné hmoty, která ničí vyzdívku [2].

Dominantní složkou vysokopecního kalu je vyredukované železo, uhlík a složky vysokopecní strusky, jako je oxid vápenatý nebo oxid hořečnatý. Zinek se zde vyskytuje ve formě oxidu. V tab. 1 je uveden příklad chemického složení vysokopecního kalu [16]. V tab. 2 jsou uvedeny příklady chemického složení ocelářských kalů. Data byla naměřena v různých provozech a zpracována uvedenými autory.

Tab. 1 Chemické složení vysokopecních kalů (hm. %) [16]

Tab. 1 Chemical composition of blast furnaces sludge (wt. %) [16]

Fe	ZnO	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	LOI
33,94	3,57	16,30	5,54	1,90	6,52	2,82	1,64	0,92	0,29	13,04

Tab. 2 Chemické složení ocelářských kalů (hm. %)

Tab. 2 Chemical composition of steelmaking sludge (wt. %)

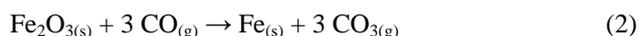
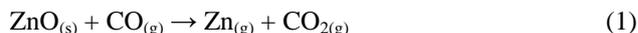
Zdroj / Prvek	Ca	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn	Autor
Dofasco Hamilton	-	61,0	-	-	-	1,59	Kelebek [10]
Dofasco Hamilton	-	50,16	-	-	-	2,4	Goetz [11]
Tata Steel Port	-	-	-	-	-	4,8	Steer [12]
Tata Steel Port	3,0	50,0-80,0	0,20-5,0	0,40-2,20	0,20-1,80	1,7-6,5	Heinrich [13]
ArcelorMittal	4,18	50,65	1,49	-	0,07	4,37	Cantarino [14]
U.S. Steel Košice	5,5	49,87	2,68	-	0,24	9,37	Vereš [15]

Kaly obsahující zinkovou složku v současné době nelze aglomerovat. Je proto snaha zinek z kalů odstraňovat a využít jej jako druhotnou surovinu [8, 9].

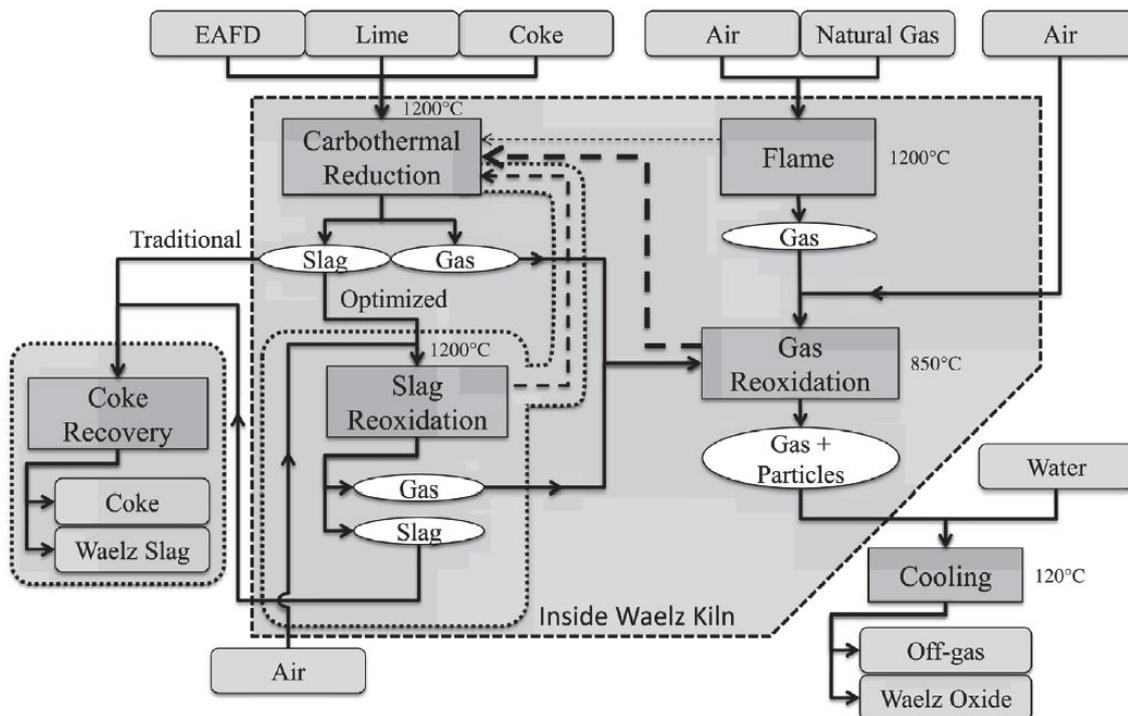
Zinek vystupuje jako nebezpečný prvek napříč zařízeními v hutním průmyslu a zároveň je nežádoucí i jeho výskyt v oceli. Za rok 2020 se celosvětově vytěžilo 12 000 kt zinku a z tohoto množství přibližně 30 % pochází z recyklovaného nebo druhotného zinku. Mezi zdroje recyklovaného zinku patří odpad z pozinkované oceli a v poslední době také zinek z vysokopecních a ocelářských kalů [1].

Podle [5] se dnes při recyklaci těchto kalů přibližně z 80 % využívá proces v rotační peci Waelz-kiln. Proto mají výzkumy recyklování materiálu v těchto pecích environmetální a ekonomický přínos. V lednu 2022 byla tržní cena zinku přibližně 3600 USD/t [6]. Waelzův proces je metoda získávání Zn a dalších kovů s relativně

nízkým bodem varu z hutního odpadu (typicky odprašků z elektrické obloukové pece) v rotační peci [7]. Proces je založen na karbotermické redukci oxidů Zn a Fe, která je popsána v řadě publikací, z nichž ji např. autor [18] popisuje následujícími rovnicemi (1) až (4).



Tyto děje probíhají v rotační peci při teplotách přibližně 1200 °C. Kaly se smíchají s uhlíkem, popřípadě se struskotvorným činidlem a vloží do pece. Uhlík snižuje prašnost a nutí těkavé prvky, jako Zn, Pb a Cd, spolu s halogenidy k odpařování. [3]



Obr. 1 Waelzův proces [3]

Fig. 1 Waelz process [3]

Schéma procesu Waelzovy pece (obr. 1) zobrazuje jak tradiční, tak optimalizovaný provoz. Šedé zaoblené obdélníky představují vstupní a výstupní toky, zatímco vnitřní toky procesu jsou znázorněny bílými elipsami. U optimalizovaného provozu se proud strusky nejprve zpracovává v reakci reoxidace strusky a teprve poté prochází úpravou pro zpětné získávání koksu, zatímco u tradičního provozu se struska zpracovává pouze zpětným získáváním koksu. Přerušované šipky na tomto obrázku označují tepelný tok v procesu [3].

Zpracování kalů se řídí ekonomickými aspekty. Proto je velmi důležitá také rychlost probíhajících reakcí. Autoři [17] provedli experiment, ve kterém měřili účinnost karbotermické redukce ZnO s přísadami CaCO₃, Fe₂O₃ a železných okujů za různých teplot. Čistota použitých látek byla v případě Fe₂O₃, ZnO a CaCO₃ 99,9 hm. % a v případě grafitu 99,99 hm. %. Chemické složení železných okujů bylo 59,20 hm. % FeO a 39,03 hm. % Fe₂O₃. Reakce probíhala v horizontální trubkové peci s dusíkovou atmosférou. Autoři [19] našli optimální poměr ZnO : Fe₂O₃ ve výši 1:0,05 a stanovili, že se vzrůstající teplotou roste redukce Zn z kalu. Lepších výsledků bylo dosaženo při použití železných okujů obsahujících 59,20 hm. % FeO a 39,03 hm. % Fe₂O₃. Nejlepších výsledků bylo dosaženo použitím poměru 1:0,10 pro složky ZnO : železné okuje. Nejvyšší rychlosti redukce bylo dosaženo použitím CaCO₃. Autoři [19] předpokládají, že příčinou zrychlení reakce po přísadě CaCO₃ je rozklad CaCO₃ na CaO a CO₂, který se účastní Boudouardovy reakce. Ideální poměr ZnO:CaCO₃ je zde 1:0,10.

Jako efektivní redukční činidlo pro redukci zinku může kromě samotného uhlíku sloužit např. metan. [22]

Redukční schopnost metanu lze využít při odstraňování zinkových sloučenin z metalurgického odpadu. Hlavním zdrojem zinku je oxid zinečnatý, jehož odstranění probíhá dle rov. (5) [20]:



Autor [21] provedl experiment, v němž odprašky ze slévárenské pece s vysokým obsahem zinku ohřival rychlostí 10 °C·min⁻¹ s výdrží 90 min. na teplotě 900 °C a s následným ochlazením rychlostí 10 °C·min⁻¹ za stálého přísunu CH₄ a inertního plynu (Ar, N₂). K ohřevu byla využita jednoduchá pec čtvercového průřezu plněná shora s možností přívodu a odvodu plynu. Samotná reakce popsaná rov. (5) probíhá při teplotě 900 °C, přičemž okamžitě dochází k odpařování vyredukovaného zinku, jehož teplota varu je 907 °C. Výhodou redukce metanem je nižší redukční teplota, která se pohybuje okolo teploty varu Zn. Nevýhodou je nutnost zavádět metan do prostředí pece v plynném stavu a s tím spojené náklady a možná bezpečnostní rizika. Nelze předpovídat, zdali by metoda byla účinná i při zpracování ocelářských a vysokopecních kalů s obsahem Zn mnohonásobně nižším, než použil autor ve svém experimentu [20].

Z ekologického, surovinového a ekonomického hlediska je velmi důležité zajistit, aby odpady z výrobních podniků byly následně přeměněny na použitelné suroviny, a to buďto již v daném podniku, nebo v jiných odvětvích. Vzhledem k současnému malému využívání kalů je tato práce zaměřena na nalezení vhodné metody k redukci, či minimalizaci obsahu Zn v hutních kalcích na obsahy, které dovolují jejich využití jakožto druhotné suroviny.

Průběh experimentů

Experimenty snižování obsahu Zn z hutních kalů byly realizovány v laboratorní rotační peci (obr. 2). Experimenty odstraňování Zn byly nejprve prováděny na kalu pocházejícím z výroby oceli v elektrických tavicích pecích (dále jen SS), o chemickém složení dle tab. 3. Poté následovaly experimenty snižování obsahu Zn ze směsi ocelářského a vysokopecního kalu (dále jen SS+BFS) o chemickém složení uvedeném ve stejné tabulce. Během experimentů byly využívány plyny vzduch a dusík (99,99 % N), dále vysoce čistý jemný grafitový prach o zrnitosti < 50 μm (min. 99,5 %) a koksářský výhoz (dále jen COD) s chemickým složením uvedeným rovněž v tab. 3.



Obr. 2 Laboratorní rotační pec
Fig. 2 Laboratory rotary kiln

Tab. 3 Chemické složení ocelářského kalu, směsi ocelářského a vysokopecního kalu a koksářského prachu (hm. %)
Tab. 3 Chemical composition of steelmaking sludge, a mixture of steelmaking and blast furnace dust and coking dust (wt. %)

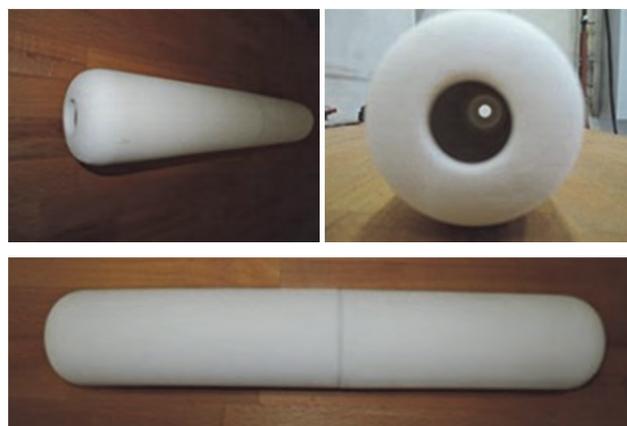
	C	S	Fe _{kov}	FeO	Fe ₂ O ₃	Fe _{celkové}	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃
Ocelářský kal (SS)	4,3	0,11	0,21	11,65	55,63	48,17	0,880	1,800	2,200	0,230
Ocelářský a VP kal (SS+BFS)	2,34	0,1	0,01	14,58	55,19	2,37	0,319	1,430	1,805	0,255
Koksářský výhoz (COD)	15,60	x	x	x	5,80	x	18,06	2,88	28,59	0,03
	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅	BaO	CdO	CuO	PbO	ZnO
Ocelářský kal (SS)	1,650	1,120	0,230	0,030	0,010	<0,01	<0,01	0,100	0,430	13,900
Ocelářský a VP kal (SS+BFS)	1,091	0,975	0,265	0,004	0,017	0,008	0,000	0,137	0,408	9,670
Koksářský výhoz (COD)	3,02	0,07	0,36	0,48	0,03	0,10	0,00	0,00	0,00	0,07

Hmotnosti v jedné experimentální dávce byly následující:

- SS+N – 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+air – 50 g ocelářského kalu (SS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+N+graphite – 50 g ocelářského kalu (SS) s přídatkem 50 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře dusíku (N),
- SS+BFS+air – 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopecního kalu (BFS) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+COD – 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopecního kalu (BFS) s přídatkem 50 g koksářského výhozu zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),
- SS+BFS+air+graphite – 50 g směsi ocelářského (SS) a vysokopecního kalu (BFS) s přídatkem 25 g grafitu (graphite) zpracovávaného v atmosféře vzduchu (air),

Experimentální dávka byla přesypána do keramického pouzdra z materiálu Al₂O₃ uvedeného na obr. 3. Celé pouzdro bylo následně vloženo do rotační keramické trubky Ø 90/80 × 1200 mm z Al₂O₃, umístěné v rotační peci. V rotační peci jsou umístěny hmotnostní průtokoměry pro vstupní médium s možností přepínání a míchání

plynů CO, CO₂, O₂, vzduch, N₂, Ar s průtokem 10 – 500 ml·min⁻¹. V našem případě byl do pece vhnán dusík nebo vzduch s průtokem 150 ml·min⁻¹. Zařízení je vybaveno rotačním mechanismem pohánějším vloženou trubici s možností nastavení otáček v rozsahu 0,1 – 20 min⁻¹. U vlastních experimentů byly zvoleny otáčky 1,0 ot·min⁻¹. Rotační pec má možnost regulace teploty po 1 °C od 400 do 1650 °C. Při experimentech byly zvoleny teploty v rozmezí 700 – 1200 °C a rychlost ohřevu a ochlazování 200 °C·hod⁻¹.

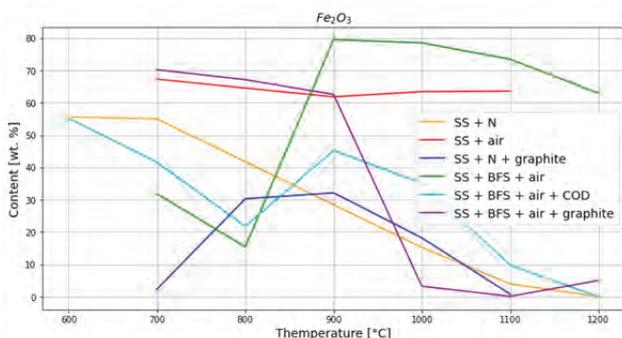


Obr. 3 Keramické pouzdro
Fig. 3 Ceramic container

Vyhodnocení experimentů

Termicky zpracovávané kalby byly hodnoceny především z pohledu změny obsahu Zn, ale během zpracování docházelo také ke změně obsahu Fe_2O_3 , FeO, kovového Fe a C. Vzorky byly analyzovány na obsahy Zn, vzhledem k tomu, že se Zn vyskytuje v kalu v oxidické formě, jsou obsahy Zn uváděny jako ZnO. ZnO představuje tedy veškerý obsah zinku v kalu.

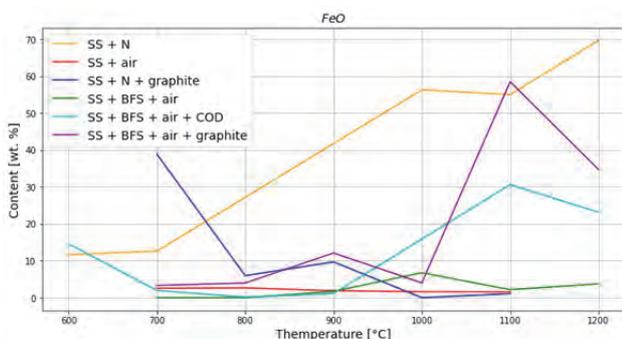
U experimentálních dávek, které obsahovaly redukční činidlo grafit, COD, nebo byly prováděny v neutrální atmosféře dusíku, dochází ke snižování obsahu Fe_2O_3 (obr. 4). Z obr. 4 je patrné, že ke snižování obsahu Fe_2O_3 dochází již při teplotách nad 900 °C a nejvýraznější je snížení jeho obsahu při teplotě 1100 °C a výše. U experimentálních dávek, které byly termicky zpracovávány v oxidačním prostředí vzduchu a nebylo u nich užito redukčního činidla grafitu ani COD, obsah Fe_2O_3 rostl.



Obr. 4 Průběh obsahu Fe_2O_3 v kalcích v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

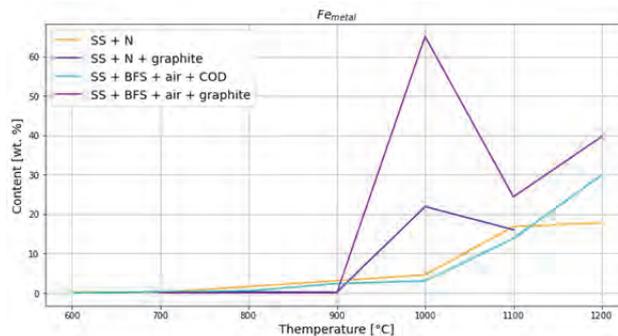
Fig. 4 Evolution of the content of Fe_2O_3 in sludge in dependence on temperature, atmosphere and reduction element

Snižování obsahu Fe_2O_3 , tedy redukce železa, v jednotlivých dávkách probíhala za současného zvyšování obsahu FeO (obr. 5) a hlavně také za současného zvyšování obsahu kovového Fe (obr. 6). Při termickém zpracování kalů dochází tedy k sekundárnímu efektu, tedy redukci železa. Nejvyšší redukce železa byla dosažena u vsázky SS+BFS+air+graphite, při teplotě 1000 °C, kdy bylo dosaženo zvýšení obsahu kovového Fe na 65 %.



Obr. 5 Průběh obsahu FeO v kalcích v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

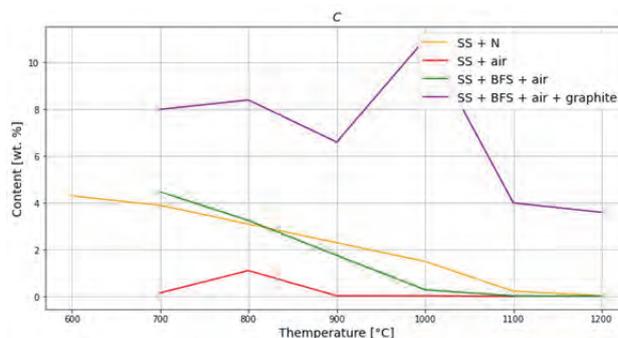
Fig. 5 Evolution of the content of FeO in sludge in dependence on temperature, atmosphere and reduction element



Obr. 6 Průběh obsahu kovového Fe v kalcích v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

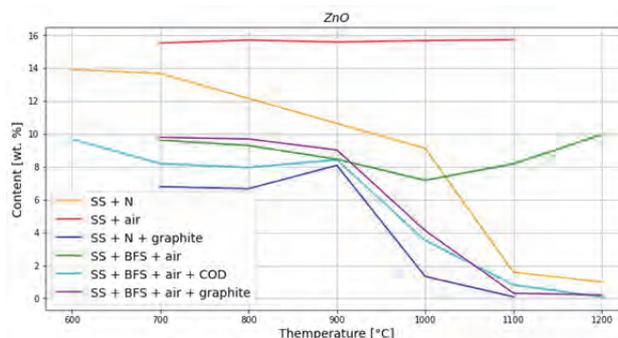
Fig. 6 Evolution of the content of metal Fe in sludge in dependence on temperature, atmosphere and reduction element

Na redukci kyslíku z kalu byl využit také C obsažený v kalcích, jehož obsah se po termickém zpracování snížil (obr. 7). Obsah uhlíku klesl na nulovou hodnotu v případě použití dávky bez dodatečné redukční přísady a za současného působení vzdušné atmosféry. Naopak u dávky s redukční přísadou grafitu a za působení vzduchu zůstalo v kalu po termickém zpracování 3,6 % C.



Obr. 7 Průběh obsahu C v kalcích v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

Fig. 7 Evolution of the content of C in sludge in dependence on temperature, atmosphere and reduction element



Obr. 8 Průběh obsahu ZnO v kalcích v závislosti na teplotě, atmosféře a redukčním prvku

Fig. 8 Evolution of the content of ZnO in sludge in dependence on temperature, atmosphere and reduction element

Snižování obsahu zinku se dařilo termicky dosáhnout ve stejných dávkách, ve kterých docházelo ke zvýšení kovového Fe, tedy u dávek s přidávkou grafitu, COD

a popř. použití neutrální atmosféry. Snižování Zn začíná stejně u všech těchto dávek, a to nad teplotou 900 °C, (obr. 8). Jedná se o dávky označené: SS+N+graphite, SS+N, SS+BFS+air+COD a SS+BFS+air+graphite. Nejnižšího obsahu 0,08 % Zn bylo dosaženo u dávky SS+BFS+air+COD při teplotě 1200 °C. Na druhou stranu v případě zpracování dávky bez redukčního činidla v atmosféře vzduchu nedocházelo skoro k žádnému snížení obsahu Zn, jak je vidět u dávky SS+air a SS+BFS+air na obr. 8.

Závěr

V úvodu této práce byl popsán původ ocelářských a vysokopečnických kalů, jejich odstranění ze spalin hutnických agregátů a chemické složení těchto kalů. Následně byla popsána metoda odstranění podílu zinku z těchto kalů procesem ve Waelzově peci (Waelz-kiln).

Experimenty termického zpracování kalů z hutního průmyslu ukázaly, že snížení obsahu zinku v těchto kalcích je možné. Snižování obsahu zinku v kalcích závisí na použité atmosféře a také na použitém redukčním prvku. Neutrální atmosféra a vysoký obsah redukčního činidla grafitu nebo kokšářského výhozu v kombinaci s vysokou teplotou dokáží snížit obsah Zn v kalu na hodnotu 0,08 % při teplotě 1200 °C. Výrazného snížení obsahu Zn na 0,082 % však dochází již při teplotě 1100 °C.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci čerpání a užití institucionální podpory na Dlouhodobý a koncepční rozvoj vědecké organizace v roce 2021, poskytovatel Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky.

Literatura

- [1] STANOVSKÁ, B. *Úpravy kovonosných odpadů pro potřeby hutního podniku* (Bakalářská práce). Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, FMMI, 2010, 48 s.
- [2] <https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/zinc-facts/20534#L6>
- [3] WANG, Y. J., NING, X. J., ZHANG, J. L., JIAO, K. X., WANG, C. Effect of Harmful Elements on the Coke Ratio of Blast Furnace. *Iron & Steelmaking*, 46 (2019) 3, 253-258, DOI: 10.1080/03019233.2017.1368955
- [4] SUETENDS, T., KLAASEN, B., ACKER, K. V., BLANPAIN, B. Comparison of Electric Arc Furnace Dust Treatment Technologies Using Exergy Efficiency. *Journal of Cleaner Production*, 65 (2014) 152-167, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.053>, ISSN 0959-6526.
- [5] WANG, Y. J., NING, X. J., ZHANG, J. L., JIAO, K. X., WANG, C. Effect of Harmful Elements on the Coke Ratio of Blast Furnace. *Iron & Steelmaking*, 46 (2019) 3, 253-258. <https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1368955>.
- [6] WANG, J., ZHANG, Y., CUI, K., FU, T., GAO, J., HUSSAIN, S., ALGARNI, T. S. Pyrometallurgical Recovery of Zinc and Valuable Metals from Electric Arc Furnace Dust – A Review. *Journal of Cleaner Production*, 298 (2021), ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126788>.
- [7] https://www.westmetall.com/en/markdaten.php?action=averages&field=LME_Zn_cash
- [8] MANTOVANI, M. C., TAKANO, C., BÜCHLER, P. M. Electric Arc Furnace Dust-coal Composite Pellet: Effects of Pellet Size, Dust Composition and Additives on Swelling and Zinc Removal. *Ironmaking & Steelmaking*, 29 (2002) 4, 257-265, DOI: 10.1179/030192302225004494
- [9] BARTUSEK, J. *Vliv ukládání vysokopečnických a ocelářských kalů na životní prostředí*. (Diplomová práce) Ostrava: Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2010, 67 s.
- [10] STEWART, D. J. C., BARRON, A. R. Pyrometallurgical Removal of Zinc from Basic Oxygen Steelmaking Dust – A Review of Best Available Technology. *Resources, Conservation and Recycling*, 157 (2020), ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104746>.
- [11] KELEBEK, S., YÖRÜK, S., DAVIS, B. Characterization of Basic Oxygen Furnace Dust and Zinc Removal by Acid Leaching. *Miner. Eng.*, 17 (2004) 2, 285-291. DOI:10.1016/j.mineng.2003.10.030.
- [12] GOETZ, F. The Mechanism of B.O.F. Fume Formation. (Thesis MEng) McMaster University, Toronto, 1980, 199 p.
- [13] STEER, J., GRIFFITHS, A., HEINRICH, T., THOMAAS, A., BARENS, C. Correlation of BOS Process Variables with Dust Mass Formation and Zinc Content. *Iron and Steelmaking*, 41 (2014) 7, 554-560 DOI:10.1179/1743281213Y.0000000152
- [14] HEINRICH, T. Reducing Zinc Contamination in Basic Oxygen Steelmaking Dust (Thesis PhD.) Cardiff: Cardiff University, 2015, 239 p.
- [15] CANTARINO, M. V., De CARVALHO FILHO, C., BORGES MANSUR, M. 2012. Selective Removal of Zinc from Basic Oxygen Furnace Sludges. *Hydrometallurgy*, 1 (2012) 111-112, 124-128. DOI:10.1016/j.hydromet.2011.11.004.
- [16] VEREŠ, J., ŠEPELÁK, V., HREDZÁK, S. 2015. Chemical, Mineralogical and Morphological Characterisation of Basic Oxygen Furnace Dust. *Miner. Process. Extr. Metall.*, 124 (2015) 1, 1-8. DOI: 10.1179/1743285514Y.0000000069.
- [17] Steelmaking Dust - A Review of Best Available Technology. *Resources, Conservation & Recycling*, 157 (2020) 51 p.
- [18] BYUNG-SU K., JAE-MIN Y., PARK, J. T., JAE-CHUN, L. A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives. *Materials Transactions*, 47 (2006) 2421-2426. 10.2320/matertrans.47.2421.
- [19] XING, L. L., ZHENG-JIAN, L., JIAN-LIANG, Z., XIANG-DONG, X. Recovery of Iron and Zinc from Blast Furnace Dust Using Iron-Bath Reduction. *High Temperature Materials and Processes*, 38 (2019), s. 767-772.
- [20] KURKA, V., PINDOR, J., VLČEK, J., JONŠTA, P. Reduction of Unwanted Zinc Content in Metallurgical Wastes and Design of Rotary Kiln. In *Metal 2019*, Brno, 6 p., ISBN 978-80-87294-92-5, DOI: 10.37904/metal.2019.677
- [21] KIM, B. S., YOO, J. M., PARK, J. T., LEE, J. Ch. A Kinetic Study of the Carbothermic Reduction of Zinc Oxide with Various Additives. *Materials Transactions*, 47 (2006) 6.
- [22] WANG, J. P. A Study on the Reduction of Zinc Dust using Methane Gas. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 12 (2019) 3 p.