

Patrycja OSTROWSKA-POPIELSKA, Agata SOREK

Instytut Metalurgii Żelaza

Bernadeta GAJDA

Politechnika Częstochowska

ODZYSK CYNKU ZE SZLAMU KONWERTOROWEGO PRZY WYKORZYSTANIU PROCESÓW HYDROMETALURGICZNYCH

Nadmierna eksploatacja złóż naturalnych cynku, jego niszczący wpływ na przebieg procesów metalurgicznych żelaza, fakt, iż jest mikroelementem niezbędnym do życia i zachowania zdrowia ludzi, oraz przepisy z zakresu ochrony środowiska uzasadniają stosowanie nowoczesnych metod odzysku cynku z materiałów odpadowych. W prezentowanym artykule przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych nad szlami konwertorowymi.

Słowa kluczowe: szlam konwertorowy, cynk, analiza ziarnowa, skład chemiczny, procesy hydrometalurgiczne

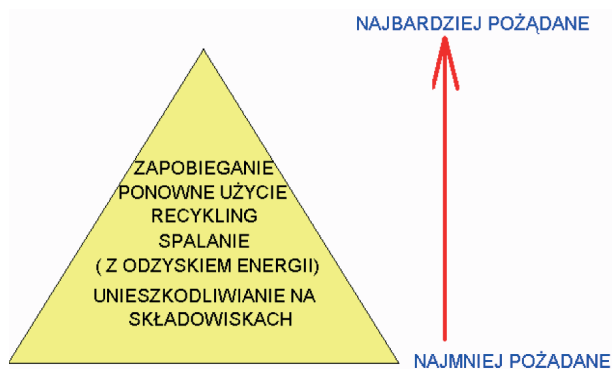
RECOVERY OF ZINC FROM BOF SLUDGE BY HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

Excessive exploitation of natural deposits of zinc, its destroying effects on metallurgical processes of iron and the fact that zinc is an essential microelement for life and keeping good health as well as the environmental protection regulations justify the use of modern methods for the recovery of zinc from waste materials. The studies of BOF sludge were presented in this article.

Keywords: BOF sludge, zinc, grain analysis, chemical composition, hydrometallurgical processes

1. WPROWADZENIE

Odpady stalownicze (w tym również szlam konwertorowy) zgodnie z obowiązującymi obecnie dyrektywami (Pakiet Klimatyczno-Energetyczny, REACH, IED oraz ustawa odpadowa) powinny być w miarę możliwości zagospodarowywane (rys. 1).



Rys. 1. Hierarchia postępowania z odpadami [1]

Fig. 1. Hierarchy of waste handling [1]

Działania powodujące powstawanie odpadów metalurgicznych powinny być planowane, projektowane i prowadzone w taki sposób, aby:

- zapobiegały powstawaniu odpadów,
- zapewniały bezpieczne dla środowiska wykorzystanie odpadów, jeżeli już powstały,
- zapewniały zgodny z zasadami ochrony środowiska sposób postępowania z odpadami.

Przeciwdziałanie powstawania odpadów metalurgicznych sprowadza się do ograniczenia powstawania odpadów przez optymalne przetwórstwo surowców oraz maksymalizację stopnia wykorzystania odpadów.

Próby gospodarczego wykorzystania odpadów wymuszają konieczność szczegółowego poznania ich składu chemicznego.

Procesy odzysku cynku ze szlamów konwertorowych są ważne nie tylko ze względu na rosnące koszty składowania odpadów hutniczych i wymogi ochrony środowiska, ale również ze względu na ograniczoną możliwość pozyskiwania nowych źródeł tych surowców.

W krajowych stalowniach konwertorowych ilość generowanych szlamów (w przeliczeniu na stan suchy) zawiera się w zakresie 8÷12 kg/Mg stali. W tabeli 1 przedstawiono przykładowy skład chemiczny szlamu z dwóch krajowych stalowni konwertorowych. Cechą charakterystyczną szlamów, która utrudnia ich przemysłowe wykorzystanie jest duża zmienność składu chemicznego, mineralogicznego oraz właściwości fizykochemicznych.

Tabela 1. Skład chemiczny szlamu konwertorowego (% mas.) – w przeliczeniu na stan suchy – z krajowych stalowni konwertorowych [2]

Table 1. Chemical composition of BOF sludge (wt. %) – based on the dry state – from domestic BOF steel plants [2].

Składnik	Stalownia 1	Stalownia 2
FeO	59,0	63,7
CaO	9,4	1,8
SiO ₂	2,2	1,2
Al ₂ O ₃	0,8	0,2
MgO	2,2	0,2
Zn	0,95	1,45
Pb	0,24	–
Na ₂ O + K ₂ O	0,35	–

W szlamie konwertorowym możemy zidentyfikować następujące składniki fazowe [3]:

- wistyt FeO,
- magnetyt Fe₃O₄,
- hematyt α -Fe₂O₃,
- żelazo metaliczne α -Fe,
- kwarc SiO₂,
- kalcyt CaCO₃,
- kirschsteinit CaFeSiO₄,
- uwodniony wodorotlenek wapniowo-cynkowy Ca-(Zn(OH)₃)₂ · 2H₂O.

Cynk topi się w temperaturze 419°C, przy ciśnieniu otoczenia zaczyna parować w 907°C. Unoszony z gazami poreakcyjnymi – w trakcie procesów technologicznych

produkcji żelaza i stali – w strefach niższych temperatur zaczyna się utleniać i reagować z krzemionką oraz tlenkiem glinu wyłożenia ogniotrwałego agregatów metalurgicznych. Zmiana objętości nowo powstających związków a także powstanie łatwo topliwych eutektyk przyczynia się do niszczenia obmurza ogniotrwałego agregatów. Nadmierna ilość cynku w procesach stalowniczych np. podczas recyklingu ocynkowanych blach karoseryjnych, może prowadzić do dławienia urządzeń odpylających. Z tego względu istotny problem stanowi odseparowanie cynku z odpadów metalurgicznych.

2. ANALIZA ZIARNOVA ORAZ SKŁAD CHEMICZNY SZLAMU KONWERTOROWEGO

W celu zaproponowania metody odzysku cynku ze szlamu konwertorowego wykonano następujące badania:

- analiza ziarnowa,
- badania składu chemicznego szlamu pod względem zawartości cynku. Wyznaczenie zawartości Zn w poszczególnych frakcjach,
- analiza wielkości ziaren szlamu konwertorowego wraz z badaniami fazowymi – mikroskop skaningowy.

Celem badań było wyznaczenie ilości Zn zawartego w poszczególnych frakcjach szlamu konwertorowego.



Frakcja 1



Frakcja 2



Frakcja 3



Frakcja 4



Frakcja 5



Frakcja 6



Frakcja 7

Rys. 2. Frakcje ziarnowe szlamu konwertorowego

Fig. 2. Grain analysis of BOF sludge

W celu wykonania analizy ziarnowej szlamu konwertorowy przesiano na sitach w celu rozdzielenia go na poszczególne frakcje. Po przesianiu uzyskano 7 frakcji ziarnowych o uziarnieniu przedstawionym w tabeli 2 – rys. 2.

Tabela 2. Skład ziarnowy szlamu konwertorowego
Table 2. The composition of the BOF sludge fraction

Numer próbki	Wielkość ziarna d	Nominalna wielkość oczka	Frakcja sitowa, % mas.
1	$d > 3,15$ mm	3,15 mm	44,71%
2	$3,15$ mm $\geq d > 2,5$ mm	2,5 mm	7,68%
3	$2,5$ mm $\geq d > 1,0$ mm	1,0 mm	12,16%
4	$1,0$ mm $\geq d > 500$ μ m	500 μ m	6,78%
5	500 μ m $\geq d > 250$ μ m	250 μ m	8,11%
6	250 μ m $\geq d > 100$ μ m	100 μ m	8,01%
7	$d \leq 100$ μ m	50 μ m	11,89%

Kolejnym etapem badań było wyznaczenie zawartości Zn oraz Fe w poszczególnych frakcjach. Zawartość tych pierwiastków w poszczególnych frakcjach szlamu przedstawiono na rys. 3, 4.

W ramach projektu wykonano badania składu chemicznego w mikroobszarach dla trzech frakcji sitowych

szlamu konwertorowego różniących się zawartością Zn w zakresie od 2,04 do 3,16% mas. (wielkość ziarna w zakresie od 2,5 mm do 50 μ m) za pomocą mikroskopu skaningowego. Na rysunkach 5–7 przedstawiono mikrofotografie powierzchni próbek szlamu konwertorowego. W tabeli 3 przedstawiono skład chemiczny poszczególnych frakcji sitowych szlamu konwertorowego dla całego obszaru badawczego a na rys. 8–10 rentgenogramy poszczególnych próbek.

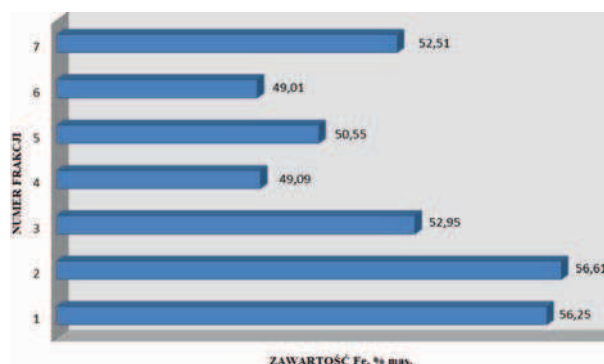
Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, że największa zawartość cynku na poziomie 3,16% mas. jest w próbce nr 2 zawierającej jednocześnie najwięcej żelaza – 56,61% mas. Średnia zawartość cynku w szlamie niezależnie od wielkości frakcji jest na stałym zbliżonym poziomie i wynosi 2,50 % mas. Brak jest znaczących różnic składu chemicznego pod względem zawartości cynku i żelaza w analizowanych frakcjach szlamu konwertorowego.

Na podstawie analizy chemicznej w mikroobszarach (rys. 5–7) można stwierdzić, że struktura szlamów konwertorowych przypomina „gąbkę”, głównym składnikiem jest żelazo w formie tlenkowej, jako domieszki występują mangan, cynk. Z domieszek niemetalicznych stwierdzono obecność krzemu w formie rozproszonej. Lokalnie stwierdzono obecność ziaren mineralnych głównie krzemianów, tkwiących w gąbce tlenków żela-



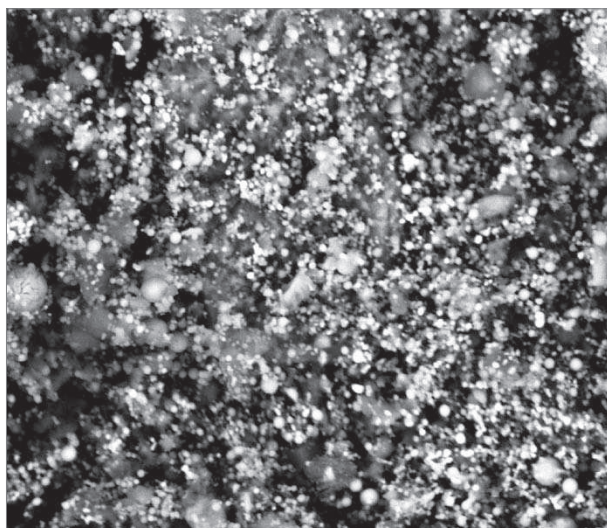
Rys. 3. Zawartość Zn w poszczególnych frakcjach szlamu konwertorowego

Fig. 3. Zn contents in individual BOF sludge fractions



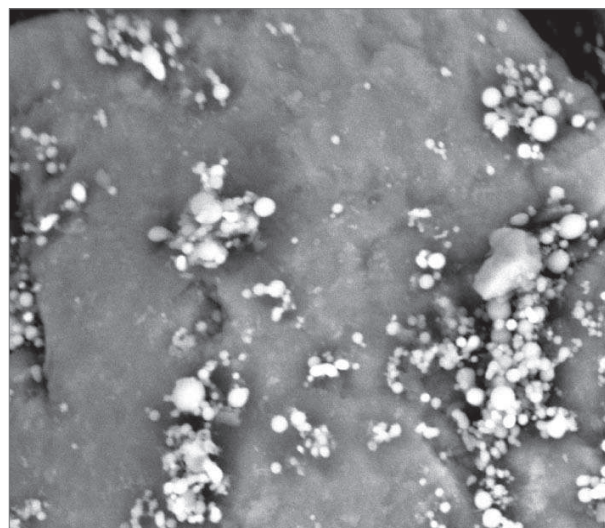
Rys. 4. Zawartość Fe w poszczególnych frakcjach szlamu konwertorowego

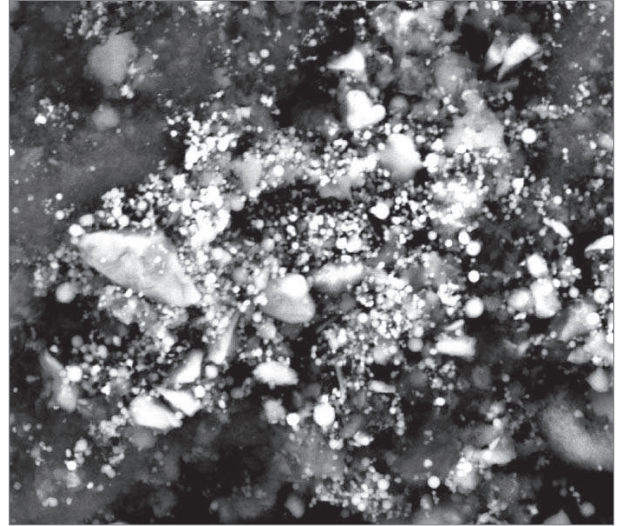
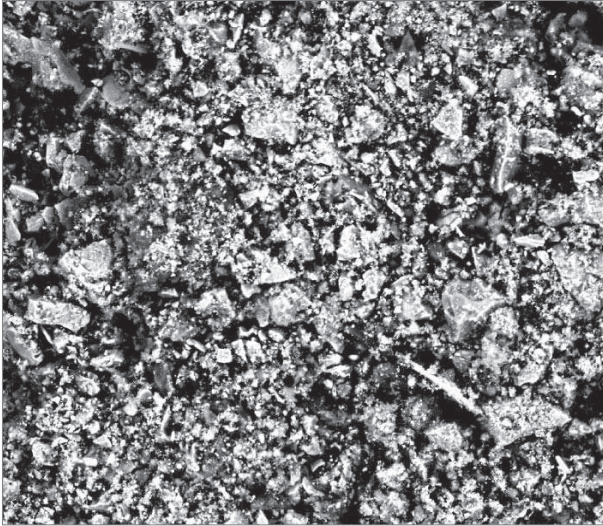
Fig. 4. Fe content in individual BOF sludge fractions



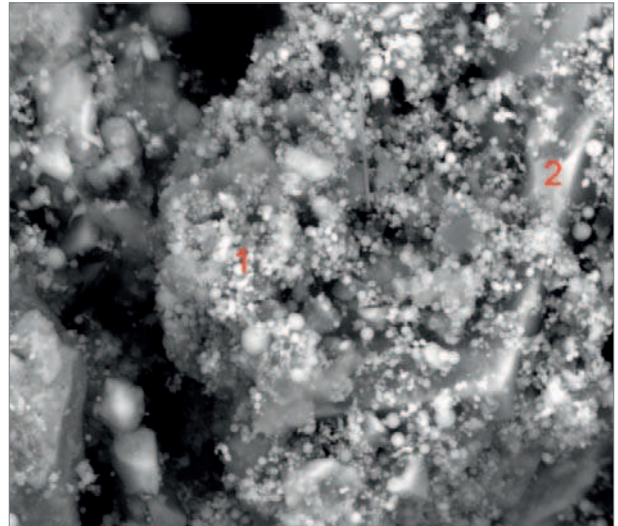
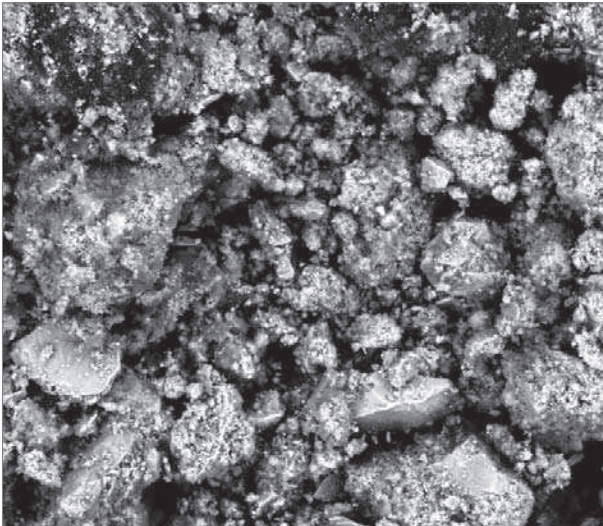
Rys. 5. Mikrostruktura powierzchni próbki nr 2 szlamu konwertorowego

Fig. 5. Microstructures of BOF sludge sample no. 2

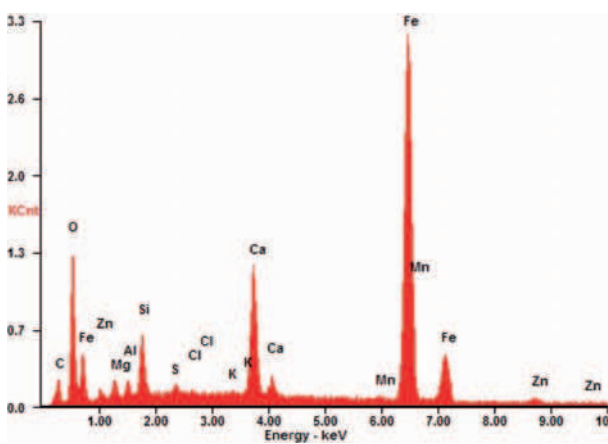




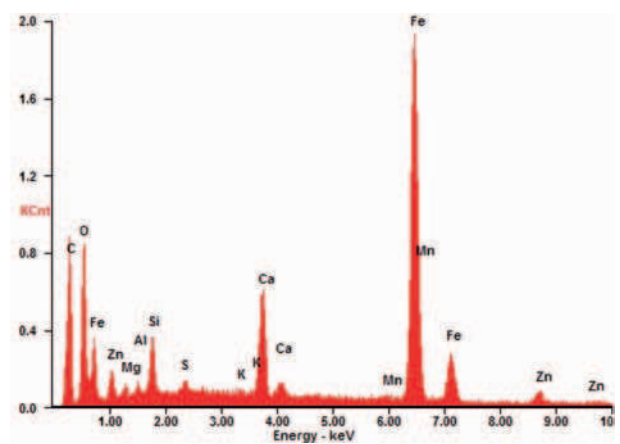
Rys. 6. Mikrostruktura powierzchni próbki nr 4 szlamu konwertorowego
Fig. 6. Microstructures of BOF sludge sample no. 4



Rys. 7. Mikrostruktura powierzchni próbki nr 7 szlamu konwertorowego
Fig. 7. Microstructures of BOF sludge sample no. 7



Rys. 8. Rentgenogramy próbki szlamu konwertorowego o wielkości ziarna w zakresie $1,0 \text{ mm} \geq d > 500 \mu\text{m}$
Fig. 8. X-ray photographs of BOF sludge sample with grain size of $1.0 \text{ mm} \geq d > 500 \mu\text{m}$

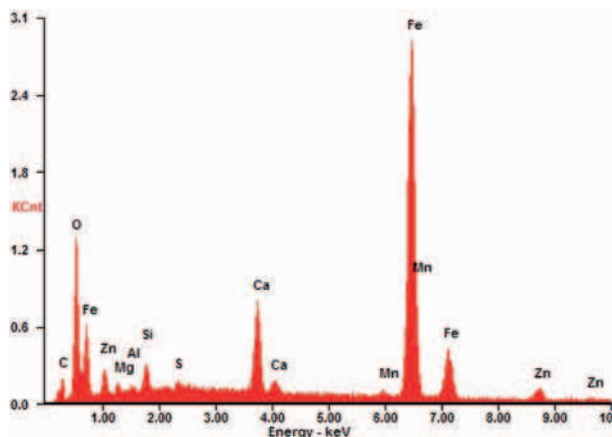


Rys. 9. Rentgenogramy próbki szlamu konwertorowego o wielkości ziarna w zakresie $d \leq 100 \mu\text{m}$ size
Fig. 9. X-ray photographs of BOF sludge sample with grain size of $d \leq 100 \mu\text{m}$

Tabela 3. Skład chemiczny próbek szlamu konwertorowego o zróżnicowanym uziarnieniu

Table 3. The chemical composition of the BOF sludge samples of different grain size

Uziarnienie szlamu	Skład chemiczny, % mas.											
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn	Mn	S
2,5 mm	1,23	22,67	1,36	0,60	1,41	0,37	-	5,50	64,32	2,01	0,52	0,37
50 µm	7,63	22,91	1,18	0,89	2,41	0,44	0,29	5,89	56,08	1,86	0,42	0,44
500 µm	1,37	22,96	1,84	1,20	2,96	0,50	0,22	7,52	60,28	0,67	0,27	0,50

Rys. 10. Rentgenogramy próbki szlamu konwertorowego o wielkości ziarna w zakresie $3,15 \text{ mm} \geq d > 2,5 \text{ mm}$ Fig. 10. X-ray photographs of BOF sludge sample with grain size of $3.15 \text{ mm} \geq d > 2.5 \text{ mm}$

za. Ponadto stwierdzono ziarna glinokrzemianu sodowo-potasowego, prawdopodobnie lyszczyku, glinokrzemianu K-Ca-Mg, anhidrytu, piroksenu.

Przeprowadzona mikroanaliza składu chemicznego szlamu konwertorowego wykazała obecność takich pierwiastków jak: tlen, wapń, krzem, potas, magnez, mangan, glin, żelazo, cynk. Żelazo stanowi główny pierwiastek osnowy a jego zawartość wynosi od 56 do 64% mas. Natomiast zawartość cynku jest zbliżona niezależnie od badanego obszaru i wynosi średnio 1,51% mas.

3. METODY HYDROMETALURGICZNE ODZYSKU CYNKU ZE SZLAMU

Metody chemiczne definiowane w metalurgii ekstrakcyjnej metodami hydrometalurgicznymi, pozwalają na kompleksowe wykorzystanie składników szlamu. Istotą procesu jest przeprowadzenie maksymalnej ilości metali zawartych w odpadzie metalurgicznym do roztworu wodnego, a następnie selektywne ich wydzielenie w postaci metalicznej lub związków chemicznych [4]. Hydrometalurgia opiera się na podstawach chemii i fizykochemii wodnych roztworów elektrolitów. Polega m.in. na otrzymywaniu metali w wyniku elektrolizy wodnych roztworów soli. Każdy proces hydrometalurgiczny obejmuje szereg operacji jednostkowych, jak [5]:

- Rozdrabnianie i mielenie nadawy,
- Wstępna obróbka nadawy (fizyczna, chemiczna lub termiczna),
- Ługowanie,
- Oczyszczanie roztworu z domieszek niepożądanych (lub koncentrowanie metalu w roztworze po ługowaniu),
- Wydzielanie metalu w postaci handlowej,

- Regeneracja czynnika ługującego i jego zawrót do procesu ługowania,
- Unieszkodliwianie powstałych odpadów.

Wybór metody hydrometalurgicznej zależy od:

- rodzaju metalu i jego postaci w odpadzie metalurgicznym,
- dostępności i kosztów energii.

Czynnikiem mającym istotny wpływ na koszty procesów jest wysokość nakładów na zabezpieczenie środowiska naturalnego przed skażeniem. Są to koszty neutralizacji i zagospodarowania roztworów odpadowych oraz pozostałości po ługowaniu [5].

Pierwszym etapem procesów hydrometalurgicznych jest ługowanie. Istotą tego procesu jest przeprowadzenie metali zawartych w surowcach do roztworu wodnego, a następnie selektywne ich wydzielenie w postaci metalicznej lub związków chemicznych metodami chemicznymi, elektrochemicznymi i fizykochemicznymi. Otrzymane roztwory, nazywane są ługami potrawienymi.

Rozpuszczalnikami stosowanymi do ługowania surowców wtórnych, koncentratów, rud są:

1. odczynniki kwaśne:
 - a) stężone roztwory kwasów mineralnych (H_2SO_4 , HF, HNO_3 , woda królewska),
 - b) rozcieńczone kwasy mineralne H_2SO_4 , HCl, (stężenia nie przekraczające 10%),
 - c) sole hydrolizujące kwaśno (np. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3).
2. odczynniki alkaliczne:
 - a) roztwory węglanów i soli amonowych w warunkach utleniających, w podwyższonych temperaturach i pod ciśnieniem,
 - b) roztwory mocnych zasad także w warunkach utleniających i w podwyższonej temperaturze.
3. odczynniki kompleksujące:
 - a) sole amonowe i amoniak, mogą być stosowane zarówno w niskich temperaturach bez podwyższonego ciśnienia tlenu, w podwyższonych temperaturach pod ciśnieniem w obecności węglanów, jak również pod zwiększonym ciśnieniem cząstkowym tlenu,
 - b) cyjanki, zarówno w warunkach utleniających, jak i w warunkach beztlenowych [6].

Ługowanie, jako najtrudniejszy etap procesu hydrometalurgicznego otrzymywania metali jest poprzedzony szeregiem operacji wstępnych, przygotowujących surowiec. Taką operacją jest wstępna obróbka termiczna, która przeprowadza trudno rozpuszczalne związki metali w łatwiej rozpuszczalne. Na obróbkę termiczną składają się następujące procesy: prażenie utleniające, prażenie nasiarczające, prażenie redukujące, spiekanie lub prażenie chlorujące, oraz stapianie alkaliczne [5]. Do złóż o charakterze kwaśnym stosuje się odczynniki kwaśne, ponieważ nie będą zużywać się na rozpuszczanie kwaśnej skały płonnej, natomiast byłyby one nieekonomiczne w przypadku złóż o charakterze alkalicznym. Łatwiejsze rozpuszczanie metali jest możliwe

przy obecności w roztworze substancji kompleksujących, które zmniejszają zakres trwałości faz stałych. Natomiast, jeśli w roztworze występują aniony i inne substancje, wówczas mogą one tworzyć z jonami metali trudno rozpuszczalne osady, które pogarszają warunki rozpuszczania [5].

Mając na uwadze konieczność ograniczenia eksploatacji złóż naturalnych, na rzecz odzysku metali z odpadów przemysłowych, pyłów, szlamów, przewiduje się możliwość ciągłego wzrostu zastosowań procesów hydrometalurgicznych. Charakteryzują się one korzystnymi cechami:

- dużą elastycznością,
- możliwością kompleksowego i wyższego od konwencjonalnych metod odzysku metali z ubogich surowców,
- brakiem skażenia atmosfery, oraz znacznym ograniczeniem szkodliwych ścieków, które poddawane są regeneracji i recykulacji w obiegach zamkniętych.

Metody ługowania stosowane w hydrometalurgii przedstawiono na rys. 11. Rodzaj użytego czynnika ługującego oraz sposób i parametry ługowania zależą od składu chemicznego, mineralogicznego i właściwości ługowanego materiału.



Rys. 11. Metody ługowania stosowane w technologiach hydrometalurgicznych [7]

Fig. 11. Leaching methods applied in hydrometallurgy [7]

W zależności od aktualnego zapotrzebowania hutnictwa na produkty recyklingu odpadów metalurgicznych proces ługowania możemy nie tylko zoptymalizować poprzez dobór stężenia czynnika ługującego, ale również poprzez zastosowanie kilkustopniowego procesu ługowania przy użyciu kilku różnych czynników ługujących, prowadząc tym samym do maksymalnego wyługowania cennych metali z odpadów do roztworu ługującego, który następnie poddany zostanie dalszym obróbkom hydrometalurgicznym [8].

3.1. BADANIA MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA PROCESÓW ŁUGOWANIA DO ODZYSKU CYNKU ZE SZLAMU KONWERTOROWEGO

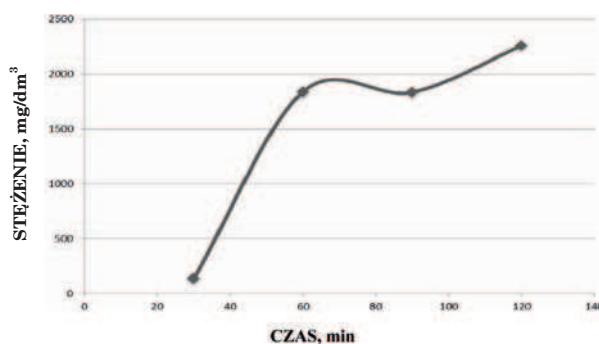
Pierwszym etapem hydrometalurgicznych procesów usuwania metali z odpadów jest proces ługowania, który pozwoli na przeprowadzenie szkodliwych składni-

ków ze zwałowisk szlamów do roztworów ługujących, a później ich selektywne wydzielenie w postaci metalicznej lub związków chemicznych, w celu powtórnego ich wykorzystania. Dobór optymalnych warunków procesu ługowania poprzez m.in. odpowiedni czynnik ługujący, czas procesu pozwoli na maksymalne rozpuszczenie (przeprowadzenie do roztworu) określonych metali [8].

Do badań użyto próbki nr 2 szlamu konwertorowego zawierającej 3,16% mas. Zn. Ługowanie prowadzono przy użyciu HCl, w zakresie stężeń od 0,5 do 6,0 mol/dm³. Roztwory robocze o odpowiednim stężeniu przygotowano z dostępnych w handlu roztworów stężonych lub odczynników stałych o stopniu czystości cz.d.a.

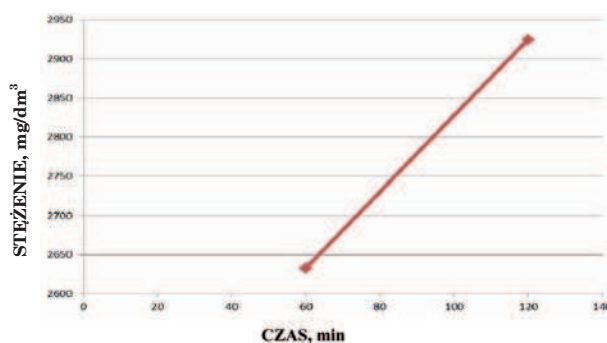
Sposób prowadzenia badań

Ługowaniu poddawano próbki pyłu o masie 20,0 g używając 20 cm³ roztworu ługującego. Proces prowadzono w temperaturze pokojowej (20±2°C) w czasie 120 minut. W odpowiednich odstępach czasu tj. po 30, 60, 90, 120 minutach pobierano próbki roztworu ługujące-



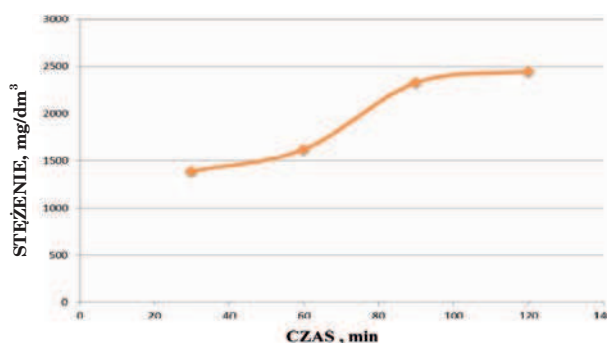
Rys. 12. Kinetyka procesu ługowania w 1,0 M HCl

Fig. 12. Kinetics of leaching in 1.0 M HCl



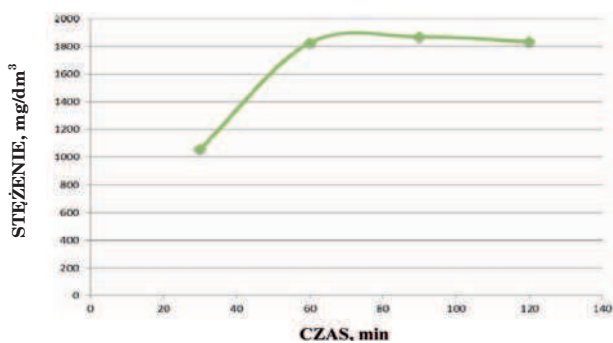
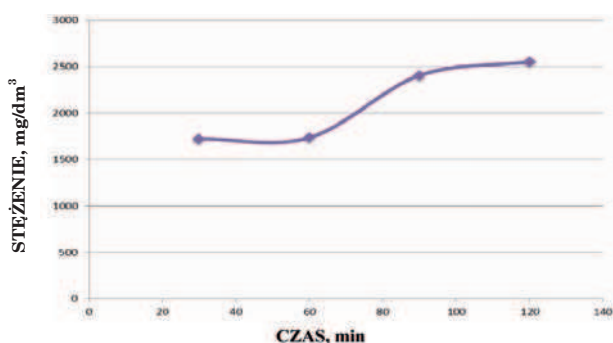
Rys. 13. Kinetyka procesu ługowania w 3,0 M HCl

Fig. 13. Kinetics of leaching in 3.0 M HCl



Rys. 14. Kinetyka procesu ługowania w 3,0 M HNO₃

Fig. 14. Kinetics of leaching in 3.0 M HNO₃

Rys. 15. Kinetyka procesu ługowania w 1,0 M H₂SO₄Fig. 15. Kinetics of leaching in 1.0 M H₂SO₄Rys. 16. Kinetyka procesu ługowania w 3,0 M H₂SO₄Fig. 16. Kinetics of leaching in 3.0 M H₂SO₄

go, w których po odpowiednim rozcieńczeniu oznaczano stężenia jonów metali metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej ASA (Spektrofotometr UNICOM).

Na podstawie uzyskanych wyników analiz opracowano krzywe kinetyczne procesu ługowania, co przedstawiono na rysunkach 12–16.

W przypadku ługowania cynku w środowisku kwaśnym najskuteczniejszymi czynnikami ługującymi okazały się roztwory kwasów azotowego i solnego, które przy odpowiednio wysokich stężeniach (powyżej 4 mol/dm³) pozwalają na całkowite wyługowanie tego meta-

lu ze szlamu. Pozostałe roztwory kwasów pozwalają na uzyskanie stopnia wyługowania cynku na poziomie 40÷60%.

Wykonane wstępne badania z zastosowaniem metody procesu ługowania do odzysku cynku ze szlamu konwertorowego okazały się skuteczne. Uzyskane zadawalające wyniki kinetyki procesu ługowania oraz jego wysokiej efektywności dobranej czynnik ługującego, uzasadniają kontynuację badań nad metodami hydrometalurgicznego odzysku cynku ze szlamów konwertorowych.

Metody hydrometalurgiczne odgrywają istotną rolę w przemyśle metalurgicznym. Wynika to z faktu systematycznego wyczerpywania się złóż surowców naturalnych, niekorzystnych zmian składu surowców zmuszających do pozyskiwania nowych metod wydzielania metali.

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- struktura szlamów konwertorowych przypomina „gąbkę”, głównym składnikiem jest żelazo w formie tlenkowej, jako domieszki występują mangan, cynk. Z domieszek niemetalicznych stwierdzono obecność krzemu w formie rozproszonej. Lokalnie stwierdzono obecność ziaren mineralnych głównie krzemianów, tkwiących w gąbce tlenków żelaza,
- w temperaturach procesów konwertorowych następuje intensywne parowanie cynku już w pierwszych 5 minutach procesu. W związku z tym zastosowanie metod pirometalurgicznego odzysku cynku ze szlamów konwertorowych nie ma uzasadnienia, chyba że zastosujemy selektywne wychwytywanie generowanych pyłów konwertorowych na filtrach przemysłowych,
- w przypadku ługowania cynku w środowisku kwaśnym najskuteczniejszymi czynnikami ługującymi okazały się roztwory kwasów azotowego i solnego.

LITERATURA

1. Maj M., Kalendyk B., Zapala R.: Nowoczesne metody recyklingu w przemyśle metalurgicznym, ARCHIVES OF FOUNDRY ENGINEERING, Special Issue 2/2010 Volume 10, s. 103–106
2. Mróz J.: Recykling i utylizacja materiałów odpadowych w agregatach metalurgicznych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Częstochowa 2006
3. Niesler M.: Wykorzystanie popiołów z energetyki i mułów węglowych do produkcji brykietów ze szlamów konwertorowych, Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, 2012, nr.3, t. 64, s. 46–54
4. Ostrowska P.: Hydrometallurgical methods of recovery heavy metals from electric arc furnace dust, II International Interdisciplinary Technical Conference of Young Scientists, 20–22.05. 2009, Poznań
5. Fętowski F.: Podstawy hydrometalurgii, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1975, s. 9–17, 86–116
6. Internet, www.dami.pl/~chemia/elektrochemia.htm, 21.01. 2013
7. Chmielewski T.: Ługowanie metali z rud, koncentratów, półproduktów i odpadów. Fizykochemiczne Problemy Metalurgii, 1996, nr 30, s. 217–231
8. Gęga J., Ostrowska P.: Leaching of EAF dust with acidic solutions, Ars Separators, XX- The International Symposium on Physico- Chemical Methods of the Mixtures Separation 20–23.06.2005, Szklarska Poreba, s. 67–70
9. Ostrowska P., Siwka J.: Estimate of efficiency leaching heavy metals from electric arc furnaces dusts, Acta Metalurgica Slovaca, 5/2007 Kosice, Rocnik 13, s. 426–429