

Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE EOP ÚLETOV ZÁSADITÝM LÚHOVANÍM S CIEĽOM ZÍSKAŤ OXID ZINOČNATÝ S POŽADOVANÝMI VLASTNOSTAMI

Gréta Maruškinová, Tomáš Havlík, Ľudovít Parilák



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

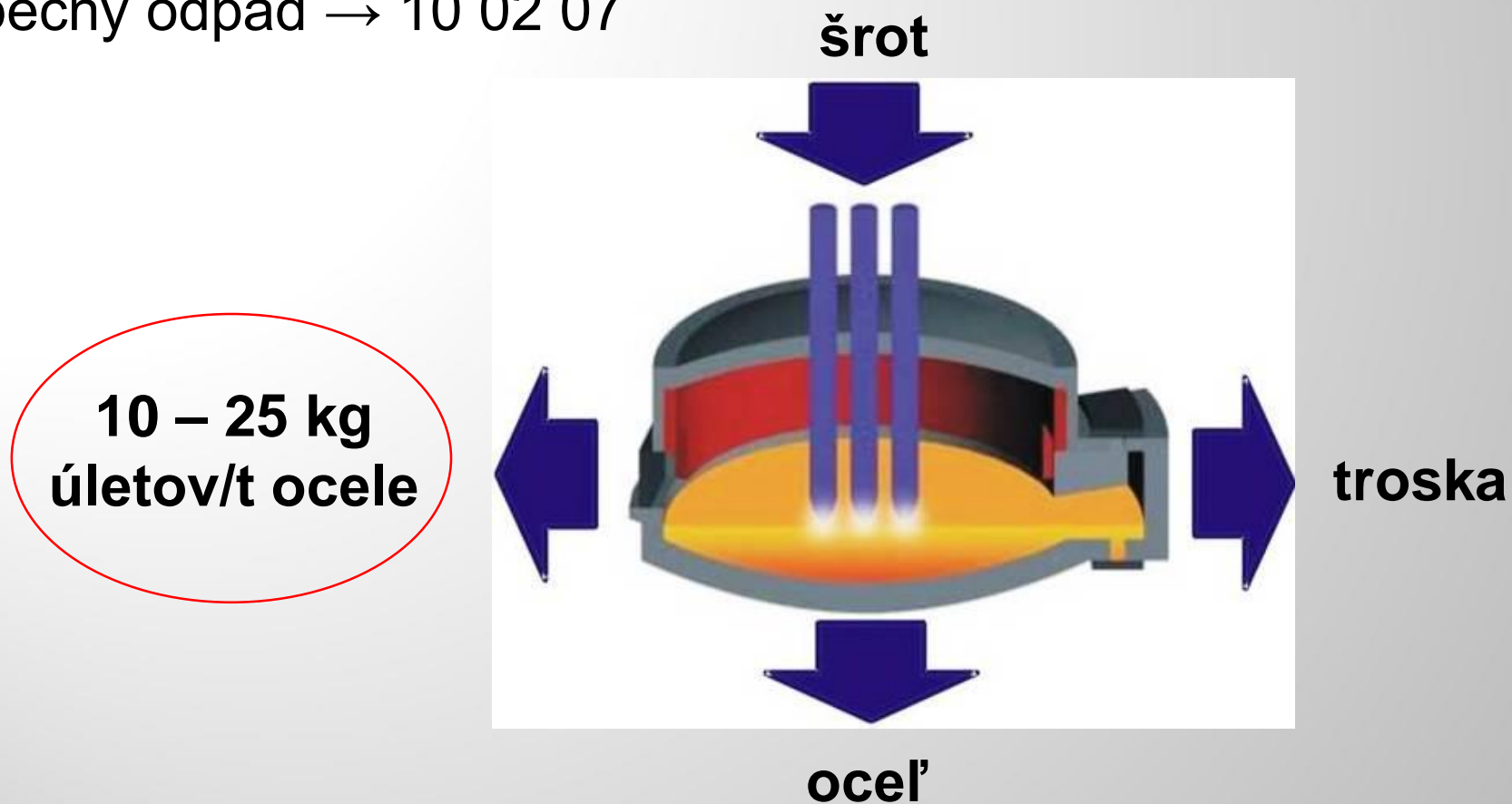


ŽP Výskumno-vývojové
centrum s.r.o.

Teoretická časť

Výskyt Zn v oceliarskych úletoch

- ŽP a.s. → výroba ocele v EOP
- nebezpečný odpad → 10 02 07



Význam spracovania EOP úletov

- Získanie Zn alebo komerčných produktov Zn → 2296 US\$/t (26. 09. 2019),
- redukcia množstva nebezpečného odpadu alebo jeho úprava na ostatný odpad,
- nižšie ceny za skládkovanie ostatného odpadu,
- získanie železonosného koncentrátu bez obsahu ťažkých kovov,
- skládkovanie odpadov je v hierarchii odpadového hospodárstva posledná možnosť nakladania s odpadmi.

Možnosti spracovania EOP úletov

Pyrometalurgické metódy



~ 100 000 t/rok

Hydrometalurgické metódy



~ 16 000 t/rok

Hydrometalurgia (princíp): prevod kovov z komplexného materiálu do roztoku pomocou lúhovania a následné selektívne získavanie kovov z roztoku

Základné informácie o ZnO

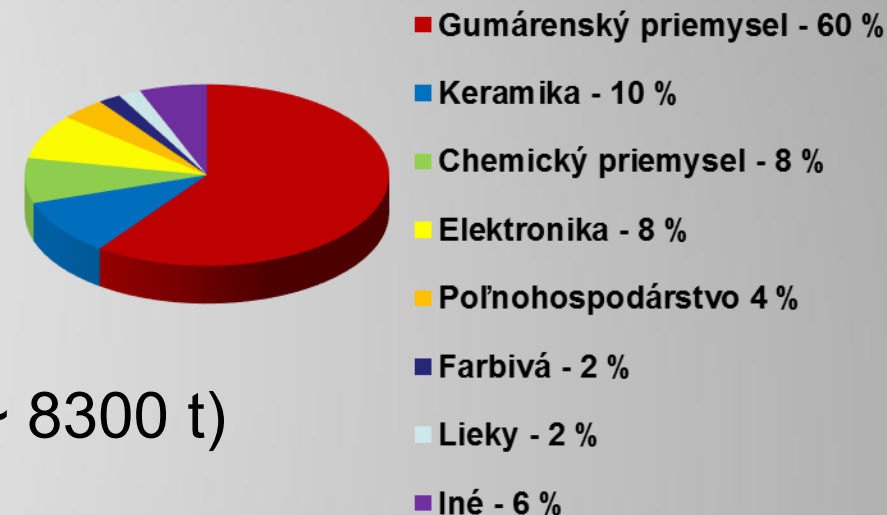
Pyrometalurgická výroba

- Priamy (Americký) spôsob
- Nepriamy (Francúzsky) spôsob → SlovZink, a.s. (~ 8300 t)

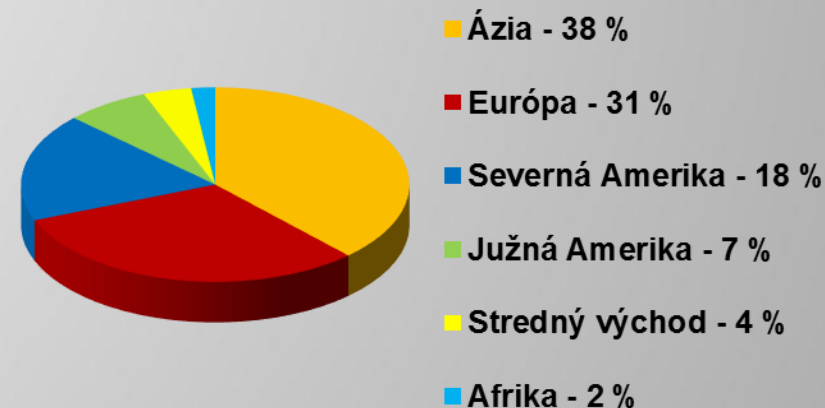
A-ESSE s.p.a., Umicore Zinc Chemicals, NAV Bharat

Hydrometalurgická výroba

SILOX s.a., Rubamin Limited



Obr. 1 Oblasť použitia ZnO



Obr. 2 Celosvetová spotreba ZnO

Základné informácie o ZnO

Tab. 1 Priemyselné stupne ZnO

Priemyselné stupne ZnO	Čistota (%)	Špecifický povrch m ² /g	Výrobný proces
Gold Seal	99,995	4 – 7	Francúzsky
Pharma Grade	99,8 – 99,9	3 – 9	Francúzsky
White Seal	99,8	3 – 5	Francúzsky
Red Seal	99,5	3 – 5	Francúzsky
Active Grade	91 – 98	min. 30	Mokrý chemický
American Grade	98,5 – 99,5	max. 3	Americký
Feed Grade	90 - 99	-	Rôzne

Experimentálna časť

Ing. Gréta Maruškinová, PhD.
ŽP VVC s.r.o.
Email: maruskinova@zelpo.sk



ŽP Výskumno-vývojové
centrum s.r.o.

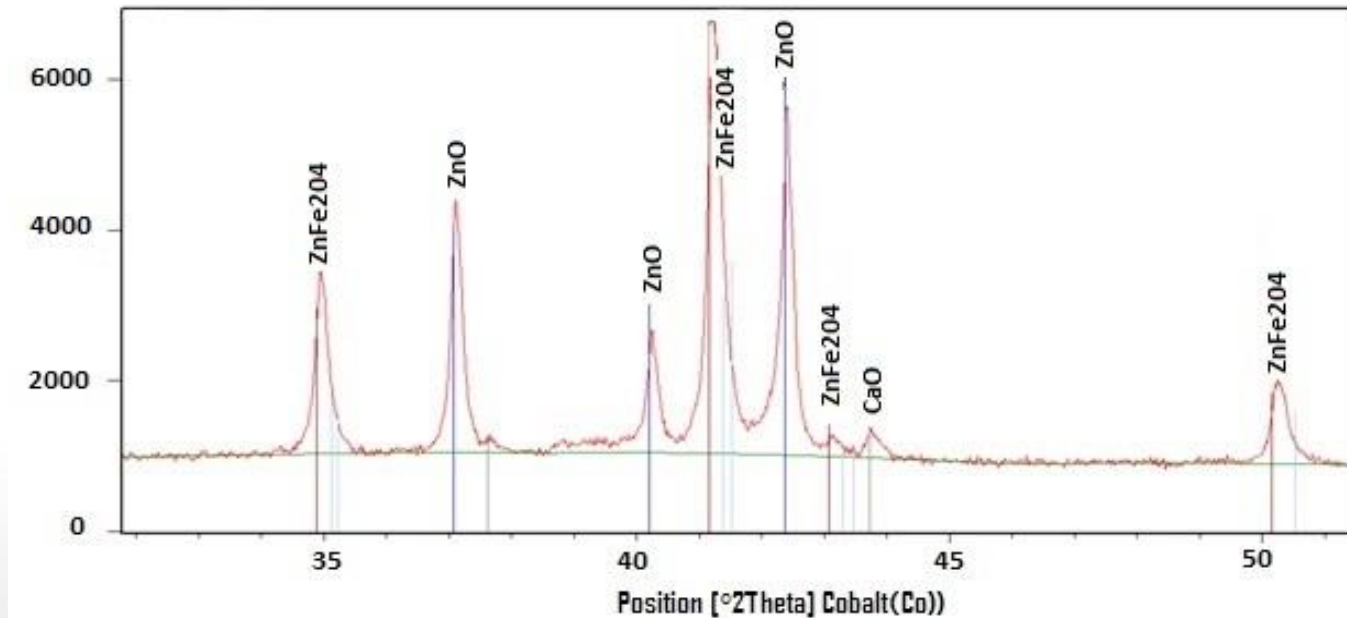
Charakteristika EOP úletov

Experimentálne študovaná vzorka úletov z elektrickej oblúkovej pece dodaná spoločnosťou Železiarne Podbrezová, a.s.

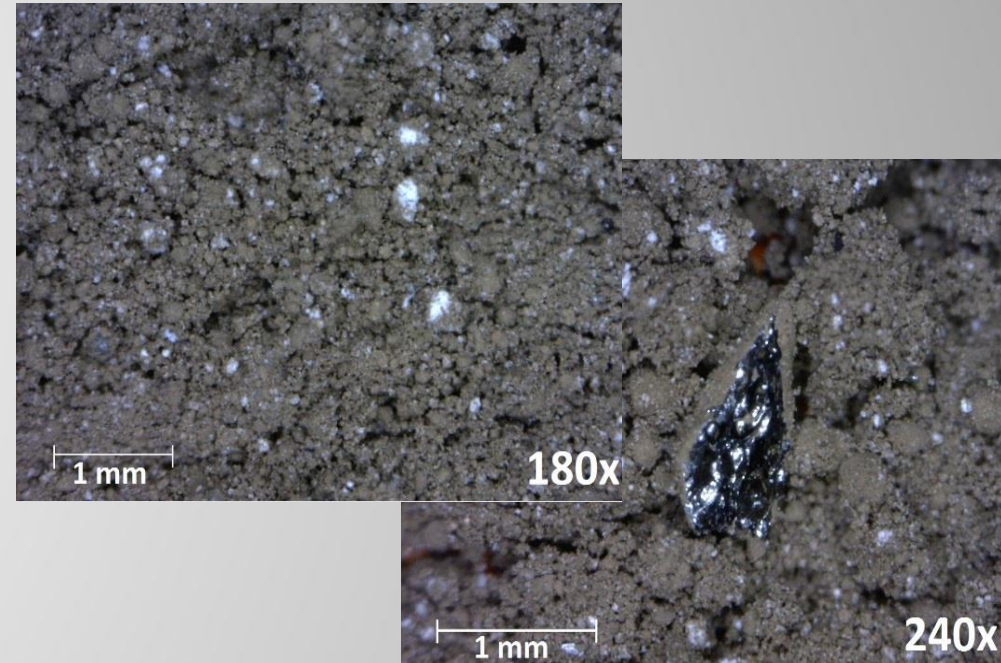
Tab. 2 Štatisticky spracované výsledky chemickej analýzy 10 vzoriek EOP úletov

	Fe	Zn	Pb	Ca	Cu	Cr
Priemer [hmot.%]	24,12	28,04	1,13	5,34	0,12	0,16
Max. hodnota [%]	25,32	32,50	1,19	6,11	0,15	0,17
Min. hodnota [%]	23,11	24,86	1,08	5,09	0,10	0,15
Rozptyl	0,34	4,34	0,001	0,08	0,0002	0
Smerodajná odchýlka	0,58	2,08	0,04	0,28	0,02	0,01
Modus	-	-	1,09	5,38	0,11	0,15
Medián	24,10	28,28	1,13	5,28	0,11	0,16

Charakteristika EOP úletov



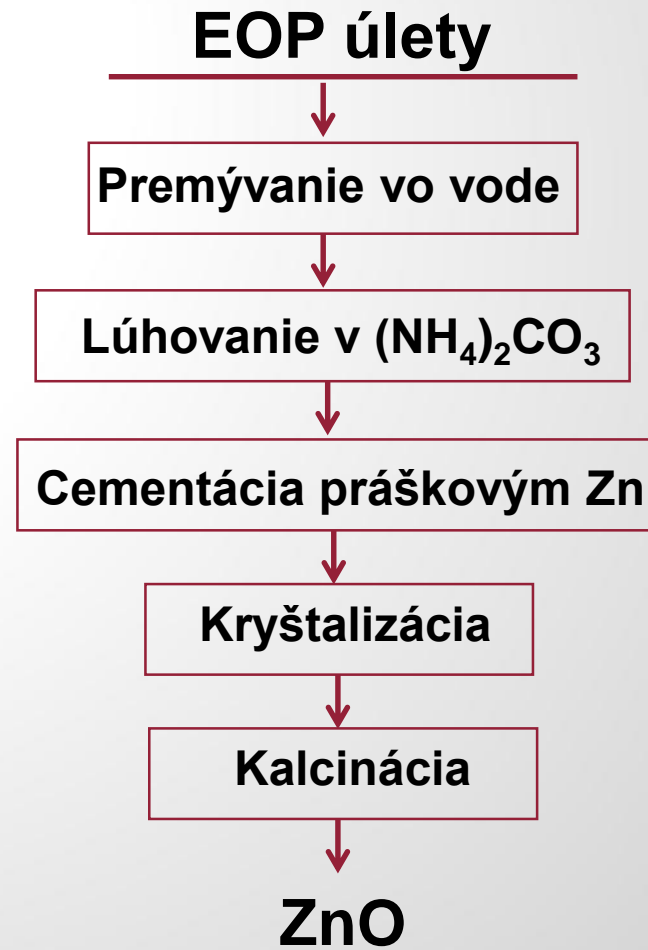
Obr. 3 Detail RTG difraktogramu EOP úletov



Obr. 4 EOP úlety pozorované pri zväčšení 180x a 240x

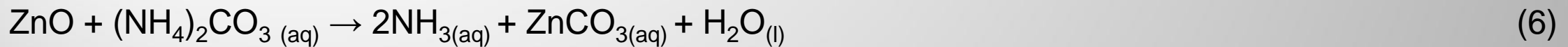
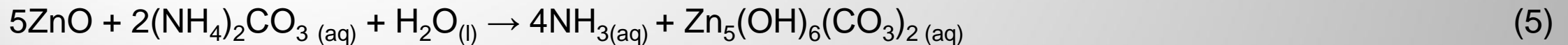
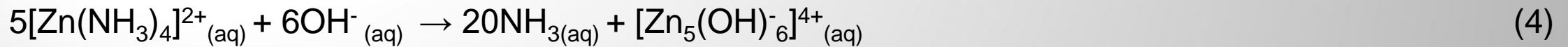
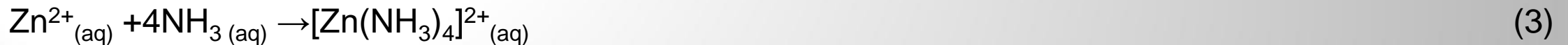
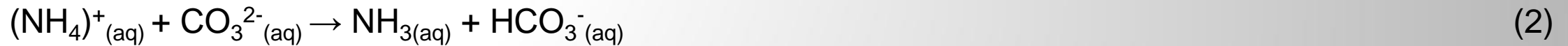
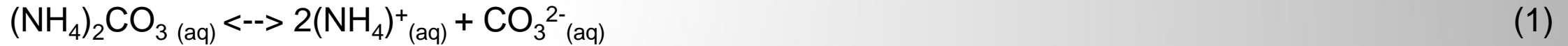
Identifikované fázy: zinkit (ZnO), franklinit (ZnFe_2O_4), magnetit (Fe_3O_4), vápno (CaO) a kalciumferit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$)

Metodika realizovaných experimentov



Obr. 5 Ideová schéma hydrometalurgického spracovania EOP úletov

Termodynamické štúdium lúhovania EOP úletov v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

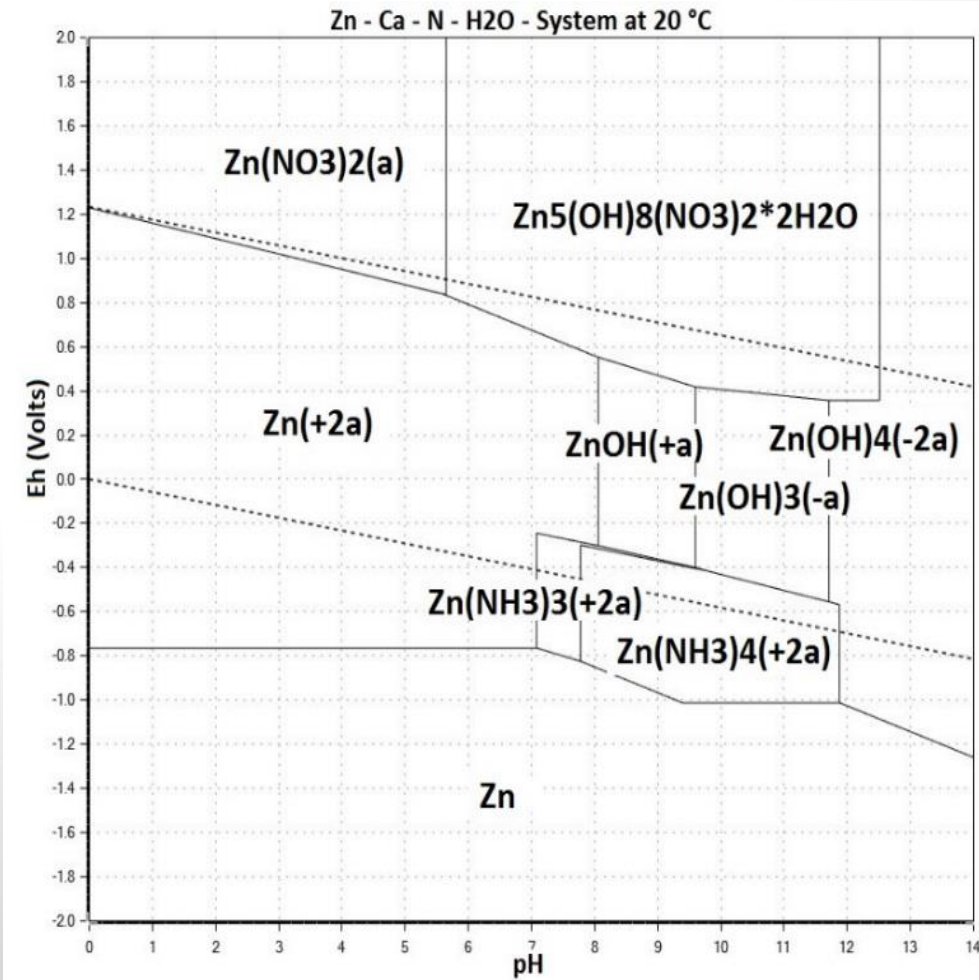


Termodynamické štúdium lúhovania ZnO v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

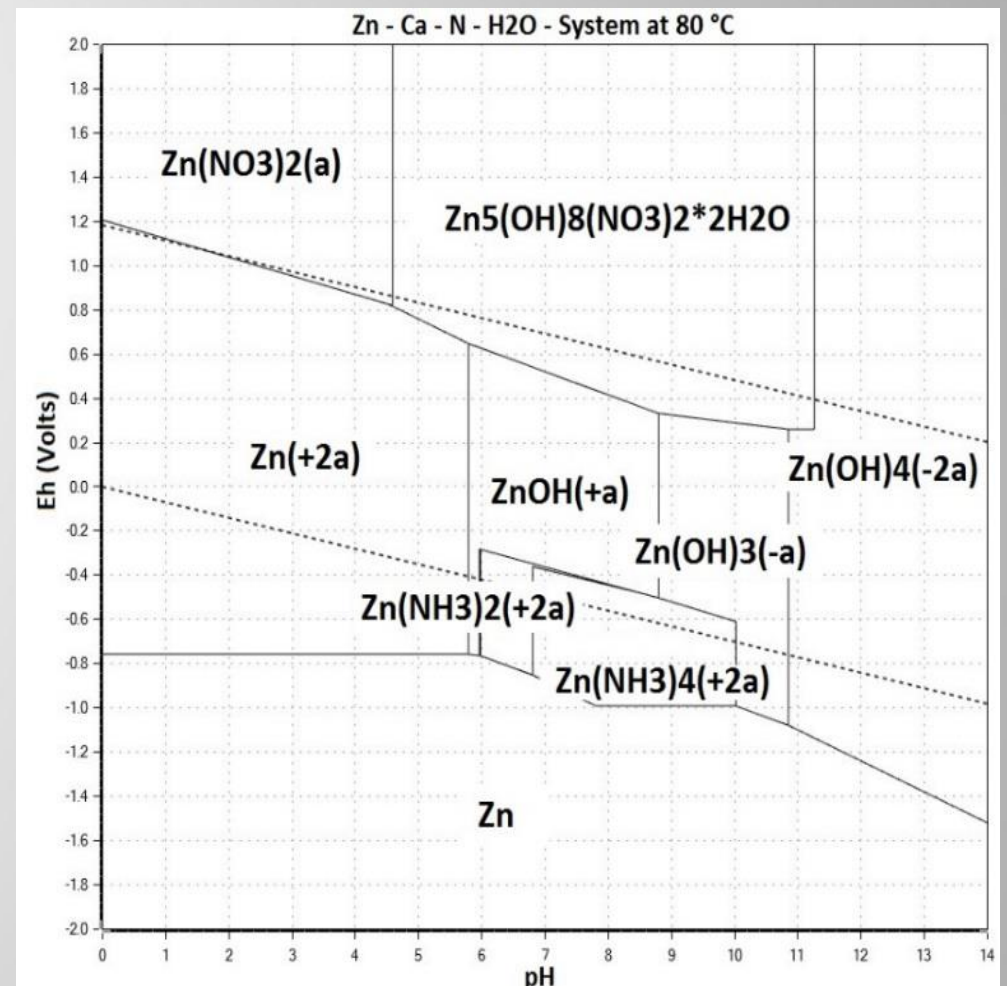
Tab. 3 Vypočítané hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej voľnej energie pre vybrané reakcie

Teplota [°C]	Chemická reakcia			
	ΔG° [kJ]			
	(2)	(3)	(4) $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	(4) $\text{NH}_{3(\text{g})}$
20	-5,51	-12,00	5,08	-30,54
40	-8,52	-11,85	-4,88	-34,96
60	-11,85	-11,62	-15,29	-40,03
80	-15,46	-11,29	-26,11	-45,71
	(5) $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	(5) $\text{NH}_{3(\text{g})}$	(6) $\text{NH}_{3(\text{aq})}$	(6) $\text{NH}_{3(\text{g})}$
20	-29,05	-7,68	41,21	62,57
40	-31,58	-13,54	42,98	61,02
60	-34,39	-19,55	44,49	59,34
80	-37,47	-25,71	45,76	57,52

Termodynamické štúdium lúhovania EOP úletov $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

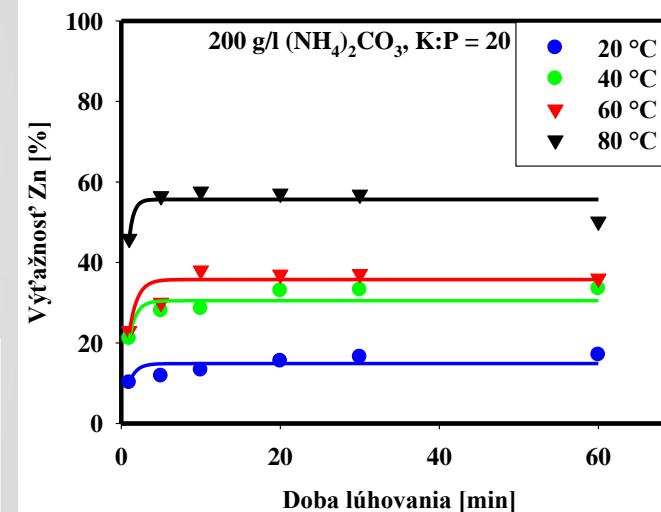
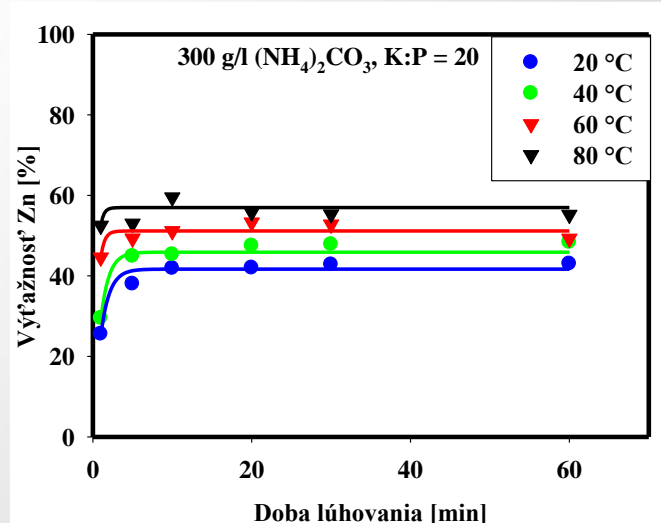
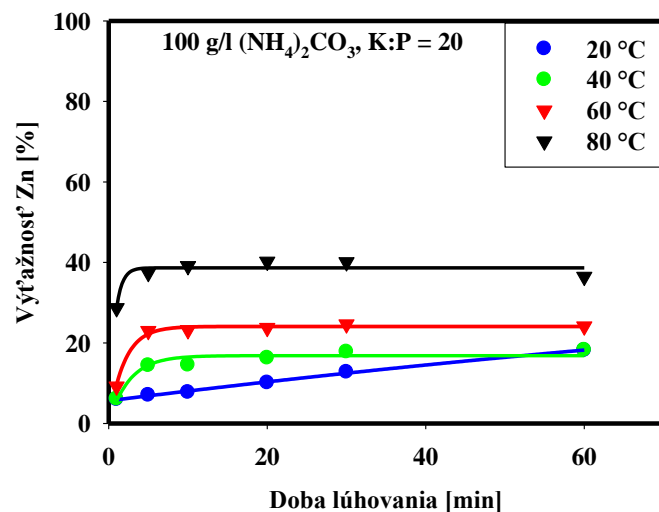


Obr. 6 E – pH diagram systému Zn – Ca – N - H₂O pri teplote 20 °C



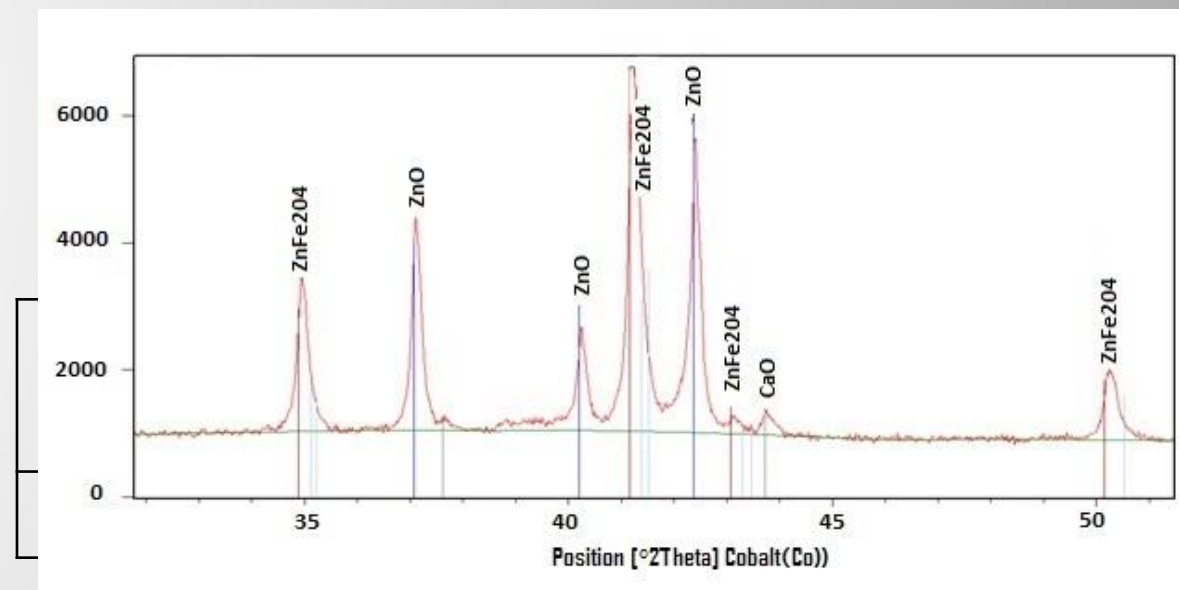
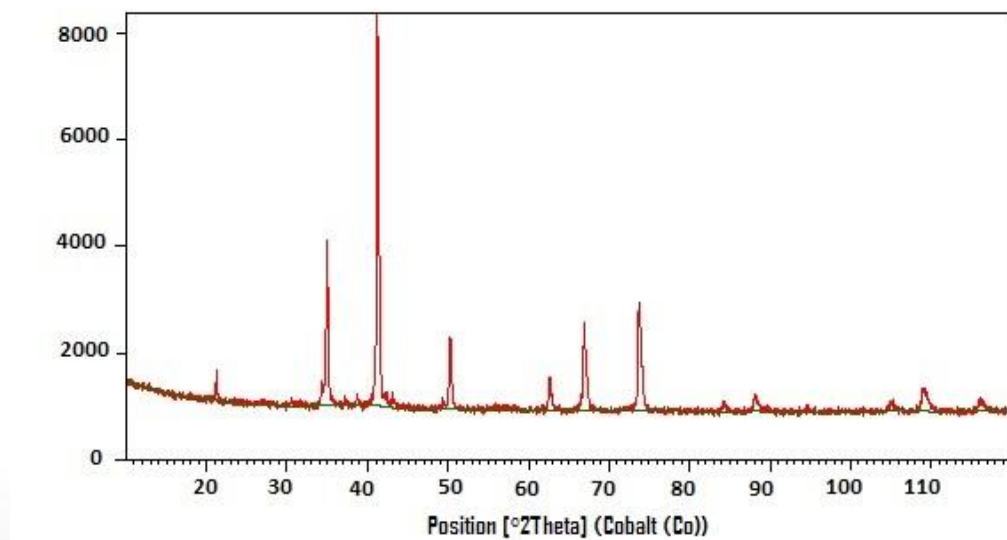
Obr. 7 E – pH diagram systému Zn – Ca – N - H₂O pri teplote 80 °C

Správanie zinku počas lúhovania v uhličitaně amónnom



Obr. 8 Časová závislosť množstva vylúhovaného Zn pri teplotách 20 až 80 °C, koncentrácii $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 – 300 g/l a K:P = 20

Výsledky lúhovania EOP úletov v uhličitaně amónnom



Obr. 9 RTG difraktogram EOP úletov lúhovaných v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Identifikované fázy v premytých EOP úletoch: oxid zinočnatý (ZnO), franklinit (ZnFe_2O_4) resp. magnetit (Fe_3O_4), ktorých RTG difraktogramy sú prakticky zhodné, kalciumferit ($\text{Ca}_3\text{Fe}_{15}\text{O}_{25}$) a fáza uhlíka C8.

Kinetické štúdium lúhovania zinku z EOP úletov – I. časť

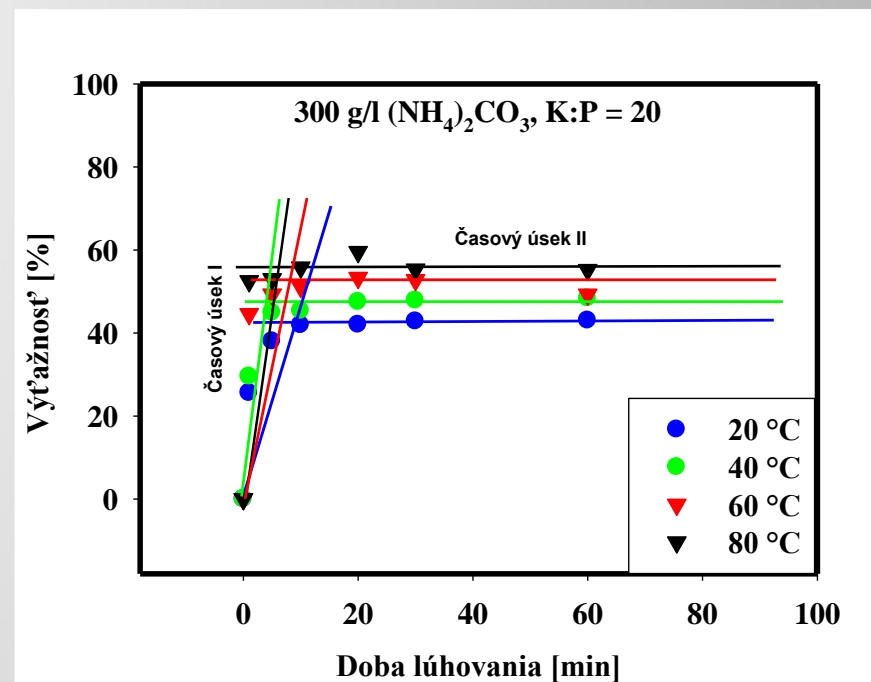
Výpočty sa realizovali pre: K:P = 20 a koncentrácie $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 100 – 300 g/l

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}}$$

- k - rýchlostná konštanta,
- Ae frekvenčný faktor,
- Ea aktivačná energia [J/mol],
- R plynová konštanta $R = 8,314472$ [J/K/mol],
- T teplota [K]

Tab. 5 Mechanizmus reakcie

Mechanizmus	Ea [kJ/mol]
difúzne riadený	4 - 13
chemicky riadený	> 42
zmiešaný	21 - 35



Obr. 10 Model s vyznačenými časovými úsekkami pre určenie rýchlostných konštánt

Kinetické štúdium lúhovania zinku z EOP úletov – I. časť

Tab. 6 Hodnoty aktivačnej energie pre lúhovanie Zn

Koncentrácia (NH ₄) ₂ CO ₃ [g/l]	Časový úsek I	
	Ea [kJ/mol]	R ²
X model		
100	17,14	0,9998
200	15,25	0,8056
300	34,83	0,8597
Shrinking Core Model		
100	35,96	0,9973
200	24,46	0,7314
300	35,50	0,9205
Shrinking Sphere Model		
100	19,49	0,9799
200	18,46	0,4499
300	35,52	0,8736

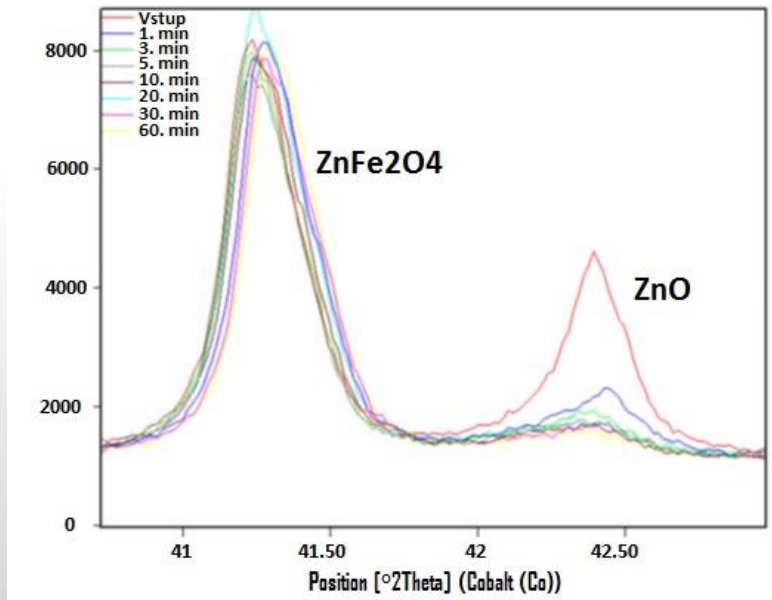
Zmiešaný mechanizmus reakcie

Kinetické štúdium lúhovania zinku z EOP úletov – II. časť

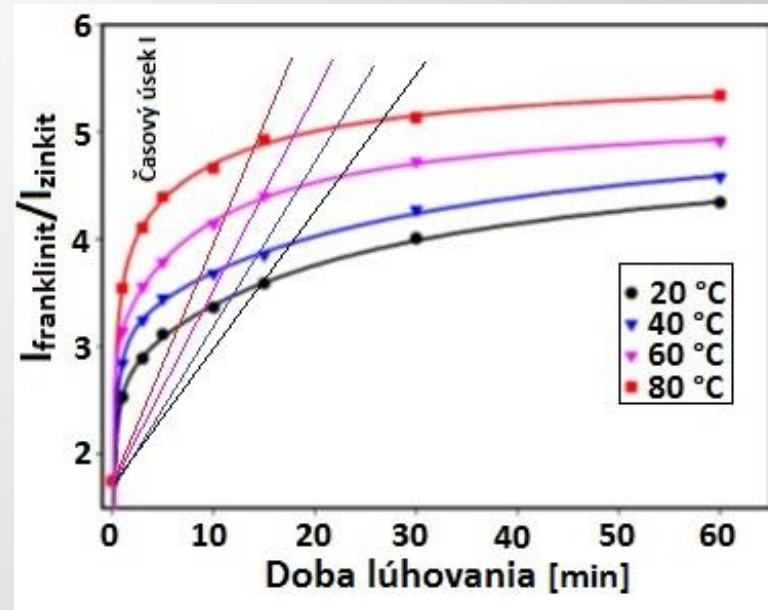
Nové experimentálne štúdium → výpočty sa realizovali na základe výsledkov experimentov realizovaných pri K:P = 20, 300 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 20 – 80 °C

Základný predpoklad:

- železo sa v zásaditom prostredí nelúhuje,
- fáza ZnFe_2O_4 je v roztoku uhličitanu amónneho stabilná.



Obr. 11 Porovnanie detailu RTG difraktogramov čiastočne lúhovaných vzoriek



Obr. 12 Model s vyznačeným časovým úsekom pre určenie rýchlostných konštánt

Stanovená aktivačná energia → **38,55 kJ/mol**
($R^2 = 0,988$)

Kinetické štúdium lúhovania zinku z EOP úletov

Proces lúhovania Zn z EOP úletov v uhličitaně amónnom:

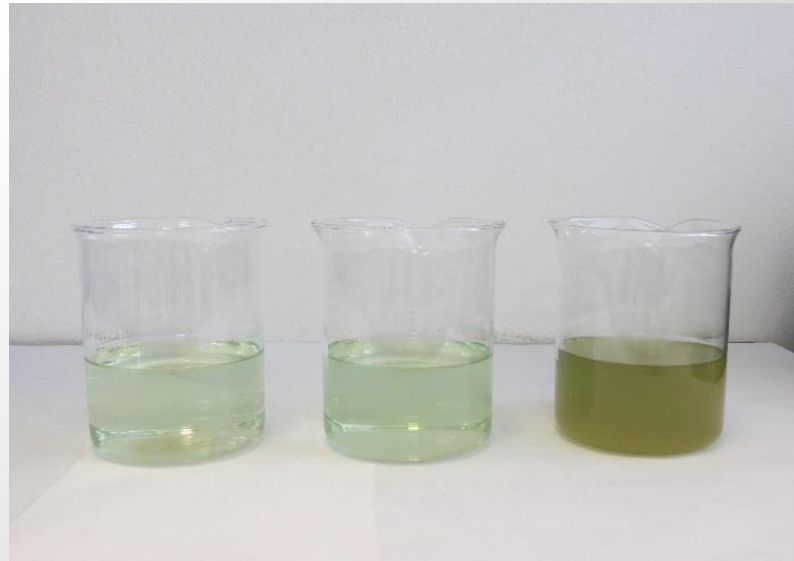
- transport NH_3 z roztoku k povrchu častíc,
- **difúzia NH_3 na rozhraní roztok/častica,**
- **reakcia NH_3 a ZnO na reakčnom rozhraní podľa rovnice:**
$$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 4\text{NH}_3_{(\text{aq})} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})},$$
- **chemická reakcia Zn - amínových komplexov s hydroxidovými iónmi podľa rovnice: $5[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_{(\text{aq})} + 6\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 20\text{NH}_3_{(\text{aq})} + [\text{Zn}_5(\text{OH})_6]^{4+}_{(\text{aq})}$.**

*Z výsledkov experimentálneho štúdia sa s využitím RTG fázovej analýzy tuhých zvyškov po lúhovaní EOP úletov v uhličitaně amónnom odhadlo kvantitatívne zastúpenie ZnO fázy na hodnotu **60 %**.*

Prítomnosť nečistôt v roztoku po lúhovaní EOP úletov

Tab. 7 Chemické zloženie roztoku po lúhovaní EOP úletov v uhličitaně amónnom

Zn	Fe	Pb	Cu	Cr	Ni	Co	Sn	Cd
[µg/ml]								
8190	7,16	26,46	16,25	2,28	0	0	0	0



Obr. 13 Roztoky po lúhovaní EOP úletov v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o koncentrácii 100 - 300 g/l

Výsledky cementácie roztoku po lúhovaní EOP úletov

Tab. 8 Redoxné reakcie prvkov

Redoxná reakcia	E° [V]
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0,76
$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0,74
$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0,13
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0,34

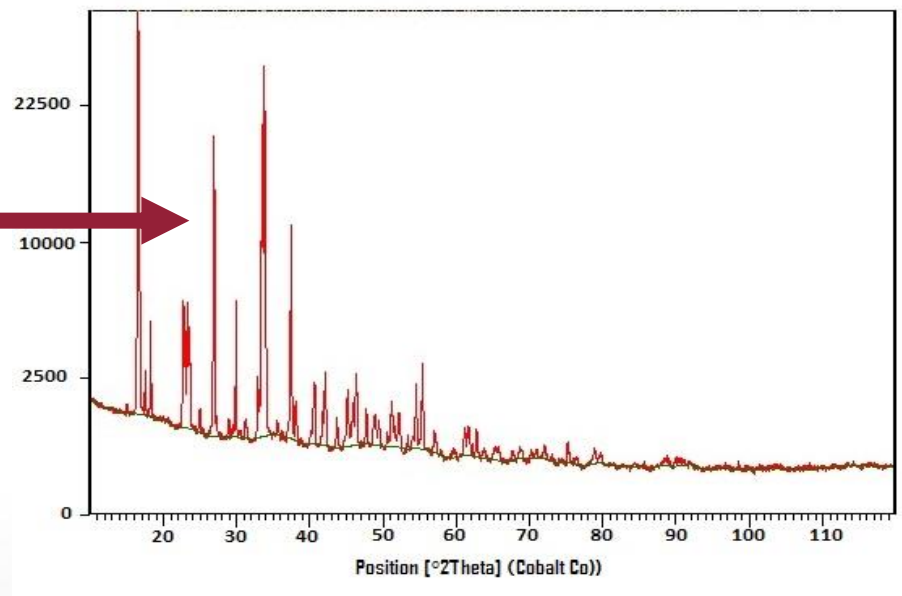


Tab. 9 Vypočítané hodnoty účinnosti cementácie sledovaných nečistôt

Teplota [°C]	Čas odberu [min]	Cu	Pb	Cr
		Účinnosť cementácie [%]		
1 g Zn/l roztoku				
20	10	100	95,69	3,51
	60	100	99,17	0
40	10	100	98,83	23,25
	60	100	99,24	31,14
60	10	100	96,30	46,93
	60	100	98,34	76,75
80	10	100	98,87	100
	60	100	99,43	100

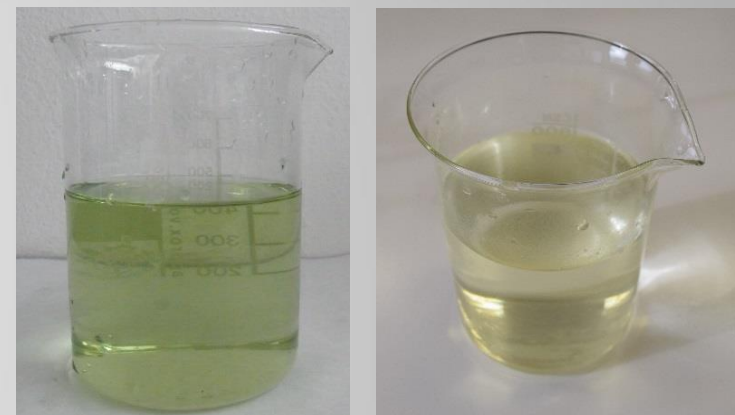
Teplota [°C]	Čas odberu [min]	Cu	Pb	Cr
		Účinnosť cementácie [%]		
2 g Zn/l roztoku				
20	10	100	99,34	2,63
	60	100	98,94	17,54
40	10	100	99,34	44,74
	60	100	98,87	68,86
60	10	100	98,79	52,19
	60	100	99,17	63,60
80	10	100	99,51	100
	60	100	98,56	100
5 g Zn/l roztoku				
20	10	100	99,51	0
	60	100	99,06	0
40	10	100	99,21	36,40
	60	100	98,00	51,75
60	10	100	99,28	17,54
	60	100	99,21	37,72
80	10	100	99,35	100
	60	100	99,89	100

Výsledky cementácie roztoku po lúhovaní EOP úletov



Obr. 14 RTG difraktogram kryštalickej látky z procesu cementácie

Identifikované fázy v kryštalickej látke:
hydratovaný hydroxouhličitan zinočnatý a fázy so znečisťujúcimi prvkami Ca, Na, Si, Al, Cl a Pb

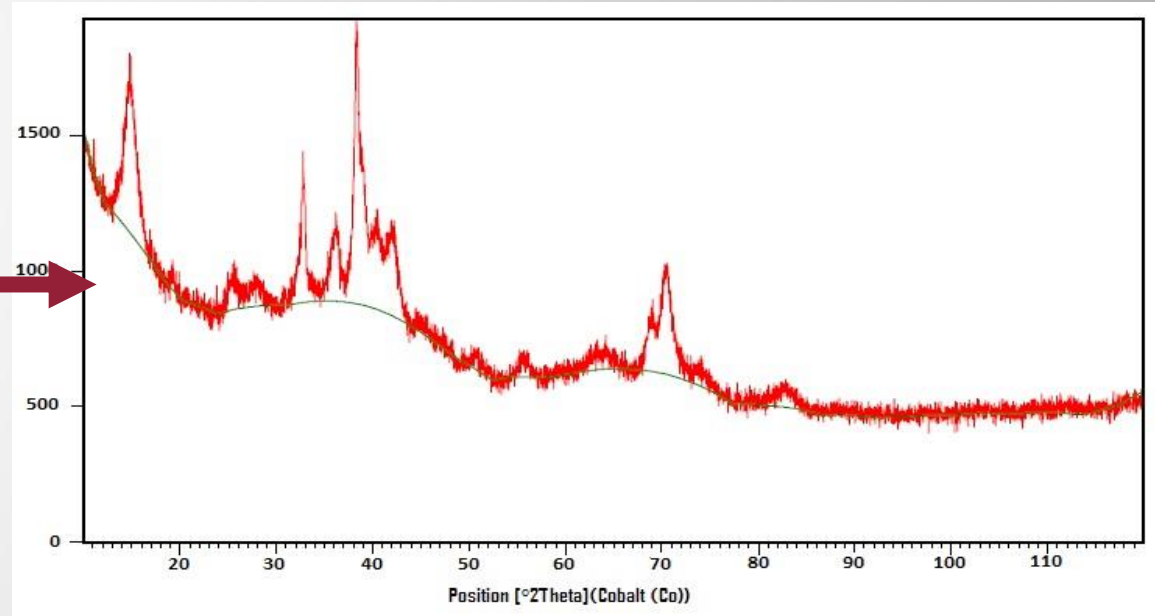
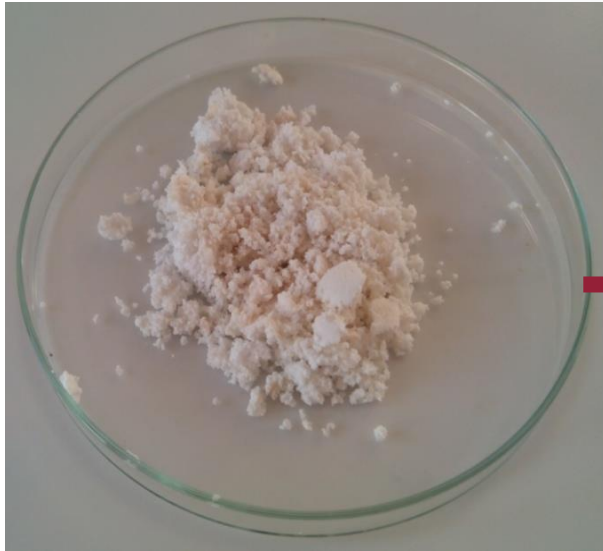


Obr. 15 Zmena zafarbenia roztoku po cementácii

Tab. 10 Chemické zloženie roztoku po cementácii práškovým Zn

Zn	Fe	Pb	Cu	Cr
[µg/ml]				
8100	2,12	0,21	0	0,01

Výsledky kryštalizácie a kalcinácie



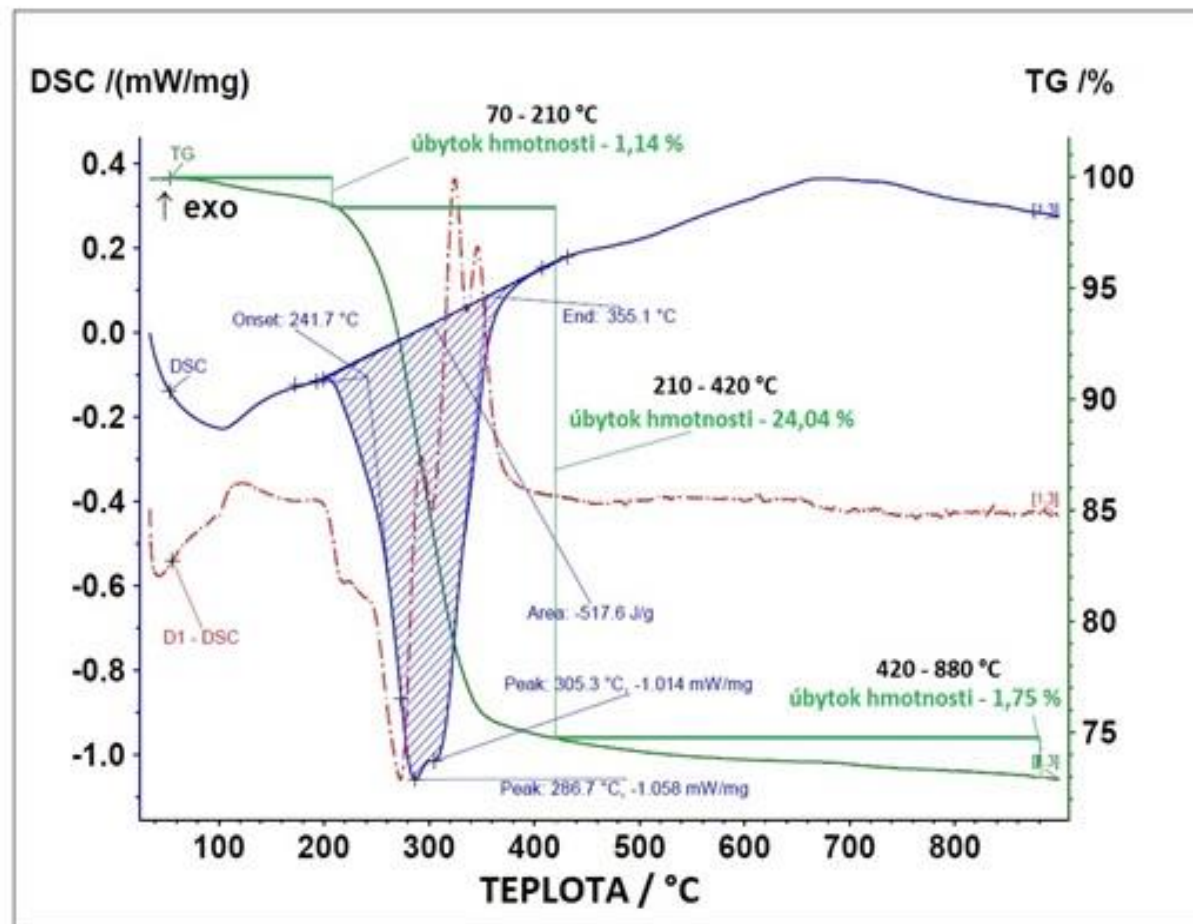
Obr. 16 RTG difraktogram kryštalickej látky z procesu kryštalizácie

Tab. 11 Chemické zloženie kryštalizátu

Zn	Fe	Pb	Cu	Cr
[hmot. %]				
51,40	0,03	0	0	0

Identifikovaná fáza v kryštalizáte:
hydratovaný hydroxouhličitan zinočnatý

Výsledky kryštalizácie a kalcinácie

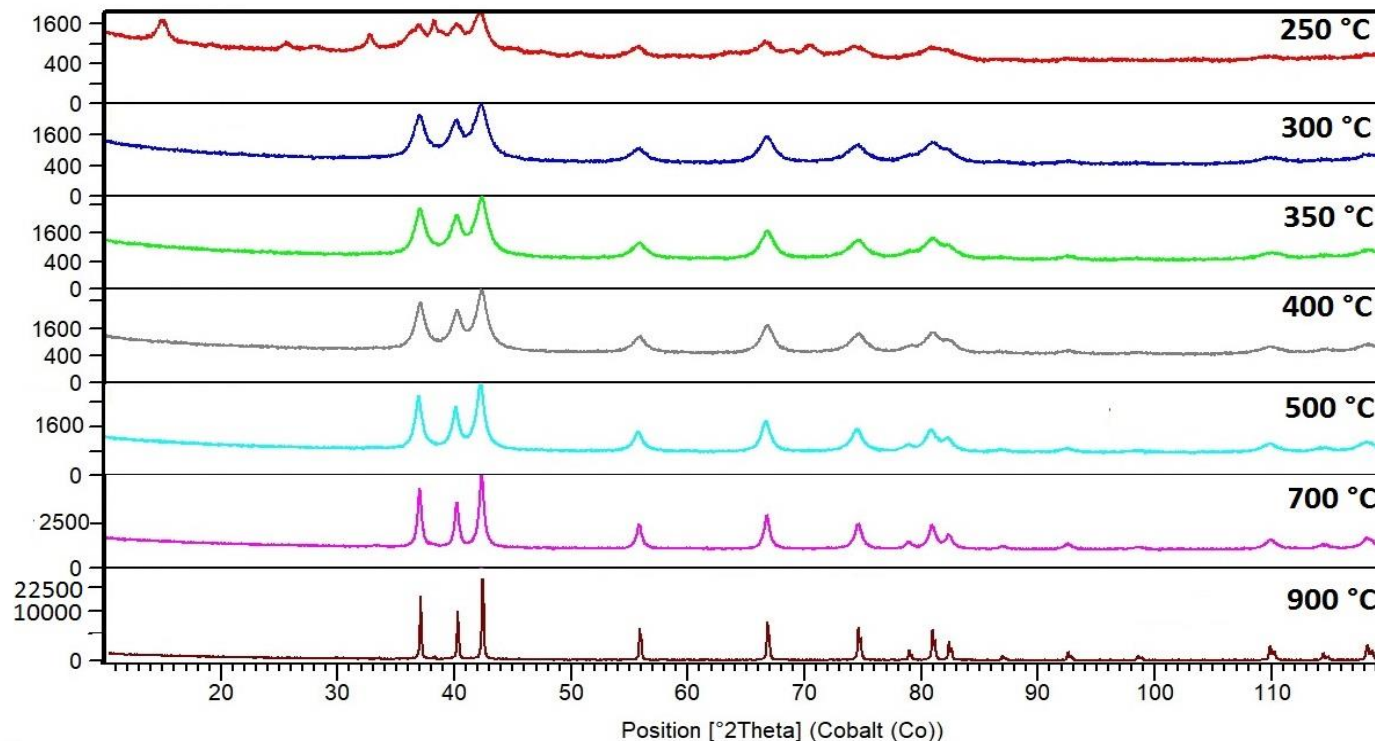


Obr. 17 Záznam DSC a TG analýzy hydratovaného hydroxouhličitanu zinočnatého

Výsledky kalcinácie



Obr. 18 Produkt kalcinácie



Obr. 19 RTG difraktogramy vzoriek kalcinovaných pri jednotlivých teplotách

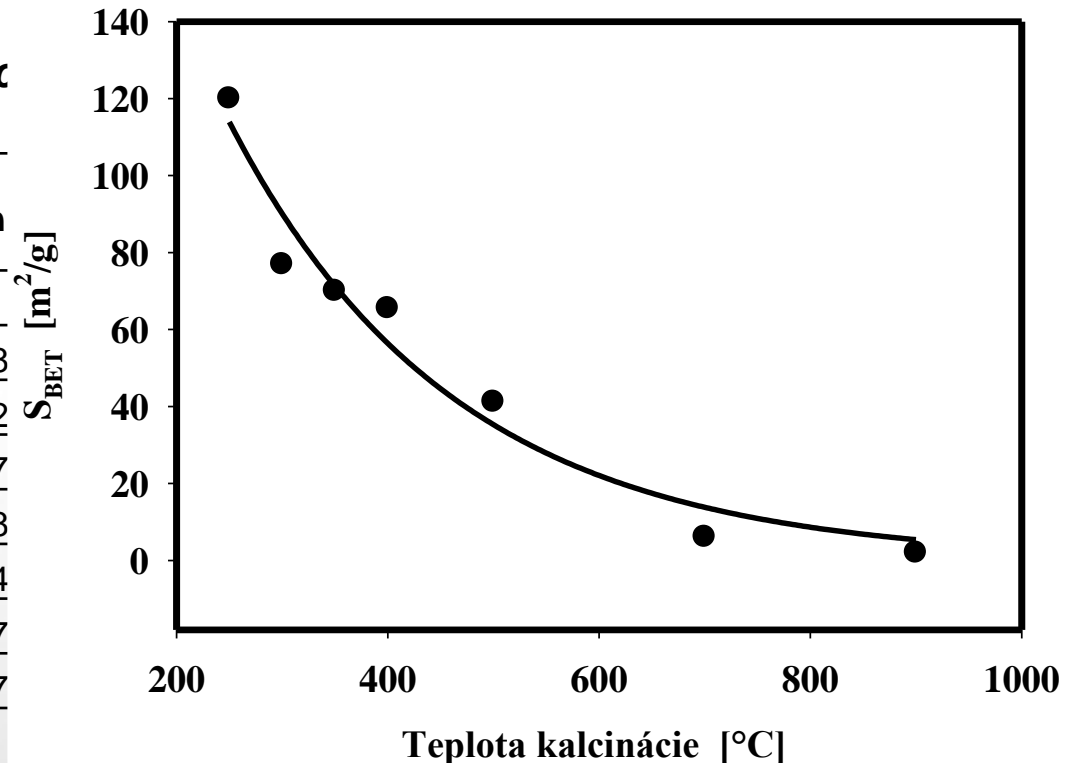
Identifikovaná fáza v kalcináte: dominantná fáza oxidu zinočnatého (ZnO)

Ostatné potenciálne prítomné fázy: franklinit (ZnFe_2O_4), oxid vápenato mangánatý (CaMnO_3), hydratovaný hydroxouhličitan zinočnatý ($\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) prítomný do 500 °C.

Výsledky kryštalizácie a kalcinácie

Tab. 12 Chemic

Teplota [°C]	Zn
250	61,8
300	64,2
350	69,7
400	70,8
500	73,4
700	70,7
900	75,7



so zaznamenanou

?

Špecifický merný povrch [m ² /g]
120,0
76,9
70,0
65,5
41,2
6,1
2,0

Obr. 20 Závislosť špecifického merného povrchu od teploty kalcinácie

Záver

- Termodynamický prechod
- Štúdium reakcie s $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- Kinetické údaje 60 %
- Cementácia optimálne
- Kalcinácia merného p



Obr. 21 Poloprevádzkové zariadenie na hydrometalurgické spracovanie EOP úletov

vanie Zn bez

30 °C, 200 g/l

OP úletoch →

ni nečistôt →

špecifického

Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol ako súčasť riešenia environmentálnej výskumnej úlohy riešenej v ŽP VVC s.r.o. : Spracovanie odpadov metalurgického procesu v ŽP a.s.,
ENVIROMENT

Ďakujem za pozornosť

