



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Διπλωματική Εργασία*

**Εκχύλιση κόνεων ηλεκτρικών καμίνων τόξου  
χαλυβουργίας με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση**

**Λεμονίδης Αλέξανδρος**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Αγατζίνη-Λεονάρδου Στυλιανή

Οκτώβριος 2016, Αθήνα

**Η σελίδα είναι σκόπιμα λευκή**



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

*Διπλωματική Εργασία*

**Εκχύλιση κόνεων ηλεκτρικών καμίνων τόξου  
χαλυβουργίας με θειικό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση**

**Λεμονίδης Αλέξανδρος**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Αγατζίνη-Λεονάρδου Στυλιανή

Οκτώβριος 2016, Αθήνα

## *Πρόλογος*

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία έχει θέμα την «Εκχύλιση κόνεων ηλεκτρικών καμίνων τόξου χαλυβουργίας με θεϊκό οξύ σε ατμοσφαιρική πίεση» και εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Υδρομεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Η ερευνητική μελέτη που έγινε στο πλαίσιο της Διπλωματικής Εργασίας διήρκησε από τον Φεβρουάριο έως τον Σεπτέμβριο του 2016, και έγινε υπό την επίβλεψη της κυρίας Αγατζίνη-Λεονάρδου Στυλιανής, Καθηγήτρια της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών.

Στη Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η εκχύλιση της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη, που περιέχεται σε μεγάλο ποσοστό στις κόνεις της χαλυβουργίας. Ο φρανκλινίτης αποτελεί ορυκτό του ψευδαργύρου και η εκχύλιση του έχει ιδιαίτερη σημασία όσον αφορά την επεξεργασία των κόνεων, καθώς αποτελεί δυσδιάλυτη φάση και καθιστά δυσχερή την επεξεργασία των κόνεων στις οποίες εμφανίζεται με υψηλή περιεκτικότητα.

Με την ολοκλήρωση της Διπλωματικής Εργασίας, επιθυμώ αρχικά, να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγητριά μου κυρία Στυλιανή Αγατζίνη-Λεονάρδου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση του θέματος, την υποστήριξη, την καθοδήγηση και τις απαραίτητες συμβουλές της όχι μόνο κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας αλλά και σε όλη τη πορεία μου ως φοιτητού στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Θα ήθελα να εκφράσω ακόμη, τις ευχαριστίες μου στον διδάκτορα κύριο Πασχάλη Ουσταδάκη, για την βοήθεια του σε όλη την έκταση της Διπλωματικής Εργασίας. Υπήρξε σύμβουλος και βοηθός σε όλα τα στάδια της εργασίας και η συμβολή του ήταν καθοριστικής σημασίας για την επίτευξη κάθε στόχου και την ολοκλήρωση της διπλωματικής. Επίσης, ευχαριστώ τον διδάκτορα κύριο Πέτρο Τσακιρίδη για τη βοήθεια του στις αναλύσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας καθώς και τις συμβουλές του σε διάφορες λεπτομέρειες της εργασίας.

Σεπτέμβριος 2016

Λεμονίδης Αλέξανδρος

# Περιεχόμενα

<i>Περίληψη</i> .....	7
<i>Abstract</i> .....	8
<i>Κατάλογος Πινάκων</i> .....	9
<i>Κατάλογος Εικόνων</i> .....	10
<i>Κατάλογος Διαγραμμάτων</i> .....	11
<b>1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	13
1.1 Το πρόβλημα της παραγωγής κόνεων στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου στη Χαλυβουργία .....	13
1.2 Το πρόβλημα στην Ελλάδα.....	13
1.3 Στόχος της διπλωματικής εργασίας.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>2. Προέλευση και χαρακτηριστικά των κόνεων της Χαλυβουργίας</b> .....	15
2.1 Παραγωγή κόνεων.....	15
2.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση των κόνεων .....	16
2.3 Ιδιότητες της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη και η σημασία της περιεκτικότητας του στις κόνεις των ηλεκτροκαμίνων .....	17
<b>3. Χρήσεις του Zn</b> .....	19
<b>4. Διαχείριση των κόνεων</b> .....	24
<b>5. Εφαρμοσμένες τεχνικές επεξεργασίας των κόνεων</b> .....	25
5.1 Διαχείριση της EAFD με χημική αδρανοποίηση .....	26
5.2 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι.....	26
5.2.1 Μέθοδος Waelz .....	27
5.2.2 Μέθοδος Ausmelt .....	28
5.2.3 Μέθοδος Primus .....	28
5.2.4 Μέθοδος Oxycup .....	29
5.2.5 Μέθοδος Contop-Cyclone.....	30
5.2.6 Κάμινος πολλαπλής εστίας ( Rotary Hearth Furnace ) .....	30
5.2.7 Electric Smelting Reduction Furnace (ESRF).....	31
5.2.8 Μέθοδος ZincOx .....	32
5.2.9 Σύγκριση των πυρομεταλλουργικών διεργασιών .....	32
5.3 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες.....	33
5.3.1 Μέθοδος ZincEx .....	33
5.3.2 Μέθοδος Ezinex .....	34

5.3.3 Το πρόβλημα της εκχύλισης του φρανκλινίτη .....	34
5.4 Εργαστηριακές δοκιμές εκχύλισης .....	35
5.4.1 Εκχύλιση με θειικό οξύ.....	35
5.4.2 Εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ.....	36
5.4.3 Εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον .....	38
5.4.4 Σύγκριση μεταξύ των αντιδραστηρίων εκχύλισης.....	38
5.5 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας .....	39
<b>6. Πειραματική διαδικασία .....</b>	<b>40</b>
6.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της προς εκχύλιση τροφοδοσίας .....	42
<b>7. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση προκαταρκτικών δοκιμών .....</b>	<b>44</b>
7.1 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
7.2 Ορυκτολογική ανάλυση των υπολειμμάτων της εκχύλισης.....	44
7.3 Συζήτηση αποτελεσμάτων προκαταρκτικών δοκιμών.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>8. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση κυρίων δοκιμών εκχύλισης.....</b>	<b>45</b>
8.1 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης ..	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.1.1 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.1.2 Ορυκτολογική ανάλυση υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.1.3 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Σάρωσης (SEM) υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.1.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων κυρίων δοκιμών 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης .....	45
8.2 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης.....	46
8.2.1 Τροφοδοσία εκχύλισης 2 <sup>ου</sup> σταδίου.....	46
8.2.2 Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
8.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης .....	47
8.2.4 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Σάρωσης (SEM) υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης.	49
8.2.5 Συζήτηση αποτελεσμάτων κυρίων δοκιμών 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>9. Μείωση βάρους του εκχυλισθέντος στερεού ανά στάδιο εκχύλισης.....</b>	<b>54</b>
<b>10. Γενικά συμπεράσματα .....</b>	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>11. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα .....</b>	<b>56</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>	<b>57</b>

## *Περίληψη*

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο της έρευνας, που διεξάγει το Εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., για την ανάπτυξη μιας ολοκληρωμένης υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την οικονομική και αποδοτική επξεργασία των κόνεων που παράγονται στις ηλεκτρικές κάμινους τόξου της Χαλυβουργίας. Οι κόνεις αυτές περιέχουν χρήσιμα μέταλλα, όπως ψευδάργυρο, μόλυβδο και κάδμιο, εξαιτίας των οποίων, όμως, θεωρούνται τοξικές και δεν επιτρέπεται η απόθεση τους στο περιβάλλον. Συνεπώς, η επεξεργασία τους για την ανάκτηση των μετάλλων αυτών θα μπορούσε να προσφέρει σημαντικό όφελος για τις χαλυβουργίες καθώς και απολεσματικότερο περιβαλλοντικό έλεγχο.

Σκοπός της Διπλωματικής Εργασίας είναι η μελέτη της εκχύλισης της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη, για την ανάκτηση του περιεχόμενου ψευδαργύρου, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με διάλυμα αραιού θεικού οξέος. Η ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη περιέχει συνήθως το μεγαλύτερο μέρος του ψευδαργύρου των κόνεων και παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυσκολία στην εκχύλιση.

Η πειραματική εργασία που εκτελέστηκε περιελάμβανε προκαταρκτικές και κύριες δοκιμές. Στόχος των προκαταρκτικών δοκιμών ήταν η συλλογή πληροφοριών και η σύγκριση δύο διαφορετικών διαδικασιών εκχύλισης, η μία εκ των οποίων αποτελεί διεθνώς πρωτότυπη προσέγγιση. Με βάση τα συμπεράσματα από τις προκαταρκτικές δοκιμές, εκτελέστηκαν στη συνέχεια οι κύριες δοκιμές, στις οποίες υιοθετήθηκε η αποδοτικότερη διαδικασία εκχύλισης και μελετήθηκε, ως κύριος παράγοντας, ο χρόνος εκχύλισης του φρανκλινίτη.

Τα στερεά υπολείμματα των δοκιμών εκχύλισης χαρακτηρίστηκαν ορυκτολογικά με περιθλασιμετρία ακτίνων X και με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης.

Τα αποτελέσματα των δοκιμών έδειξαν ότι η εκχύλιση του φρανκλινίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με αραιό θεικό οξύ είναι δυνατή. Η υιοθετηθείσα τεχνική εκχύλισης, εφαρμοσθείσα σε δύο στάδια, οδήγησε σε ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά ανάκτησης του ψευδαργύρου, περίπου 99%.

Το τελικώς παραγόμενο ίζημα περιέχει, κυρίως, θεικό μόλυβδο (αγγλεσίτη) και μπορεί να αποτελέσει εμπορικά εκμεταλλεύσιμο προϊόν, όπως τροφοδοσία για παραγωγή μολύβδου. Επίσης, περιέχει γραφίτη, μικρή ποσότητα παραμείναντος αδιάλυτου μαγνητίτη, και ελάχιστο φρανκλινίτη. Η μείωση βάρους του τελικού στερεού υπολείμματος σε σχέση με την τροφοδοσία εκχύλισης ήταν περίπου 93%.

## *Abstract*

The present diploma thesis was carried out as part of the research of the Laboratory of Metallurgy of the School of Mining and Metallurgy Engineering of NTUA. The goal was the development of an integrated hydrometallurgical process for the treatment and exploitation of the EAF dust.

These dusts contain useful metals, such as zinc, cadmium and lead, as well as iron. Because of those metals however, the EAF dust is considered as a toxic waste and is not allowed to be disposed of. Consequently, the processing of these dusts could offer financial advantages to the steel mill industry and an effective means of environmental control.

The aim of the thesis was to study the leaching of franklinite, which is usually the main zinciferous and the most difficult to leach mineralogical phase of the EAF dusts, at room temperature, with a dilute sulphuric acid solution.

The experimental work included preliminary and main tests. Aim of the preliminary tests was the collection of information and the comparison between two different leach procedures, one of which is innovative and was applied for the first time worldwide. Based on the conclusions of the preliminary tests, the main tests were executed applying the most effective procedure. The effect of leach time on zinc recovery was studied as the main factor.

The solid residues of each test were characterized mineralogically by X-ray diffraction (XRD). The solid residues of the main tests were also examined by scanning electron microscopy (SEM).

The results of the tests showed that the leaching of franklinite with dilute sulphuric acid, at room temperature is not only feasible but also effective, with excellent results zinc recovery.

The final solid residue of leaching is composed primarily of agglesite, covered with a thin layer of silica. Small portions of magnetite, franklinite and graphite were also present.



## ***Κατάλογος Πινάκων***

<b>Πίνακας 1</b>	Σύσταση κοιτάσματος Franklin	17
<b>Πίνακας 2</b>	Μέση σύσταση κοιτασμάτων φρανκλινίτη	18
<b>Πίνακας 3</b>	Χημική σύσταση της προς εκχύλιση κόνεως	44
<b>Πίνακας 4</b>	Πειραματικές συνθήκες προκαταρκτικών δοκιμών	47
<b>Πίνακας 5</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης	48
<b>Πίνακας 6</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης	49
<b>Πίνακας 7</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων προκαταρκτικών δοκιμών εκχύλισης	49
<b>Πίνακας 8</b>	Πειραματικές συνθήκες κύριων δοκιμών 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	53
<b>Πίνακας 9</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης Fe – Zn	54
<b>Πίνακας 10</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	55
<b>Πίνακας 11</b>	Χημική ανάλυση υπολειμμάτων 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	57
<b>Πίνακας 12</b>	Συνδιάλυση Fe – Ανάκτηση Zn βάσει των υπολειμμάτων 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	57
<b>Πίνακας 13</b>	Σύσταση στερεών υπολειμμάτων Γ3' - Γ4'	58
<b>Πίνακας 14</b>	Χημική σύσταση τροφοδοσίας προς εκχύλιση 2 <sup>ου</sup> σταδίου	65
<b>Πίνακας 15</b>	Πειραματικές συνθήκες κύριων δοκιμών 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	66
<b>Πίνακας 16</b>	Χημική ανάλυση διαλυμάτων 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	67
<b>Πίνακας 17</b>	Συνδιάλυση Fe – Ανάκτηση Zn βάσει των διαλυμάτων 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	68
<b>Πίνακας 18</b>	Χημική ανάλυση υπολειμμάτων 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	69
<b>Πίνακας 19</b>	Συνδιάλυση Fe – Ανάκτηση Zn βάσει των υπολειμμάτων 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	69
<b>Πίνακας 20</b>	Σύσταση υπολειμμάτων 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης	69
<b>Πίνακας 21</b>	Συνολική μείωση βάρους τροφοδοσίας ανά στάδιο εκχύλισης	79

## ***Κατάλογος Εικόνων***

<b>Εικόνα 1</b>	Ηλεκτρική κάμινος τόξου χαλυβουργίας	15
<b>Εικόνα 2</b>	Ορυκτό φρανκλινίτη	17
<b>Εικόνα 3</b>	Σκόνη ZnCO <sub>3</sub>	20
<b>Εικόνα 4</b>	Μπαταρία ψευδαργύρου	21
<b>Εικόνα 5</b>	Μπρούτζινο σκεύος	22
<b>Εικόνα 6</b>	Μέθοδος Waelz	28
<b>Εικόνα 7</b>	Μέθοδος Ausmelt	29
<b>Εικόνα 8</b>	Μέθοδος OxyCup	30
<b>Εικόνα 9</b>	Μέθοδος Contop - Cyclone	31
<b>Εικόνα 10</b>	Κάμινος πολλαπλής εστίας	32
<b>Εικόνα 11</b>	Μέθοδος ZincEx	34
<b>Εικόνα 12</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Αγγλεσίτης	60
<b>Εικόνα 13</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Φρανκλινίτης	61
<b>Εικόνα 14</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Γραφίτης	62
<b>Εικόνα 15</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 1 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Μαγνητίτης	63
<b>Εικόνα 16</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης - Αγγλεσίτης	72
<b>Εικόνα 17</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης - Γραφίτης	73
<b>Εικόνα 18</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Αγγλεσίτης με στρώμα πυριτίου	74
<b>Εικόνα 19</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Φρανκλινίτης	74
<b>Εικόνα 20</b>	Μικρογραφία υπολείμματος 2 <sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης – Μαγνητίτης	76

## ***Κατάλογος Διαγραμμάτων***

<b>Διάγραμμα 1</b>	Ορυκτολογική ανάλυση του προς εκχύλιση στερεού	45
<b>Διάγραμμα 2</b>	Ορυκτολογική ανάλυση δοκιμών Γ1 – Γ2 – Γ3 – Γ4	50
<b>Διάγραμμα 3</b>	Ορυκτολογική ανάλυση υπολείμματος εκχύλισης 1 <sup>ου</sup> σταδίου	59
<b>Διάγραμμα 4</b>	Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος Γ3' II	70
<b>Διάγραμμα 5</b>	Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος Γ4' I	71

---

## *Θεωρητικό Μέρος*

---

# 1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 Το πρόβλημα της παραγωγής κόνεων στις ηλεκτρικές καμίνους τόξου στη Χαλυβουργία

Η παραγωγή χάλυβα γίνεται είτε με αναγωγή σιδηρομεταλλευμάτων σε υψικάμινο και εμπλουτισμό σε μεταλλάκτη με εμφύσηση οξυγόνου είτε με τήξη σκραπ σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου, η οποία πλέον είναι και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος.

Η παραγωγή του χάλυβα έχει ιδιαίτερα σημαντικό περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Κατά τη παραγωγή του από σιδηρομεταλλεύματα παράγονται μεγάλες ποσότητες αποβλήτων, κυρίως αερίων, με το μεγαλύτερο ποσοστό να αποτελείται από διοξείδιο του άνθρακα. Διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με σκοπό την αντιμετώπιση του προβλήματος με μεγάλη επιτυχία. Κατά την παραγωγή χάλυβα από σκραπ σιδήρου, παράγονται μεγάλες ποσότητες κόνεως οι οποίες συσσωρεύονται στα σακόφιλτρα των καμινάδων των καμίνων. Η σκόνη των ηλεκτρικών καμίνων χαλυβουργιών συνήθως αναφέρεται με την αγγλική ορολογία ως EAFD (*Electric Arc Furnace Dust*). Συγκεκριμένα, για κάθε τόνο παραγόμενου χάλυβα παράγονται περίπου 15 με 20 κιλά κόνεως. Η σκόνη αυτή έχει χαρακτηριστεί ως επικίνδυνη για το περιβάλλον λόγω των μεγάλων συγκεντρώσεων σε βαρέα μέταλλα. Ωστόσο, αποτελεί και μια σημαντική πηγή μετάλλων καθώς περιέχει χρήσιμα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και το κάδμιο, σε υψηλές συγκεντρώσεις. Εύκολα γίνεται κατανοητό ότι με την ολοένα και αυξανόμενη παραγωγή χάλυβα από σκραπ το πρόβλημα αυτό εντείνεται και σε συνδυασμό με το υψηλό κόστος της απόθεσης της σε χώρους ταφής, προκύπτει ότι η μοναδική οικονομικά βιώσιμη λύση είναι η επεξεργασία της προς ανάκτηση των βασικών μετάλλων που περιέχει [1].

## 1.2 Το πρόβλημα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, ο χάλυβας παράγεται με τήξη σκραπ σιδήρου σε ηλεκτρικές καμίνους τόξου και προορίζεται, κυρίως, για οικοδομική χρήση. Αυτή την στιγμή υπάρχουν 5 εργοστασιακές μονάδες για λογαριασμό των 3 παρακάτω βιομηχανιών :

- ΣΙΔΕΝΟΡ Α.Ε., εργοστάσιο Θεσσαλονίκης (6000 t/y) και Αλμυρού (9000 t/y).
- Ελληνική Χαλυβουργία, εργοστάσιο Ασπρόπυργου (4000 t/y) και Βελεστίου (7000 t/y)
- Χαλυβουργική, εργοστάσιο Ελευσίνας (5000 t/y)

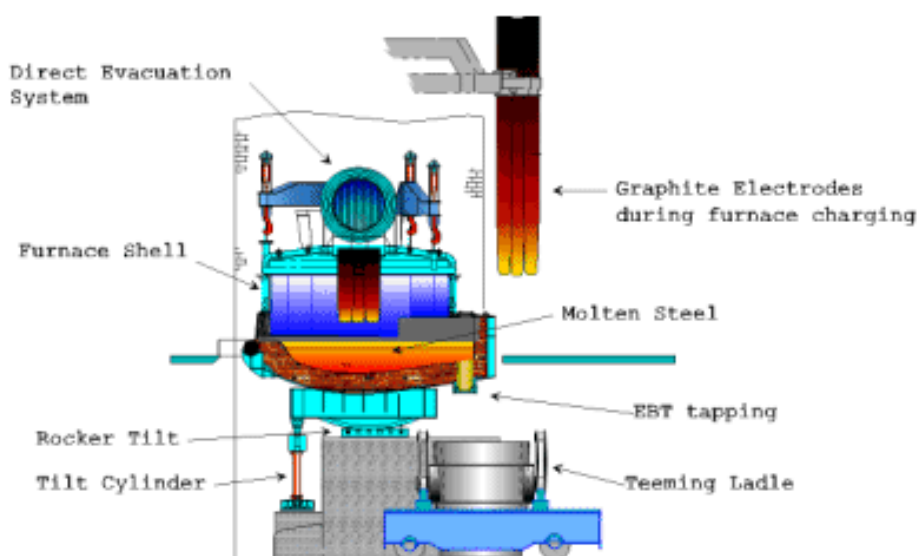
Η παραγωγή χάλυβα στην Ελλάδα ήταν υψηλή την προηγούμενη δεκαετία λόγω αυξημένης οικοδομικής δραστηριότητας. Ωστόσο, μετά το 2010, παρατηρείται σημαντική πτώση στην παραγωγή χάλυβα [1].

Στην Ελλάδα δεν προβλέπονται νομοθετικά οι διαδικασίες χωροθέτησης κατάλληλων χώρων απόρριψης επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων. Οι τρεις μεγάλες χαλυβουργίες αντιμετωπίζουν πρόβλημα στην διαχείριση των απορριμμάτων τους. Οι σκόνες των φίλτρων συνήθως αποτίθενται σε προσωρινούς χώρους απόθεσης έως ότου μεταφερθούν στο εξωτερικό, όπου επεξεργάζονται πυρομεταλλουργικά, προς ανάκτηση του ψευδαργύρου. Αυτή η λύση παρουσιάζει υψηλό κόστος για τις ελληνικές βιομηχανίες (περίπου 120-140\$/tn). Είναι προφανές λοιπόν, ότι οι χαλυβουργίες χρειάζονται άμεσα μία μόνιμη και οικονομικότερη λύση για την διαχείριση των κόνεων τους.[1]

## 2. Προέλευση και χαρακτηριστικά των κόνων της Χαλυουργίας

### 2.1 Παραγωγή κόνων

Η ηλεκτρική κάμιнос τόξου είναι η κύρια κάμιнос παραγωγής χάλυβα από απορρίμματα μετάλλων (σκραπ). Το φορτίο της καμίνου αποτελείται συνήθως από σκραπ σιδήρου, οξειδία του ασβεστίου και ασβεστίτη (ανθρακικό ασβέστιο) καθώς και μεταλλεύματα σιδήρου. Για την τήξη του φορτίου χρησιμοποιούνται τρία ηλεκτρόδια γραφίτη, τα οποία σχηματίζουν ένα τόξο ακτινοβολίας μεταξύ του σκραπ και των ηλεκτροδίων που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας και την τήξη του σκραπ. Η κάμιнос αυτή απαιτεί ενέργεια ίση με 360-400 KWh ανά τόνο παραγόμενου χάλυβα ώστε να πραγματοποιηθεί σωστά η τήξη [1].



Εικόνα 1. Ηλεκτρική κάμιнос τόξου χαλυουργίας [2]

Όταν το σκραπ τήκεται πλήρως, στο λουτρό της καμίνου σχηματίζονται δύο διακριτές φάσεις : η μη μεταλλική φάση (σκωρία) και η μεταλλική. Οι δύο φάσεις διαχωρίζονται μεταξύ τους λόγω της διαφοράς ειδικού βάρους. Από τη μεταλλική φάση απομακρύνονται τα μη επιθυμητά στοιχεία (ακαθαρσίες) με οξείδωση και αποξείδωση [1].

Με την εμφύσηση οξυγόνου στο λουτρό επιτυγχάνεται απομάκρυνση του φωσφόρου και του πυριτίου προς τη μη μεταλλική φάση. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις :

- $[C] + [O] = (CO)$
- $[Si] + [O_2] = (SiO_2)$

- $2[P] + 5/2 [O_2] = (P_2O_5)$
- $[CO] + [O_2] = (CO_2)$
- Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα η αποξείδωση της μεταλλικής φάσης, κατά την οποία απομακρύνεται η περίσσεια οξυγόνου και το θείο με τη χρήση αναγωγικών μέσων όπως το μαγγάνιο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις :
- $[Mn] + [O] = (MnO)$
- $[Si] + 2[O] = (SiO_2)$
- $2[Al] + 3 [O] = (Al_2O_3)$

Μετά το τέλος των διεργασιών διαχωρίζεται η μεταλλική από την μη μεταλλική φάση με απόχυση της σκωρίας σε ειδικούς κάδους. Η μη μεταλλική φάση, συνήθως υφίσταται περαιτέρω κατεργασία (ευγενοποίηση χάλυβα) [1].

Η επιλογή σκραπ διαδραματίζει κομβικό ρόλο στην διεργασία, καθώς όσο λιγότερες είναι οι ακαθαρσίες τόσο οικονομικότερη θα είναι η παραγωγική διεργασία. Οι οικοδομικοί χάλυβες αλλά και χάλυβες, οι οποίοι προορίζονται για άλλες χρήσεις όπως ηλεκτρονικά κυκλώματα, κινητήρες αυτοκινήτων κλπ, περιέχουν κατά κύριο λόγο ψευδάργυρο, μόλυβδο και κάδμιο. Αυτά τα χημικά στοιχεία αυτά προστατεύουν τον χάλυβα από οξείδωση και φθορές. Κοινό χαρακτηριστικό των στοιχείων αυτών είναι η πτητικότητα τους. Κατά τις διεργασίες τήξης του σκραπ λοιπόν αυτά τα μέταλλα αυτά περνούν στην αέρια φάση και οδηγούνται προς τα φίλτρα της καμινάδας της καμίνου. Καθώς ψύχονται, μετασηματίζονται σε στερεά και συσσωρεύονται ως οξειδία με τη μορφή λεπτόκοκκης σκόνης. Αυτή η σκόνη που συσσωρεύεται στα φίλτρα είναι η σκόνη ηλεκτροκαμίνων, ή αλλιώς EAFD [1].

## 2.2 Χημική και ορυκτολογική σύσταση των κόνεων

Η χημική σύσταση της σκόνης ηλεκτροκαμίνων εξαρτάται από αρκετούς παράγοντες, ποιοτικούς και ποσοτικούς, οι οποίοι σχετίζονται κυρίως με τη διεργασία παραγωγής του χάλυβα. Πιο συγκεκριμένα: το είδος του σκραπ που χρησιμοποιείται (κράματα, σιδηρούχα μεταλλεύματα κλπ), τα αντιδραστήρια οξείδωσης και αποξείδωσης, τα συλλιπάσματα ρύθμισης της θερμοκρασίας του λουτρού που προστίθενται κ.α. Συνεπώς η σύσταση της σκόνης διαφέρει από εργοστάσιο σε εργοστάσιο τόσο στα χημικά στοιχεία όσο και στις ορυκτολογικές φάσεις από τις οποίες αποτελείται [1].

Σε γενικές γραμμές η σκόνη αυτή αποτελείται από δύο είδη ενώσεων: τις πτητικές ενώσεις (οξειδία Zn,Pb,Cd,Na,K) και τις μη πτητικές ενώσεις (οξειδία Ca,Mg,Al,Si) [2].

Οι κόνεις των ηλεκτροκαμίνων είναι ένα εξαιρετικά λεπτόκοκκο υλικό, που αποτελείται από σφαιρικά τεμάχια με μέσο μέγεθος κόκκων μικρότερο από 10 μm.



Το μέγεθος αυτό καθιστά αδύνατο τον εμπλουτισμό τους με μαγνητικές ή βαρυτικές μεθόδους, όμως έχουν ιδανικό μέγεθος για χημική επεξεργασία, είτε με πυρομεταλλουργικές είτε με υδρομεταλλουργικές μεθόδους, καθώς λόγω μεγέθους κόκκων ευνοείται η κινητική των αντιδράσεων [1].

### 2.3 Ιδιότητες της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη και η σημασία της περιεκτικότητας του στις κόνεις των ηλεκτροκαμίνων

Στη φύση ο φρανκλινίτης απαντάται σε στρώματα και φλέβες που σχηματίζονται από μεταμόρφωση σε υψηλή θερμοκρασία ανθρακικών πετρωμάτων πλούσιων σε σίδηρο, ψευδάργυρο και μαγγάνιο. Επίσης, συναντάται και σε μικρές ποσότητες σε κοιτάσματα σιδήρου και μαγγανίου. Το όνομα φρανκλινίτης προέρχεται από τη μόνη περιοχή όπου συναντάται το ορυκτό σε κοίτασμα, στην περιοχή Franklin του New Jersey των ΗΠΑ [3].



Εικόνα 2. Ορυκτό φρανκλινίτης [4]

Το κοίτασμα του Franklin αποτελείται από ομάδα ορυκτών (βλέπε Πίνακα 1), η οποία δεν συναντάται σε κανένα άλλο κοίτασμα ψευδαργύρου στον κόσμο [3]. Ενδεικτικές αναλύσεις του κοιτάσματος αυτού φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 1. Σύσταση κοιτάσματος Franklin [3]

Ορυκτό	Ποσοστό (%)
Φρανκλινίτης ( $Zn.Fe_2O_4$ )	43
Βιλλεμίτης ( $Zn_2SiO_4$ )	26
Ζινκίτης ( $ZnO$ )	1
Χαλαζίας ( $SiO_2$ )	5
Ασβεστίτης ( $CaCO_3$ )	25

**Πίνακας 2. Μέση σύσταση κοιτασμάτων φρανκλινίτη [3]**

Περιοχή	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	MnO	FeO	Συνολικό
Mine Hill N.J.	63,4	4,44	23,12	10,46	---	101,42
Mine Hill N.J.	60.52	6.79	19.44	12.81	---	99.56
Mine Hill N.J.	56.57	10.52	15.91	16.37	---	99.37
Sterling Hill N.J.	67.42	---	6.78	9.53	15.65	100.04
Sterling Hill N.J.	67.38	---	16.28	16.38	---	100.04
Sterling Hill N.J.	66.34	---	20.26	12.31	---	98.91
Μέση Τιμή	63.60	7.25	16.96	13.98		99.89

Ο φρανκλινίτης είναι μία από τις δύο ορυκτολογικές φάσεις με τις οποίες απαντάται ο ψευδαργυρος στις κόνεις των ηλεκτρικών καμίνων χαλυβουργείων. Είναι η φάση που καθορίζει την ευκολία ή δυσκολία υδρομεταλλουργικής επεξεργασίας τους. Ανήκει στην ομάδα των σπινελίων και κρυσταλλώνεται στο κυβικό σύστημα. Ο χημικός του τύπος είναι ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Είναι όμως δυνατό το πλέγμα του φρανκλινίτη να περιέχει και Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> και Mn<sup>3+</sup> [2].

Η εξαγωγή του ψευδαργύρου που περιέχεται στην ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη προϋποθέτει τη διάσπαση του κρυσταλλικού πλεγμάτος του. Πρόκειται για μία πολύ σταθερή δομή και η διάσπασή της βασίζεται σε αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής [5].

Η ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη είναι πολύ σταθερή και δυσδιάλυτη σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον σε χαμηλές θερμοκρασίες και δημιουργεί προβλήματα στην ανάκτηση του ψευδαργύρου μέσω υδρομεταλλουργικών διεργασιών [5]. Η υψηλή διαλυτότητα του οξειδίου του ψευδαργύρου, σε πολύ αραιά διαλύματα οξέων, σε σχέση με τον φρανκλινίτη, επιτρέπει την εύκολη ανάκτηση του ψευδαργύρου που περιέχεται σε αυτό [6]. Η υψηλή περιεκτικότητα των κόνεων σε φρανκλινίτη (περιέχει το 60-80% του περιεχόμενου ψευδαργύρου στη σκόνη) καθιστά την ανάγκη διαλυτοποίησης του, ιδιαίτερος σημαντική [7].

Η εκχύλιση σε όξινο περιβάλλον και σε υψηλή θερμοκρασία, αν και καθιστά δυνατή τη διάσπαση του πλέγματος του φρανκλινίτη δεν συνιστάται καθώς περιλαμβάνει τη διαλυτοποίηση ενός σημαντικού μέρους του σιδήρου της κόνεως. Υπο αυτές τις συνθήκες, ο περιεχόμενος σίδηρος του τελικού υπολείμματος μειώνεται, δημιουργώντας έτσι πρόβλημα στις βιομηχανίες και καθιστά τη διαχείριση του διαλύματος εκχύλισης δύσκολη [5].

Στις πυρομεταλλουργικές διεργασίες, ο ψευδάργυρος μπορεί εύκολα να εξαχθεί λόγω της υψηλής θερμοκρασίας που εφαρμόζεται. Το τελικό προϊόν είναι ένα μίγμα οξειδίων (κυρίως ZnO) , το οποίο υφίσταται υδρομεταλλουργική επεξεργασία. Παρόλο που οι υδρομεταλλουργικές διεργασίες είναι χαμηλότερου κόστους από τις πυρομεταλλουργικές, θα παρουσίαζαν ακόμη μεγαλύτερο ενδιαφέρον, αν υπήρχε η δυνατότητα εξαγωγής του ψευδαργύρου που απαντάται με τη μορφή του φρανκλινίτη [5].

### **3. Χρήσεις του Zn**

Ο ψευδάργυρος είναι ένα πολύ χρήσιμο μέταλλο, με πληθώρα εφαρμογών, οι κυριότερες των οποίων είναι οι εξής:

- Χρήση ως ZnCO<sub>3</sub> στην μεταλλευτική βιομηχανία

Η προσθήκη του ανθρακικού ψευδάργυρου είναι απαραίτητη ως προεργασία, όταν αναμένεται έκλυση υδρόθειου κατά τις εργασίες διάτρησης. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι το pH του ρευστού διάτρησης πρέπει να διατηρείται σε τιμή υψηλότερη του 10.5 και να παρακολουθείται καθ' όλη τη διάρκεια καθώς μια απότομη μείωση του pH οδηγεί σε έκλυση υδρόθειου [8].

Ο ανθρακικός ψευδάργυρος αντιδρά εύκολα με τα ανιόντα HS<sup>-</sup> και S<sup>-</sup> με αποτέλεσμα τη δημιουργία αδιάλυτου θειούχου και θειικού ψευδαργύρου. Συνεπώς, ο ανθρακικός ψευδάργυρος είναι ένα ιδιαίτερα αποτελεσματικό μέσο καταπολέμησης της εισβολής υδρόθειου (H<sub>2</sub>S) και δρα ως προστατευτικό για τον σιδηρούχο εξοπλισμό από τη θραύση υδρόγονου καθώς και το προσωπικό της βιομηχανίας από δηλητηρίαση [8]. Προσθήκες μεγάλης ποσότητας αυξάνουν το ιξώδες του ρευστού, ωστόσο λίγη επεξεργασία με νερό μπορεί να επαναφέρει τις αρχικές ιδιότητες του ρευστού [8].



Εικόνα 3. Σκόνη  $ZnCO_3$  [9]

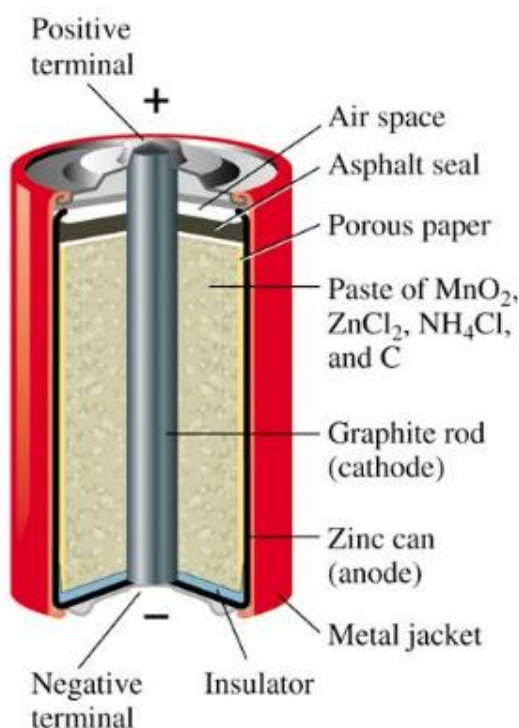
- Μπαταρίες

Μία από τις πολλές χρήσεις του ψευδαργύρου είναι η δημιουργία αλκαλικών μπαταριών και μπαταριών ανθρακικού ψευδαργύρου. Οι μπαταρίες αυτές κατασκευάζονται σε διάφορα μεγέθη και μπορεί να είναι μίας χρήσης είτε επαναφορτιζόμενες. Οι μπαταρίες ψευδαργύρου/αέρα και ψευδαργύρου/αργύρου, οι οποίες είναι πολύ μικρότερες σε μέγεθος, χρησιμοποιούνται στην πολύ μεγάλη αγορά των βοηθημάτων ακοής, της ωρολογοποιίας, των υπολογιστών τσέπης και γενικότερα στη βιομηχανία μικρών συσκευών. Επίσης, πολύ συχνή έχει γίνει στις μέρες μας η χρήση τους για την τροφοδότηση ηλεκτρικών οχημάτων. Ηλεκτρικά τρένα, αυτοκίνητα, λεωφορεία και φορτηγά εξόρυξης χρησιμοποιούν αυτού του είδους τις μπαταρίες, καθώς και τα τελευταία τεχνολογίας υβριδικά αυτοκίνητα, τα οποία χρησιμοποιούν την ενέργεια της μπαταρίας για να κινηθούν όταν ο βενζινοκινητήρας είναι εκτός λειτουργίας [8].

Υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα στη χρήση των μπαταριών ψευδαργύρου, με το κυριότερο να είναι ότι παρέχουν την μέγιστη δυνατή απόδοση σε αναλογία με το βάρος και το μέγεθος τους, σε σύγκριση με άλλες μπαταρίες ξηρού κελιού. Επίσης είναι εύκολα ανακυκλώσιμες, κάτι το οποίο τις καθιστά ιδιαίτερα φιλικές προς το περιβάλλον. Η προσπάθεια ευαισθητοποίησης των πολιτών να ανακυκλώνουν τις μπαταρίες αντί απλά να τις πετάνε είναι κρίσιμη για τη διατήρηση του περιβάλλοντος του πλανήτη. Οι μπαταρίες αυτές δεν απελευθερώνουν επικίνδυνα χημικά στον αέρα και θεωρούνται η πιο ασφαλής και φιλική προς το περιβάλλον μορφή ενέργειας για τη κίνηση ενός ηλεκτρικού οχήματος [8].

Οι μπαταρίες ψευδαργύρου/αέρα λειτουργούν με παρόμοιο τρόπο με τις μπαταρίες κελιού υδρογόνου. Το οξυγόνο του αέρα δρα ως κάθοδος για τη μπαταρία το οποίο γεμίζει την μπαταρία με ενέργεια με φυσικό τρόπο. Η φόρτιση της μπαταρίας καταλώνει μέρος του ψευδάργυρου στις ανόδους, κάτι το οποίο περιορίζει και το

χρόνο ζωής. Ωστόσο, η άνοδος μπορεί να αντικατασταθεί με αποτελέσματα ίδια με αυτά της επαναφόρτισης μιας άδειας επαναφορτιζόμενης μπαταρίας. Αυτή η μέθοδος εξασφαλίζει την συνεχή χρήση του ψευδαργύρου, καθώς και τη συνεχή παροχή καθαρής ενέργειας [8].



Εικόνα 4. Μπαταρία ψευδαργύρου [10]

- Μπρούντζος

Ο μπρούντζος είναι κράμα το οποίο περιέχει ψευδάργυρο και είναι ιδιαίτερα ευρείας χρήσεως. Χρησιμοποιείται εδώ και χρόνια σε πόμολα, λαμπατέρ και άλλα είδη σπιτιού και διακόσμησης. Πρόσφατα έχει γίνει εξίσου δημοφιλές και ως υλικό κατασκευής. Ο λόγος για τον οποίο είναι τόσο δημοφιλές κράμα για είδη σπιτιού είναι επειδή είναι βακτηριοστατικό, δηλαδή δεν υποστηρίζει την ανάπτυξη και διατήρηση των βακτηριδίων. Υπάρχουν πολλά είδη μπρούντζου, τα οποία όλα περιέχουν χαλκό και ψευδάργυρο. Ο ψευδάργυρος ανάλογα με την εφαρμογή, χρησιμοποιείται σε ποσοστό που κυμαίνεται από 10 έως 40% [8].

Ο διακοσμητικός μπρούντζος είναι κανονικά κιτρινωπός και μπορεί να διατηρήσει αυτό το χρώμα επ' άπειρον εφόσον προστατεύεται κατάλληλα. Σε μερικές περιπτώσεις, ωστόσο, αφήνεται χωρίς προστασία ώστε να επέλθει φυσική αλλοίωση μαζί με την επιθυμητή αλλαγή χρώματος. Αυτή η αλλαγή στο χρώμα επιδιώκεται από τους αρχιτέκτονες, όταν γίνεται χρήση σε εξωτερικούς χώρους, ώστε να φαίνεται η γήρανση του υλικού συμβατή με τα υπόλοιπα υλικά που έχουν χρησιμοποιηθεί. Η διαδικασία αυτή μπορεί να γίνει και τεχνητά σε μερικές ώρες χάρη στην εξέλιξη καινούριων τεχνολογιών, που αλλιώς θα χρειαζόνταν δεκαετίες για να επιτευχθεί. Η

εξέλιξη της τεχνολογίας επιτρέπει και το ακριβώς αντίθετο, δηλαδή με την εφαρμογή ειδικών επιστρώσεων, η φυσική μεταλλική λάμψη του μπρούντζου μπορεί να διατηρηθεί αναλλοίωτη για χρόνια χωρίς προστασία. Αυτό σε συνδυασμό με τη πληθώρα χρωματισμών που μπορούν να επιτευχθούν είναι από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματά του και έχει οδηγήσει σε μεγάλη αύξηση της χρήσης του μπρούντζου [8].

Ο μπρούντζος είναι επίσης πολύ εύκολα ανακυκλώσιμος και μπορεί να τηχθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί όσες φορές κι αν χρειαστεί. Το υψηλό κόστος εξασφαλίζει ότι δεν απορρίπτεται απλώς αλλά πωλείται ώστε να ανακυκλωθεί και να ξαναχρησιμοποιηθεί σε κάποια καινούρια κατασκευή. Η διαδικασία κατασκευής είναι ιδιαίτερα αποδοτική σε ενέργεια και θεωρείται φιλική προς το περιβάλλον [8].



Εικόνα 5. Μπρούτζινο σκεύος [11]

- Χημικές ενώσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στη χημική βιομηχανία. Η δημιουργία σκόνης ψευδαργύρου περιλαμβάνει την εκτόξευση ρεύματος αέρα ή νερού υψηλής πίεσης σε τήγμα ψευδαργύρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός εκνεφώματος από μικρά τεμαχίδια ψευδαργύρου τα οποία στερεοποιούνται γρήγορα και δημιουργείται η σκόνη. Μερικά είδη κόνεων ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται και στο περίβλημα μπαταριών ψευδάργυρου [8].

Η πιο συχνή ένωση σε σκόνη ψευδαργύρου είναι το οξείδιο του ψευδαργύρου. Η δημιουργία του οξειδίου επιτυγχάνεται είτε με την αναγωγή οξειδωμένου υλικού με άνθρακα είτε με την απευθείας οξείδωση του μεταλλικού ψευδάργυρου, που είναι πολύ πιο ακριβή ως μέθοδος, ωστόσο δίνει τελικό προϊόν πολύ μεγαλύτερης καθαρότητας. Αυτά τα οξείδια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκθείωση του καουτσούκ που χρησιμοποιείται για την κατασκευή ελαστικών και ειδών βουλκανισμού, για τη παραγωγή κεραμικών και πλαστικών υλικών, ως πρόσθετα σε

μπογιές και φαρμακευτικά είδη καθώς και ως συμπλήρωμα διατροφής τόσο για ανθρώπους όσο και σε ζωικές τροφές. Επίσης, χρησιμοποιείται στην εκτύπωση εγγράφων για ποιοτικότερο αποτέλεσμα [8].

Τα άλατα του ψευδαργύρου έχουν διάφορες εφαρμογές όπως για παράδειγμα ο χλωριούχος ψευδάργυρος που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία υφασμάτων. Επίσης, παρασκευάζεται ευτηκτικό υλικό χρήσιμο στον γαλβανισμό. Ο θειικός ψευδάργυρος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην γεωργική βιομηχανία καθώς και στην παραγωγή ορισμένων κατηγοριών χάλυβα [8].

Συνολικά, η δυνατότητα παραγωγής κόνεων και επιπλέον πολλών διαφορετικών χημικών ενώσεων του ψευδαργύρου δημιουργεί μεγάλο εύρος χρήσεως του υλικού, πέραν της χρήσης του μόνο ως μέταλλο. Αυτό το καθιστά ιδιαίτερα σημαντικό υλικό, ακόμα κι όταν η χρήση του αποτελεί μόνο ένα μικρό ποσοστό των υλικών ή της διεργασίας [8].

- Χύτευση

Η χύτευση του ψευδαργύρου είναι μία πολύ οικονομική, γρήγορη και ακριβής μέθοδος για τη παραγωγή κοινών μεταλλικών εξαρτημάτων όπως μέρη οικιακών συσκευών, αυτοκινήτων, ειδών μπάνιου και σχεδόν όλων των ηλεκτρικών συσκευών. Η χύτευσή του προσδίδει φινίρισμα λειτουργικό αλλά και ταυτόχρονα διακοσμητικό, το οποίο το καθιστά κατάλληλο για οικιακή και βιομηχανική χρήση. Είναι επίσης πολύ πιο ανθεκτικά σε σύγκριση με τα πολυμερή, και κατά συνέπεια είναι χρήσιμα σε καταστάσεις υψηλής πίεσης [8].

Ο ψευδάργυρος μπορεί να χυτευθεί με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια σε σχέση με άλλα μέταλλα, με αποτέλεσμα να χρειάζεται πολύ λιγότερη μηχανουργική επεξεργασία μετά. Αυτή η ιδιότητα δίνει επίσης τη δυνατότητα για τη χύτευση εξαρτημάτων πολύ μικρού μεγέθους, όπου άλλα μέταλλα δεν είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν λόγω περιορισμών μεγέθους. Τα εξαρτήματα έχουν μεγάλη σκληρότητα και όριο ελαστικότητας το οποίο τους προσδίδει υψηλή αντοχή, που υπερβαίνει αυτή των χυτών κραμάτων αλουμινίου και των πλαστικών [8].

### Γαλβανισμός

Ο γαλβανισμός είναι η διαδικασία με την οποία ο χάλυβας επικαλύπτεται με ψευδάργυρο, ώστε να γίνει ανθεκτικός στη διάβρωση. Έτσι λαμβάνεται τελικό προϊόν με την αντοχή του χάλυβα και τις αντιδιαβρωτικές ιδιότητες του ψευδαργύρου. Τα φύλλα του γαλβανισμένου χάλυβα είναι ελαφριά αλλά διατηρούν την υψηλή αντοχή τους, κάτι το οποίο τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα σε πληθώρα εφαρμογών. Χρησιμοποιείται στην αυτοκινητοβιομηχανία (ιδιαίτερα στο πλαίσιο των αυτοκινήτων ώστε να αποφεύγεται η σκουριά), σε εξωτερικές κατασκευές καθώς και σε πολλές οικιακές συσκευές και εξοπλισμό [8].

Ο γαλβανισμένος χάλυβας είναι προϊόν που ανακυκλώνεται πολύ εύκολα, καθώς ο ψευδάργυρος και ο χάλυβας μπορούν να διαχωριστούν και να σταλούν σε ξεχωριστά συστήματα ανακύκλωσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το προϊόν να είναι ιδιαίτερα φιλικό προς το περιβάλλον καθώς, πέραν της χωριστής ανακύκλωσης των δύο συστατικών, η διάρκεια του χάλυβα είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός μη επεξεργασμένου χάλυβα [8].

Ο γαλβανισμός έχει ιδιαίτερη οικονομική σημασία, καθώς επιτρέπει την εύκολη ανακύκλωση του χάλυβα έναντι της παραγωγής καινούριων ποσοτήτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται μεγάλη εξοικονόμηση αλλά και μικρότερο περιβαλλοντικό αντίκτυπο. Το είδος της επίστρωσης του ψευδαργύρου πρέπει να μελετηθεί προσεκτικά πριν ξεκινήσει η διαδικασία του γαλβανισμού, ώστε να μειωθούν στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό τα λειτουργικά κόστη. Μεταξύ των επιλογών είναι η ποσότητα του ψευδαργύρου, το είδος του κράματος ψευδαργύρου και η μέθοδος γαλβανισμού που θα χρησιμοποιηθεί. Αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν την αντοχή, την ελαστικότητα και την μακροζωία του υλικού, καθώς και το συνολικό κόστος [8].

Ο ψευδάργυρος παρέχει προστασία κατά της διάβρωσης με δύο τρόπους: Ο κύριος τρόπος είναι ότι η επίστρωση δεν επιτρέπει στην υγρασία και στο οξυγόνο να φτάσουν στον χάλυβα, καθώς και καθοδική προστασία ώστε ο χάλυβας να είναι ανθεκτικός στη διάβρωση ακόμα κι αν η επίστρωση φθαρεί σε συγκεκριμένο σημείο [8].

Η εμφάνιση της επιφάνειας μπορεί να διαμορφωθεί ανάλογα με τις ανάγκες και επιθυμίες του πελάτη. Οι επιφάνειες ποικίλουν από πολύ λείες, που είναι καταλληλότερες για βαφή, μέχρι πιο τραχείες και σκληρές, οι οποίες προσφέρουν καλύτερη πρόσφυση [8].

#### **4. Διαχείριση των κόνεων**

Ο χάλυβας παράγεται κατά κύριο λόγο σε ηλεκτρικές κάμινους και υψικάμινους. Κατά μέσο όρο, η παραγωγή ενός μετρικού τόνου χάλυβα έχει ως αποτέλεσμα παραπροϊόντα όπως σκωρία, σκόνη και άλλα υλικά που κυμαίνονται σε ποσότητες από 200 έως 400 κιλά. Η χρήση αυτών των παραπροϊόντων συμβάλλει στην μείωση των αποθέσεων, των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα και στην καλύτερη προστασία του περιβάλλοντος [1].

Η ανακύκλωση της σκόνης στις κάμινους τήξης δεν είναι συνηθισμένη πρακτική στις χαλυβουργίες. Θεωρητικά, η ανακύκλωση ενός μέρους της κόνεως θα μπορούσε να ενταχθεί στη διεργασία, ωστόσο υπάρχουν οι εξής περιορισμοί:



- Συσσώρευση ακαθαρσιών
- Η ανακύκλωση σκόνης με υψηλό περιεχόμενο σε επιμολύνσεις θα μπορούσε να επηρεάσει αρνητικά τον παραγόμενο χάλυβα.
- Ανάγκη για αυξημένη χρήση αναγωγικών μέσων και ενέργειας για την τήξη των μετάλλων από τις ανακυκλούμενες σκόνες, γεγονός το οποίο καθιστά την ανακυκλοφορία της σκόνης οικονομικά ασύμφορη.

Παλαιότερα, γινόταν απόθεση των κόνεων από τις χαλυβουργίες, ενώ στις μέρες μας η σκόνη αυτή έχει χαρακτηριστεί ως τοξικό υλικό και δεν μπορεί να αποτεθεί δίχως προηγούμενη επεξεργασία. Πέραν των περιβαλλοντικών λόγων, η επεξεργασία των κόνεων χαλυβουργιών έχει οικονομικό ενδιαφέρον δεδομένης της περιεκτικότητας της σε χρήσιμα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και ο μόλυβδος και έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, μερικές από τις οποίες χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία [1].

Γενικά, υπάρχουν οι εξής κατηγορίες διεργασιών για τη διαχείριση των κόνεων:

- Χημική αδρανοποίηση: Η σκόνη υαλοποιείται ή εγκλείεται μέσα σε στεγανό περίβλημα κατάλληλο για απόθεση
- Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας: Περιλαμβάνουν την επεξεργασία της σκόνης σε υψηλές θερμοκρασίες.
- Μεικτές πυρο/υδρομεταλλουργικές μέθοδοι επεξεργασίας: Τα χρήσιμα μέταλλα απομακρύνονται μέσω της εκχύλισης με κατάλληλα διαλύματα.

Αρκετοί παράγοντες είναι σημαντικοί για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου. Οι κύριοι παράγοντες είναι οικονομικοί (έξοδα μεταφοράς και διαχείρισης) και περιβαλλοντικοί (νομικό πλαίσιο και περιβαλλοντικό αντίκτυπο``````).

Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες είναι οι πιο συχνές μέθοδοι που εφαρμόζονται σε βιομηχανική κλίμακα, με πιο διαδεδομένη την μέθοδο Waelz. Η χρήση υδρομεταλλουργικών διεργασιών είναι ιδιαίτερα περιορισμένη, καθώς μόνο η μέθοδος EZINEX χρησιμοποιείται για την παραγωγή υψηλής καθαρότητας ψευδάργυρου και μόλυβδου [1].

## **5. Εφαρμοσμένες τεχνικές επεξεργασίας των κόνεων**

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η σκόνη σύμφωνα με διεθνείς και ευρωπαϊκούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς, έχει χαρακτηριστεί ως ένα τοξικό απόβλητο, διότι περιέχει βαρέα μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος, το κάδμιο. Συνεπώς, απαιτείται χημική επεξεργασία πριν την απόρριψή της σε χώρους ταφής.

Όταν μια νέα μεταλλουργική μέθοδος επεξεργασίας εισάγεται σε βιομηχανική κλίμακα, είναι σημαντικό κάθε λεπτομέρεια να μελετάται προσεκτικά από τον εφευρέτη, προτού δαπανηθούν μεγάλα ποσά για ακριβές εγκαταστάσεις. Ωστόσο,

αυτό συνήθως αποτελεί την εξαίρεση, καθώς το εργοστάσιο μετατρέπεται σε χώρο δοκιμής όχι μόνο του χημισμού της διεργασίας αλλά και της εξέλιξης ενός οικονομικού και αποδοτικού τρόπου για την εφαρμογή της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κατακόρυφη αύξηση των εκτιμώμενων εξόδων ενώ σε περιπτώσεις όπου διαπιστώνεται λάθος στον σχεδιασμό ή η ανάγκη για την μετατροπή της μεθόδου με την οποία εφαρμόζεται η διεργασία, το διαθέσιμο κεφάλαιο έχει εξαντληθεί με συνέπεια η μέθοδος να καταδικάζεται στην αποτυχία [12].

Εν συντομία, τα συνήθη προβλήματα που σχετίζονται με τη βιομηχανική εφαρμογή μιας μεθόδου επεξεργασίας των κόνεων είναι τα εξής [12]:

1. Πρόωρη διακοπή του σχεδίου ανάπτυξης
2. Λανθασμένος ή ελλιπής σχεδιασμός και εγκατάσταση
3. Μη επαρκές αρχικό κεφάλαιο
4. Μη επαρκής μελέτη προηγούμενων προσπαθειών ώστε να αποφευχθούν τα λάθη που τις οδήγησαν σε αποτυχία.

### 5.1. Διαχείριση της EAFD με χημική αδρανοποίηση

Όταν η ανάκτηση των μετάλλων από τη σκόνη δεν είναι οικονομικά συμφέρουσα, είναι επιθυμητή η διαδικασία σταθεροποίησης των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στη σκόνη. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την ανάμειξη της σκόνης με κάποιο αντιδραστήριο ή υλικό ώστε να επιτευχθεί μείωση της εκχυλισσιμότητας των βαρέων μετάλλων και να μετατραπεί το απόρριμμα σε περιβαλλοντικά αποδεκτό προϊόν. Βασίζεται στην χρήση πλαστικών ρητίνων, τσιμέντου τύπου Portland, πίσσας και υάλου.

Άλλος ένας τρόπος σταθεροποίησης είναι η ανάμειξη της EAFD με συνδετικό υλικό με βάση το τσιμέντο, όπου μαζί με νερό παράγεται προϊόν παρόμοιο με δομικά υλικά. Ωστόσο, η παρουσία μεγάλης ποσότητας ψευδάργυρου στη σκόνη πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπ' όψιν καθώς είναι σημαντικός ανασταλτικός παράγοντας της ενυδάτωσης του τσιμέντου Portland και μειώνει την αντοχή των μιγμάτων σκόνης-τσιμέντου [1].

### 5.2 Πυρομεταλλουργικές μέθοδοι

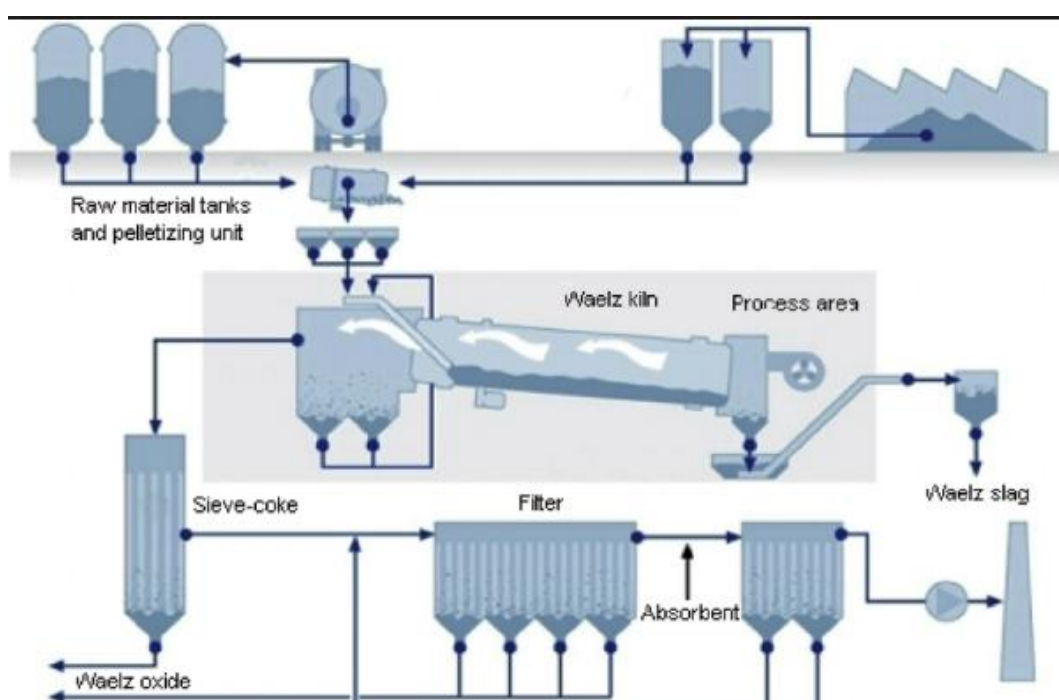
Η κύρια και πιο επιτυχημένη πυρομεταλλουργική μέθοδος που εφαρμόζεται είναι η μέθοδος Waelz, η οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά βιομηχανικά πριν 80 χρόνια για την επεξεργασία μεταλλευμάτων που περιέχουν οξειδία του ψευδαργύρου. Οι

υπόλοιπες πυρομεταλλουργικές μέθοδοι είναι παραλλαγές της Waelz με στόχο την όσο δυνατό μεγαλύτερη βελτίωσή της [12].

### 5.2.1 Μέθοδος Waelz

Στη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται αναγωγή των οξειδίων των μετάλλων και εξαχνωση των μετάλλων ψευδαργύρου, μολύβδου και καδμίου.

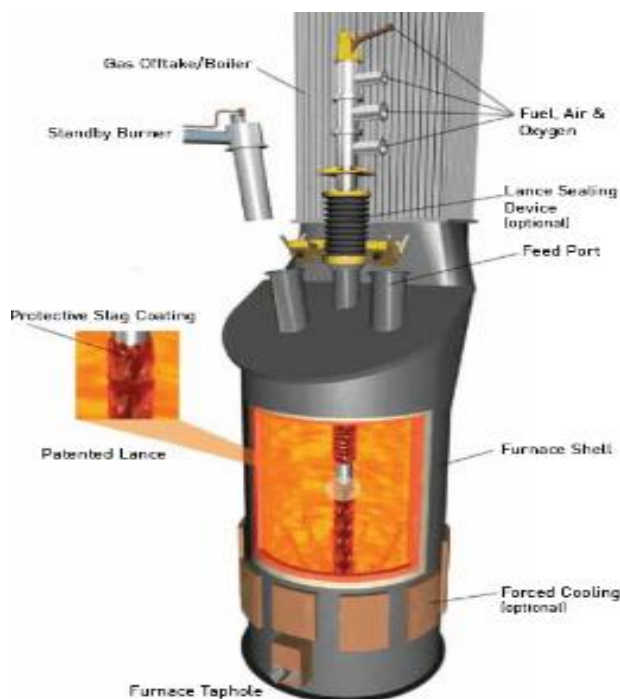
Η μέθοδος Waelz λαμβάνει χώρα σε μία περιστροφική κάμινο, στην οποία η σκόνη θερμαίνεται μαζί με ένα αναγωγικό μέσο (συνήθως κωκ). Η κάμινος περιστρέφεται με αργό ρυθμό και ο χρόνος παραμονής της τροφοδοσίας κυμαίνεται μεταξύ 8 και 10 ωρών. Η κάμινος μπορεί να χωριστεί σε 4 ζώνες : τη ζώνη ξήρανσης της τροφοδοσίας, τη ζώνη καύσης του αναγωγικού μέσου και της τροφοδοσίας, τη ζώνη των αντιδράσεων αναγωγής και τη ζώνη της σκωρίας. Κατά τη διαδικασία αναγωγής των οξειδίων ο ψευδάργυρος, ο μολύβδος και το κάδμιο εξαχνώνονται και οδηγούνται σε ένα σύστημα συλλογής αερίων, όπου αντιδρώντας με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας στερεοποιούνται και συλλέγονται ως οξείδια. Κάθε πυρομεταλλουργική μέθοδος βασίζεται στην μέθοδο Waelz όσον αφορά τη χημεία της διεργασίας, με παραλλαγές στην τεχνολογική εφαρμογή τους [1].



Εικόνα 6. Μέθοδος Waelz [13]

### 5.2.2 Μέθοδος Ausmelt

Η βάση αυτής της μεθόδου Ausmelt είναι η αναγωγή των οξειδίων που περιέχονται στη σκόνη όπως τα οξείδια ψευδαργύρου, καδμίου και μολύβδου, με στόχο τον σχηματισμό μεταλλικού ψευδαργύρου, καδμίου και μολύβδου. Μέσω της υψηλής θερμοκρασίας όπου πραγματοποιείται η τήξη καθώς και τις υψηλές πιέσεις ατμών αυτών των στοιχείων, προκαλείται η εξάχνωση τους. Οι ίδιες συνθήκες προκαλούν και την αποδόμηση του φρανκλινίτη που είναι παρών στη σκόνη. Τα τελικά προϊόντα της μεθόδου είναι ακάθαρτο οξείδιο του ψευδαργύρου μαζί με υψηλή περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες και σιδηρούχα σκωρία. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ότι προσφέρει τη δυνατότητα διαχείρισης διαφόρων υλικών που περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς και σταθερή σκωρία. Ωστόσο, η διεργασία έχει μη ανακτήσιμες απώλειες σε σίδηρο [1].



Εικόνα 7. Μέθοδος Ausmelt [14]

### 5.2.3 Μέθοδος Primus

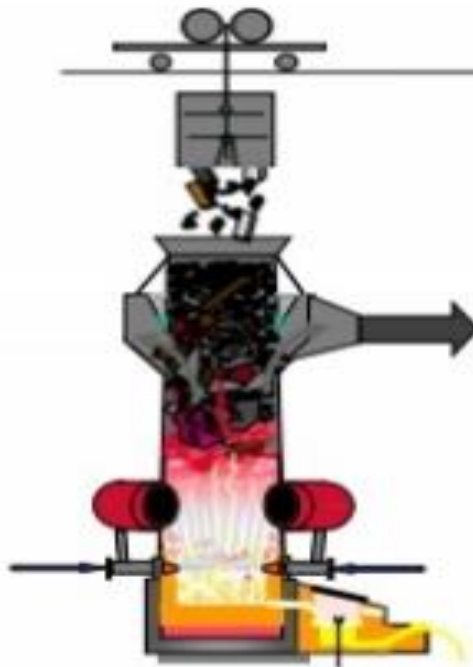
Όπως και οι προηγούμενες μέθοδοι που αναφέρθηκαν, η μέθοδος Primus βασίζεται στην αναγωγή και εξάχνωση των μεταλλικών στοιχείων που περιέχονται στη σκόνη.

Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο περιλαμβάνει την ξήρανση/θέρμανση και προ-αναγωγή της τροφοδοσίας, όπου τα οξείδια μολύβδου και ψευδαργύρου ανάγονται μερικώς σε κάμινο πολλαπλής εστίας. Στο δεύτερο στάδιο, το υλικό που

προκύπτει από το πρώτο στάδιο οδηγείται σε ηλεκτρική κάμινο τόξου όπου γίνεται η αναγωγή και εξάτμιση των μεταλλικών οξειδίων που δεν αντέδρασαν κατά τη διάρκεια του προηγούμενου σταδίου. Τα προϊόντα περιλαμβάνουν ακατέργαστο ψευδάργυρο, ακατέργαστο σίδηρο και σκωρία. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η υψηλή ανάκτηση σε ψευδάργυρο, πάνω από 90%, ωστόσο η κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας είναι πολύ υψηλή και περιλαμβάνει μεγάλο κόστος κεφαλαίου και λειτουργίας [1].

#### 5.2.4 Μέθοδος Oxycup

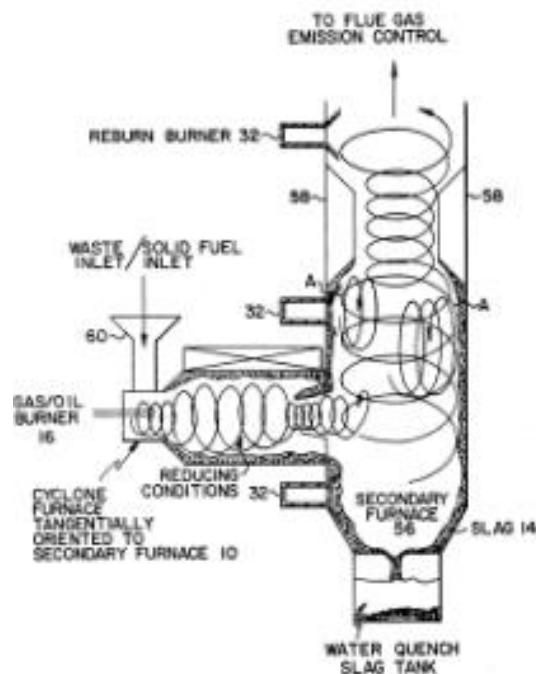
Η κύρια επιδίωξη αυτής της μεθόδου είναι η ανάκτηση σιδήρου από διάφορες πηγές απορριμμάτων. Η αναγωγή οξειδίων από μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος που παίρνει μέρος έχει ως αποτέλεσμα ατμούς που περιέχουν σε μεταλλική μορφή αυτά τα στοιχεία, τα οποία εξέρχονται από την κάμινο με τα απαέρια και συσσωρεύονται στο σύστημα καθαρισμού των αερίων με τη μορφή ακατέργαστων οξειδίων. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή ρευστού ακατέργαστου σιδήρου που μπορεί να ενσωματωθεί στην παραγωγή της χαλυβουργίας. Ο ψευδάργυρος ανακτάται με τη μορφή ακατέργαστου οξειδίου (30-45% Zn). Η πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο είναι και το βασικό μειονέκτημα της μεθόδου, καθώς και η ανάγκη προετοιμασίας της τροφοδοσίας [1].



Εικόνα 8. Μέθοδος Oxycup [15]

### 5.2.5 Μέθοδος Contop-Cyclone

Ο σκοπός της μεθόδου είναι η επεξεργασία υπολειμμάτων που περιέχουν ZnO και PbO. Τα οξειδία ανάγονται και ατμοποιούνται στον κυκλώνα της Contop. Οι ατμοί των μετάλλων οξειδώνονται εκ νέου σε λέβητα ανάκτησης θερμότητας και επανακτώνται ως ακατέργαστα οξειδία από τη ροή των αερίων. Πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο χαμηλός όγκος απαερίων, καλή ποιότητα σκωρίας και οξειδίου του ψευδαργύρου (58-60% Zn), το οποίο συνήθως πωλείται σε εργοστάσιο επεξεργασίας για παραγωγή μεταλλικού ψευδαργύρου. Μειονέκτημα της ωστόσο είναι η απώλεια σιδήρου στη σκωρία, η οποία περιέχει 35-45% σίδηρο, καθώς και η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικού ρεύματος [1].



Εικόνα 9. Μέθοδος Contop-Cyclone [14]

### 5.2.6 Κάμινος πολλαπλής εστίας ( Rotary Hearth Furnace )

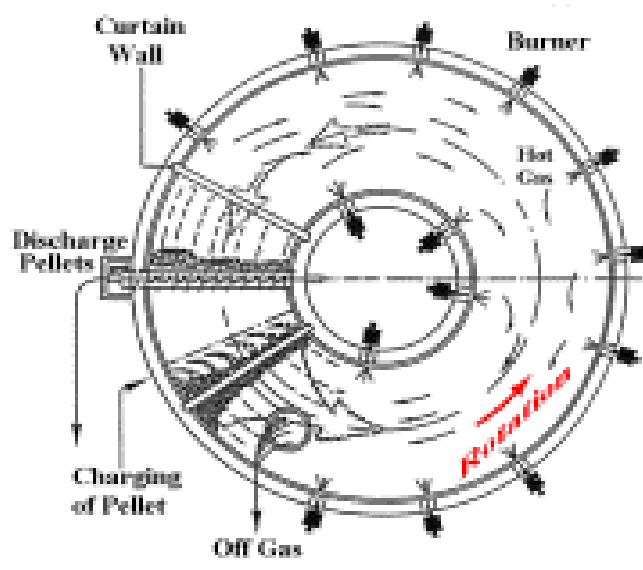
Συσσωματωμένη σκόνη η οποία περιέχει άνθρακα τοποθετείται στην κινούμενη εστία και θερμαίνεται μέσω της θερμότητας που παράγεται από την ανάφλεξη. Όπως και σε μια περιστρεφόμενη κάμινο, το οξείδιο του ψευδαργύρου στην σκόνη ανάγεται σε ψευδάργυρο, του οποίου οι ατμοί βρίσκονται στο στρώμα του στερεού και σύντομα οξειδώνονται εκ νέου. Τα σωματίδια του ZnO μεταφέρονται εκτός μέσω των απαερίων από τη μεριά φόρτωσης. Το οξείδιο του σιδήρου ανάγεται μερικώς σε

μεταλλικό σίδηρο ( σπογγώδης) στη στερεή φάση και στη συνέχεια οδηγείται για τήξη και καθαρισμό σε κατάλληλη κάμινο [1].

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται αρκετά συχνά, ιδιαίτερα στην Ιαπωνία. Ωστόσο, σε σκόρες από ηλεκτρικές κάμινους τόξου με υψηλή περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο και χλωρίδια δεν είναι ακόμα κοινή, λόγω των εξής προβλημάτων [1]:

1. Η στερεοποίηση των χλωριδίων και η προσκόλληση τους στη γραμμή ψύξης των αερίων
2. Στερεοποίηση και προσκόλληση του ψευδαργύρου στο κάτω μέρος του στρώματος

Για να αποφευχθεί η μαλάκυνση των χλωριδίων και του σπογγώδους σιδήρου, η θερμοκρασία της διεργασίας πρέπει να περιορίζεται, το οποίο οδηγεί σε χαμηλό βαθμό ανάκτησης μετάλλου. Η κάμινο τήξης που χρησιμοποιείται για την τήξη του υλικού που προκύπτει πρέπει να περιλαμβάνει και λειτουργία αναγωγής.



Εικόνα 10. Κάμινος πολλαπλής εστίας [15]

### 5.2.7 Electric Smelting Reduction Furnace (ESRF)

Η ESRF είναι μια διεργασία που σχεδιάστηκε για να λύσει τα συνήθη προβλήματα που προκύπτουν στα εργοστάσια επεξεργασίας κόνεων ηλεκτρικών καμίνων. Συσσωματωμένη σκόνη αναμιγνύεται με αναγωγικά μέσα όπως κωκ και ασβεστόλιθο

και εισάγονται στην κάμινο τήξης όπου χρησιμοποιείται ηλεκτρική ενέργεια για την τήξη [1]. Τα χαρακτηριστικά αυτής της διεργασίας είναι[1]:

- Η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται για την θέρμανση, τήξη, και αναγωγή χωρίς καθόλου καύσιμα. Η μικρή ποσότητα των απαερίων από την ηλεκτρική θέρμανση περιορίζει την μεταφορά σκόνης και αυξάνει την περιεκτικότητα του ZnO ( πάνω από 70% ), με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής πώλησης σε εργοστάσιο τήξης ψευδαργύρου.
- Η θερμική ενέργεια των απαερίων δεν χρησιμοποιείται ενεργά, παρά μόνο ένα μικρό μέρος για την προθέρμανση του υλικού.
- Το μεγαλύτερο μέρος του σιδήρου στη σκόνη ανακτάται ως τηγμένος ακατέργαστος σίδηρος, ο οποίος είναι μια πολύ χρήσιμη πηγή σιδήρου για κάμινους τόξου.
- Η πολύ υψηλή θερμοκρασία των αερίων ( πάνω από 1250 °C ) αποσυνθέτει πλήρως τις διοξίνες και κάθε οργανική ουσία που μπορεί να βρίσκεται μέσα στην σκόνη
- Απουσία τοξικών ουσιών στην σκωρία, πολύ χαμηλοί ρυθμοί εκχύλισης βαρέων μετάλλων
- Συμπαγείς και μικρές σε μέγεθος εγκαταστάσεις που μπορούν εύκολα να τοποθετηθούν επί τόπου σε εργοστάσια με ηλεκτρικές κάμινους.

#### 5.2.8 Μέθοδος ZincOx

Βάση της μεθόδου είναι η αναγωγή και ατμοποίηση των οξειδίων του ψευδαργύρου και του μολύβδου σε κάμινο περιστρεφόμενης εστίας σε θερμοκρασία 1350 °C. Οι ατμοί του ψευδαργύρου και του μολύβδου οδηγούνται στο σύστημα καθαρισμού των αερίων και συλλέγονται ως οξείδια. Η μέθοδος είναι αρκετά καινούρια και τα πρώτα αποτελέσματα δείχνουν ικανοποιητικά. Ωστόσο, απαιτεί μεγάλη επένδυση κεφαλαίου και προσεχτική οικονομική ανάλυση [1].

#### 5.2.9 Σύγκριση των πυρομεταλλουργικών διεργασιών

Πολλές θεωρητικές προτάσεις έχουν γίνει όσον αφορά την πυρομεταλλουργική επεξεργασία της EAFD, ωστόσο οι βιομηχανικές μέθοδοι είναι ακόμα περιορισμένες. Μέθοδοι που περιλαμβάνουν κάμινους πλάσματος και κυκλώνες τήξης έχουν δοκιμαστεί σε διάφορες κλίμακες, ωστόσο δεν είναι διαθέσιμες λόγω του υψηλού κόστους.

Όλες οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν είναι διαφορετικές στην υλοποίησή τους, ωστόσο χρησιμοποιούν την ίδια φιλοσοφία για την αναγωγή και εξάχνωση των μετάλλων σε θερμοκρασίες από 1000° C έως 1400° C. Η βασική διαφορά τους είναι το που επικεντρώνεται η κάθε διαδικασία. Στις μεθόδους όπως η Waelz, η Ausmelt και η Contor, ο στόχος της διεργασίας είναι η εξάχνωση μετάλλων όπως ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και ο μολύβδος όποτε είναι και επιθυμητή τροφοδότηση υπολειμμάτων πλούσιων σε ψευδάργυρο όπως η EAFD. Στη μέθοδο ZincOx, ο βασικός στόχος είναι



η ανάκτηση του σιδήρου, χρησιμοποιώντας κατά προτίμηση τροφοδοσία με υψηλό περιεχόμενο σε σίδηρο όπως σκόνες από επεξεργασία χάλυβα. Η μέθοδος Primus είναι επικεντρωμένη στην αναγωγή του σιδήρου και στην παραγωγή χυτοσίδηρου.

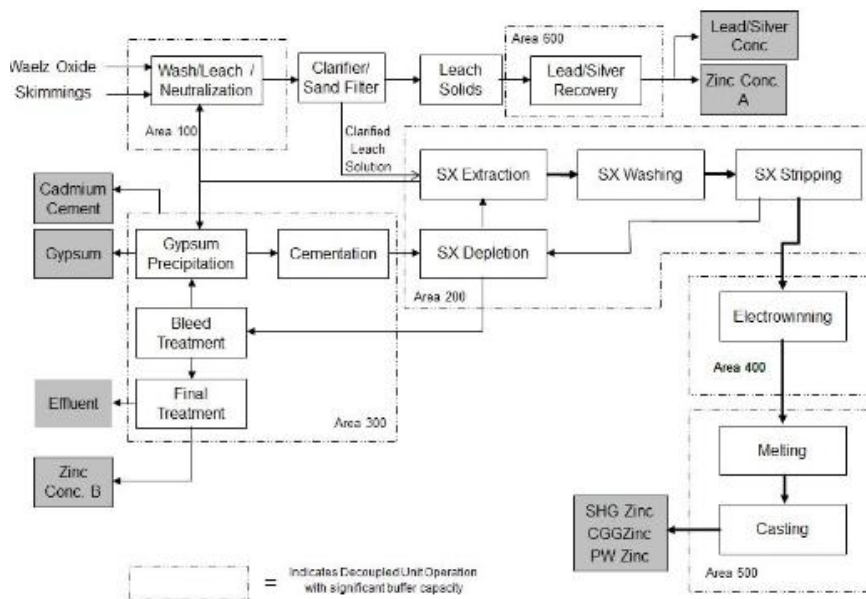
Στα πλαίσια της κατανάλωσης ενέργειας, η μέθοδος Waelz είναι η καλύτερη καθώς αποφεύγει την τήξη της τροφοδοσίας, ωστόσο τα προϊόντα είναι μόνο ακάθαρτα οξείδια.

Οι τεχνολογίες αναγωγής σε υψηλή θερμοκρασία εκμεταλεύονται το μειωμένο κόστος λειτουργίας σε εργοστάσια με μεγάλες δυναμικότητες. Ένα πυρομεταλλουργικό εργοστάσιο απαιτεί τουλάχιστον 50.000 τόνους κόνωες ετησίως με περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο περίπου 15% ώστε να είναι οικονομικά βιώσιμη. Από τη στιγμή που τα περισσότερα εργοστάσια παράγουν λιγότερο από 10.000 τόνους ανά χρόνο, μια πυρομεταλλουργική μονάδα είναι εφικτή μόνο ως τοπική μονάδα επεξεργασίας που εξυπηρετεί έναν αριθμό χαλυβουργιών [1].

## 5.3 Υδρομεταλλουργικές διεργασίες

### 5.3.1 Μέθοδος ZincEx

Η σκόνη εκχυλίζεται και ο καθαρισμός του διαλύματος από τα μη επιθυμητά μέταλλα πραγματοποιείται με προσθήκη οργανικών διαλυτών. Το καθαρό διάλυμα ψευδαργύρου οδηγείται προς ηλεκτρόλυση για ανάκτηση μεταλλικού ψευδαργύρου. Η μέθοδος αυτή είναι οικονομικά βιώσιμη, φιλική προς το περιβάλλον, ωστόσο είναι επίσης αρκετά περίπλοκη [1].



Εικόνα 11. Μέθοδος ZincEx [17]

### 5.3.2 Μέθοδος Ezinex

Η μέθοδος Ezinex, ανάλογα με τη περιεκτικότητα της σκόνης σε φερρίτη ψευδαργύρου ή αλλιώς φρανκλινίτη, περιλαμβάνει τα εξής βήματα: Εάν η σκόνη έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε φρανκλινίτη, το ελεύθερο οξείδιο του ψευδαργύρου εκχυλίζεται, ενώ τα οξείδια του σιδήρου και ο φρανκλινίτης μένουν αδιάλυτα και μετά από τον διαχωρισμό τους από το διάλυμα, εισάγονται ξάνα στην κάμινο. Στην αντίθετη περίπτωση, η σκόνη ανάγεται σε ειδική αναγωγική κάμινο. Ο ψευδάργυρος της σκόνης ανακτάται μέσω αναγωγής και επακόλουθης εξάτμισης, ως ακατέργαστα οξείδια. Τα οξείδια αυτά στη συνέχεια οδηγούνται προς εκχύλιση. Ο περιεχόμενος σίδηρος ανακτάται ως ακατέργαστος σίδηρος [1].

### 5.3.3 Το πρόβλημα της εκχύλισης του φρανκλινίτη

Η συσταση των κόνεων είναι ιδιαίτερα περίπλοκη, καθώς αποτελείται από οξείδια διαφόρων στοιχείων όπως ο ψευδάργυρος, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, το πυρίτιο, το μαγνήσιο και το μαγγάνιο μεταξύ άλλων. Σε όλες τις βιομηχανικές υδρομεταλλουργικές μεθόδους χρησιμοποιείται είτε θειικό είτε υδροχλωρικό οξύ και οι θερμοκρασίες που χρησιμοποιούνται είναι υψηλότερες των 75° C. Αυτό επιφέρει διαλυτοποίηση αυτών των οξειδίων. Ο περισσότερος ψευδάργυρος που περιέχεται στις σκόνες είναι ενωμένος με οξείδιο του τρισθενούς σιδήρου στην ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη. Ο φερρίτης αυτός δεν διαλυτοποιείται με τους συνήθεις διαλύτες, οπότε μια αρχική αναγωγική φρύξη είναι συνηθισμένη τεχνική [12]. Σε περίπτωση όπου επιθυμείται η ανάκτηση του ψευδαργύρου ως μεταλλικός

ψευδάργυρος μέσω ηλεκτρολύσης, χρησιμοποιείται θειικό οξύ. Η τεχνική αυτή ωστόσο δεν χρησιμοποιείται ευρέως στις βιομηχανίες καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό των κόνεων αποτελούν τα οξειδία του σιδήρου και κυρίως ο φρανκλινίτης ο οποίος περιέχει σημαντικό ποσοστό ψευδαργύρου. Η διαλυτότητα του φρανκλινίτη είναι πολύ περιορισμένη, και γι αυτό το λόγο χρησιμοποιούνται πολύ πυκνά διαλύματα οξέων και υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό ανεβάζει σημαντικά το κόστος και καθιστά τις υδρομεταλλουργικές μεθόδους μη αποδοτικές και συνεπώς μη ελκυστικές για τη βιομηχανία [18].

## 5.4 Εργαστηριακές δοκιμές εκχύλισης

### 5.4.1 Εκχύλιση με θειικό οξύ

Το θειικό οξύ χρησιμοποιείται για την ανάκτηση ψευδαργύρου από EAFD και άλλα δευτερογενή απορρίμματα, σύμφωνα με τις εξής αντιδράσεις :

- $ZnO + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$
- $ZnFe_2O_3 + 4H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$
- $ZnFe_2O_4 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow ZnSO_4 + 2Fe(OH)_3$
- $CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$
- $CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O + CO_2$

Η παρουσία οξειδίου του ασβεστίου ή ανθρακικού ασβεστίου στη σκόνη, οδηγεί στην αυξημένη κατανάλωση οξέος, καθώς αντιδρούν εύκολα για κάθε συγκέντρωση του οξέος.

Η ανάκτηση του ψευδαργύρου εξαρτάται από την ποσότητα του ψευδαργύρου που περιέχεται στην ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη στην σκόνη. Σε περιπτώσεις όπου η ποσότητα αυτή είναι μεγάλη, οι ανακτήσεις είναι χαμηλότερες καθώς οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με χαμηλότερο ρυθμό. Ωστόσο, η αύξηση της θερμοκρασίας βελτιώνει την διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη [1].

Μία ακόμη μέθοδος που έχει εξελιχθεί εκμεταλλεύεται τις όξινες απορροές των ορυχείων οι οποίες είναι συχνά πολύ όξινες και περιέχουν πολλά βαρέα μέταλλα όπως χαλκό, ψευδάργυρο, αλουμίνιο, μαγγάνιο και σίδηρο. Η διαχείριση τους είναι κρίσιμη λόγω του μεγάλου περιβαλλοντικού αντίκτυπου τους καθώς και τη περιεκτικότητά τους σε χρήσιμα μέταλλα όπως ο ψευδάργυρος. Ωστόσο η επεξεργασία τους κρύβει οικονομικούς κινδύνους και γι αυτό το λόγο δημιουργήθηκε ενιαία διεργασία σε συνδυασμό με την υδρομεταλλουργική επεξεργασία της EAFD. Η σκόνη αρχικά περνά από ένα στάδιο έκπλυσης με νερό ώστε να απομακρυνθεί κάθε ανεπιθύμητη και ευδιάλυτη ένωση, σε pH=10 ώστε να μην προκύπτει απομάκρυνση του ψευδαργύρου. Τα όξινα νερά χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση της σκόνης.

Χρησιμοποιείται πυκνότητα πολφού 20% και θερμοκρασία 20°C σε pH από 1 έως 4. Οι δοκιμές έδειξαν ότι η ανάκτηση σε ψευδάργυρο αυξάνεται με την μείωση του pH, ωστόσο αυξάνεται και η διαλυτοποίηση του σιδήρου, που οδηγεί σε επιπλέον στάδιο για την καταβύθισή του και άρα δυσχεραίνει την διαδικασία. Η μέγιστη ανάκτηση που επιτυγχάνεται είναι 70% σε pH=1. Τα υπόλοιπα διαλυθέντα μέταλλα καταβυθίζονται επιλεκτικά ως υδροξείδια. Για να συμβεί αυτό, πρέπει ο δισθενής σίδηρος να οξειδωθεί σε τρισθενή. Αυτό επιτυγχάνεται με την διαδικασία της βιο-οξείδωσης, μετά την οποία τα στοιχεία Fe,Al,Cu,Co,Cd και Ni καταβυθίζονται ενώ ακολουθεί καταβύθιση του ψευδαργύρου ως οξείδιο. Το οξείδιο αυτό στη συνέχεια λαμβάνεται προς περαιτέρω επεξεργασία για τη λήψη τελικού προϊόντος όπως σκόνη ανθρακικού ψευδαργύρου ή μεταλλικού ψευδαργύρου μέσω της διαδικασίας ηλεκτροανάκτησης. Τα νερά, πριν απορριφθούν, αδρανοποιούνται με τη προσθήκη ασβεστόλιθου, με αποτέλεσμα το υπόλειμμα να περιέχει γύψο και σημαντικά μειωμένη συγκέντρωση θείου [19].

#### 5.4.2 Εκχύλιση με υδροχλωρικό οξύ

Το υδροχλωρικό οξύ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί για την υδρομεταλλουργική επεξεργασία παραπροϊόντων που περιέχουν ψευδάργυρο. Έχει υψηλότερη χημική δραστηριότητα από αυτή του θεικού οξέος στις ίδιες συγκεντρώσεις. Η μέθοδος της χρήσης υδροχλωρικού οξέος μπορεί να διαλυτοποιήσει σχεδόν όλο τον ψευδάργυρο που περιέχεται στην EAFD σε σχετικά μικρό χρόνο και χαμηλή θερμοκρασία. Ωστόσο, η επιλεκτικότητα είναι χαμηλή καθώς μπορεί να διαλυτοποιήσει σχεδόν όλα τα βαρέα μέταλλα που βρίσκονται στη τροφοδοσία [1].

Οι κύριες χημικές αντιδράσεις είναι:

- $Zn+2HCl \rightarrow ZnCl_2+H_2$
- $ZnO + 2 HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$
- $ZnO.Fe_2O_3 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2Fe_2O_3 + H_2O$
- $ZnO.Fe_2O_3 + 8HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$

#### Κινητική συμπεριφορά του ψευδάργυρου

Σύμφωνα με πείραμα εκχύλισης με θεικό οξύ που διεξήχθη σε θερμοκρασίες από 20° C έως 95° C και συγκέντρωση θεικού οξέως από 0.05-1 M, η κινητική των αντιδράσεων του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα γρήγορη. Όλη η ποσότητα ψευδαργύρου, που μπορεί να περάσει στο διάλυμα, το κάνει στα πρώτα 15 λεπτά. Μετά από αυτή τη χρονική διάρκεια, η εκχύλιση σταματά. Σε συγκέντρωση κάτω από 0.5M η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκχύλιση είναι ελάχιστη ενώ αυξάνεται σημαντικά για συγκεντρώσεις πάνω από 0.5M . Η μέγιστη ανάκτηση ψευδαργύρου κυμαίνεται στο 87% και επετεύχθη στους 80° C και συγκέντρωση θεικού οξέος 1M. [20]

## Κινητική συμπεριφορά του σιδήρου

Η κινητική του σιδήρου δεν είναι εξίσου γρήγορη με αυτή του ψευδάργυρου. Η συγκέντρωση του θεικού οξέος και η θερμοκρασία έχουν σημαντική επίδραση στην ποσότητα σιδήρου που θα περάσει στο διάλυμα. Ιδιαίτερα σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις 0.5 και 1M. Το μέγιστο ποσοστό συνδιάλυσης, 80%, επετεύχθη σε συγκέντρωση 1M, στους 95ο C μετά από 30 λεπτά εκχύλισης. Μετά το πέρας αυτής της διάρκειας παρατηρείται μόνο ελάχιστη αύξηση στο ποσοστό χωρίς όμως το φαινόμενο να σταματά, που σημαίνει ότι περαιτέρω αύξηση της διάρκειας θα μπορούσε να οδηγήσει σε ακόμη μεγαλύτερα ποσοστά. [20]

## Κινητική συμπεριφορά του ασβεστίου

Η ποσότητα ασβεστίου στο διάλυμα εξαρτάται κυρίως από τη περιορισμένη διαλυτότητα του παρά από τις συνθήκες εκχύλισης, γι αυτό το λόγο τα ποσοστά διαλυτοποίησης του ασβεστίου κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα ανεξάρτητα από τις πειραματικές συνθήκες. [20]

## Μηχανισμός της εκχύλισης ψευδάργυρου, σιδήρου και ασβεστίου

Η μεγαλύτερη διαφορά ανάμεσα στην εκχύλιση του ψευδαργύρου και του σιδήρου είναι η επίδραση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου, η θερμοκρασία έχει μονάχα μικρή επίδραση ενώ στην περίπτωση του σιδήρου είναι ιδιαίτερα σημαντική. Αυτό το φαινόμενο υποδεικνύει διαφορετικούς μηχανισμούς εκχύλισης ανάμεσα στον ψευδάργυρο και τον σίδηρο από EAFD σε εκχύλιση με θεικό οξύ. Η επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό των χημικών αντιδράσεων μπορεί να εκφραστεί μέσω της εξίσωσης του Arrhenius.

Για να διαπιστωθεί ο ακριβής μηχανισμός της εκχύλισης του ψευδαργύρου και του σιδήρου, πρέπει πρώτα να υπολογιστεί η ενέργεια ενεργοποίησης, με τη βοήθεια της εξίσωσης Arrhenius. Ύστερα από μετρήσεις, φαίνεται ότι ο ψευδάργυρος, σε αντίθεση με τον σίδηρο, περνά στο διάλυμα σε δύο στάδια ενώ το ασβέστιο περνά μέσα στα πρώτα μόλις λεπτά. Μόλις φτάσει στη συγκέντρωση κορεσμού αρχίζει να καταβυθίζεται με τη μορφή ένυδρου θεικού ασβεστίου.

Όσον αφορά τον ψευδάργυρο, το πιο σημαντικό στάδιο είναι το πρώτο, όπου όλος ο ψευδάργυρος που μπορεί να περάσει στο διάλυμα, θα το κάνει στο πρώτο λεπτό και αντιστοιχεί στο ελεύθερο οξείδιο του ψευδαργύρου στη σκόνη. Το δεύτερο στάδιο αντιστοιχεί στην διαλυτοποίηση του ψευδαργύρου που περιέχεται στον φρανκλίνη. Στο πρώτο στάδιο, ανασταλτικός παράγοντας για τον ρυθμό της αντιδράσης είναι ο ρυθμός της διάχυσης, ενώ στο δεύτερο είναι η ταχύτητα της χημικής αντίδρασης, η οποία εξαρτάται εκθετικά από τη θερμοκρασία [20].

### 5.4.3 Εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον

Η εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον με διάλυμα καυστικής σόδας είναι άλλη μία μέθοδος που έχει μελετηθεί εκτενώς για την εξαγωγή ψευδαργύρου και μολύβδου από οξειδωμένα μεταλλεύματα και απορρίμματα ψευδαργύρου. Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η εκλεκτικότητα όσον αφορά την διαλυτοποίηση του ψευδαργύρου σε σχέση με στοιχεία όπως Fe, Al, Mg, Ca τα οποία δεν διαλύονται. Η διαλυτότητα μετάλλων, όπως του χαλκού και του καδμίου, είναι χαμηλή. Ο μολύβδος μπορεί επίσης να διαλυτοποιηθεί σε αλκαλικό περιβάλλον. Γι αυτό το λόγο, η κατανάλωση του αντιδραστηρίου εκχύλισης είναι περιορισμένη σε μια ελάχιστη τιμή και το κυοφορούν διάλυμα περιέχει ψευδάργυρο και μολύβδο ως κυρίαρχα στοιχεία. Παρόλα αυτά, η διαλυτότητα του φρανκλινίτη σε αλκαλικά διαλύματα είναι αρκετά περιορισμένη και γι αυτό μια υβριδική διαδικασία, που περιλαμβάνει αναγωγική φρύξη για την μετατροπή του φρανκλινίτη σε απλό οξείδιο του ψευδαργύρου και στη συνέχεια εκχύλιση του, προτιμάται ώστε να ανακτηθεί ο ψευδάργυρος που υπάρχει στον φρανκλινίτη [1].

### 5.4.4 Σύγκριση μεταξύ των αντιδραστηρίων εκχύλισης

Στην εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον με βάσεις όπως το υδροξείδιο του νατρίου, η εκχύλιση του ψευδαργύρου και του μολύβδου είναι εφικτή, με τον σίδηρο να παραμένει στο στερεό υπόλειμμα. Ωστόσο, το γεγονός ότι η διαλυτοποίηση του ψευδαργύρου στον φρανκλινίτη είναι μη εφικτή, την καθιστά μη αποδοτική μέθοδο, ακόμα και με τη χρήση πολύ πυκνών διαλυμάτων.

Η εκχύλιση σε όξινο περιβάλλον, με τη χρήση θειικού ή υδροχλωρικού οξέος, έχει αποδειχτεί ως η πιο αποτελεσματική. Το υδροχλωρικό οξύ μπορεί να εξάγει αποδοτικά τον ψευδάργυρο από τη σκόνη, ωστόσο διαλυτοποιεί και όλα τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα, καθώς δεν υπάρχει επιλεκτικότητα. Γι αυτό το λόγο η εκχύλιση με θειικό οξύ είναι πιο αποτελεσματική καθώς είναι εξίσου δραστικό αλλά υπάρχει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, καθώς δεν διαλυτοποιεί τον μολύβδο της σκόνης και επίσης είναι φτηνότερο αντιδραστήριο. Επίσης χαρακτηρίζεται από καλύτερη κινητική των αντιδράσεων, ευκολότερη ανακύκλωση των διαλυμάτων μετά την εκχύλιση, χωρίς την ανάγκη τόσο πυκνών διαλυμάτων όπως στην εκχύλιση σε αλκαλικό περιβάλλον. Σημαντικά πλεονεκτήματα επίσης είναι το σχετικά χαμηλότερο κόστος των αντιδραστηρίων αλλά και το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης του ψευδαργύρου. Το μειονέκτημα ωστόσο είναι ότι για να επιτευχθεί υψηλό ποσοστό ανάκτησης του ψευδαργύρου, σημαντικές ποσότητες σιδήρου μεταβαίνουν στο διάλυμα.

Η επεξεργασία των κόνεων έχει μελετηθεί εκτενώς, ωστόσο δεν έχει προκύψει ακόμα μια καθαρά μεταλλουργική μέθοδος επεξεργασίας που να μπορεί να εφαρμοστεί απευθείας. Γι αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η ανάπτυξη οικονομικής και

αποδοτικής υδρομεταλλουργικής μεθόδου για την επεξεργασία της EAFD, με τη χρήση θειικού οξέος ως αντιδραστήριο [1].

## 5.5 Έρευνα του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας

Το εργαστήριο Μεταλλουργίας -Υδρομεταλλουργίας ανέπτυξε υδρομεταλλουργική μέθοδο επεξεργασίας των κόνεων από τις ηλεκτρικές κάμινους χαλυβουργίας, ώστε να δώσει λύση στο πρόβλημα των ελληνικών εταιριών χαλυβουργίας σχετικά με τη διαχείριση τους. Η μέθοδος περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια [1]:

1. Πλύση της σκόνης με νερό σε αλκαλικό pH με σκοπό την απομάκρυνση του ασβεστίου ως υδροξειδίου.
2. Εκχύλιση της κόνεως σε ατμοσφαιρική πίεση με θειικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για την εκχύλιση του ελεύθερου οξειδίου του ψευδαργύρου.
3. Εκχύλιση της κόνεως σε θερμοκρασία 95° C για την εκχύλιση του φρανκλινίτη.
4. Καταβύθιση του σιδήρου από το κυοφορούν διάλυμα εκχύλισης.
5. Ανάκτηση του ψευδαργύρου ως ανθρακικού ψευδαργύρου.

---

## ***ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ***

---

### **6. Πειραματική διαδικασία**

#### Εισαγωγή



Από την βιβλιογραφική ανασκόπηση που παρατέθηκε προκύπτει ότι η ανάγκη της ανάπτυξης μιας υδρομεταλλουργικής διεργασίας για την εκχύλιση της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη ο οποίος περιέχεται στις κόνεις της χαλβουργίας. Οι υπάρχουσες υδρομεταλλουργικές διεργασίες βασίζονται στην εκχύλιση του φρανκλινίτη σε υψηλές θερμοκρασίες μεταξύ των 75° C και 95° C. Αυτό τις καθιστά μη αποδοτικές και οικονομικά μη βιώσιμες για την εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η εκχύλιση της ορυκτολογικής φάσης του φρανκλινίτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος θα καθιστούσε την υδρομεταλλουργική επεξεργασία των κόνεων οικονομικά βιώσιμη και αποδοτική για την εφαρμογή της στη βιομηχανία.

### Αντιδραστήρια

1. Πυκνό θειικό οξύ ( H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), M=98,08 g/mol, 1L= 1,84 kg
2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και B<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( αναλογία 2/1 )
3. Υδροχλωρικό οξύ (HCL)

### Χημικές αναλύσεις

Για τις χημικές αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης ( Atomic Absorption Spectrometry – AAS ) τύπου 4100 της εταιρίας Perkin-Elmer. Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων, οι απαιτούμενες αραιώσεις και οι ρυθμίσεις του οργάνου έγιναν σύμφωνα με τις οδηγίες της Perkin-Elmer.

Οι διαλυτοποιήσεις των στερεών δειγμάτων έγιναν δια συντήξεως τους με κατάλληλο ευτηκτικό μέσο ( Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> και B<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) και διαλύσεως τους σε διαλυμα υδροχλωρικού οξέος.

### Χαρακτηρισμός ιζημάτων με περιθλασιμετρία ακτίνων X

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των παραγόμενων ιζημάτων αποτελείται από το περιθλασίμετρο Brucker D8-Focus, το οποίο διαθέτει άνοδο χαλκού με μήκος κύματος εκπεμπόμενης ακτινοβολίας  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , στα V=40 KV και I=40 mA. Η γωνία 2θ (θ η γωνία της συνθήκης Bragg) έλαβε όλες τις δυνατές τιμές μεταξύ 5° και 70° και το βήμα που εφαρμόστηκε, ήταν, σε όλες τις περιπτώσεις 0,02° /sec. Τα φάσματα που προέκυψαν συγκρίθηκαν με αυτόματο τρόπο με τα πρότυπα από την τράπεζα του Διεθνούς Κέντρου για Δεδομένα Περίθλασης ( ICDD), μέσω του λογισμικού του περιθλασίμετρου.

### Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η μορφολογία και η μικροδομή των παραγόμενων ιζημάτων, από τις δοκιμές καταβύθισης, μελετήθηκε σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης ( SEM ) της Σχολής

Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, το οποίο είναι τύπου Jeol 630-LV. Τα δείγματα μελετήθηκαν σε τάση επιτάχυνσης 20 kV ενώ οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με στοιχειακό αναλυτή EDS ( Energy Dispersive Spectrometer ).

## 6.1 Χημική και ορυκτολογική ανάλυση της προς εκχύλιση τροφοδοσίας

Το προς εκχύλιση δείγμα προέκυψε από υδρομεταλλουργική επεξεργασία δείγματος EAFD της εταιρίας ΑΕΙΦΟΡΟΣ ΑΕ, η οποία διαχειρίζεται τις σκόνες που προκύπτουν κατά τη παραγωγή χάλυβα σε ηλεκτρικές κάμινους τήξης της εταιρίας ΣΙΔΕΝΟΡ ΑΕ.

Η υδρομεταλλουργική επεξεργασία περιελάμβανε τα εξής στάδια:

- Πλύση της σκόνης με νερό βρύσης ώστε να απομακρυνθούν οι ευδιάλυτες φάσεις (χλωριόντα, κάλιο, νάτριο) και το μεγαλύτερο μέρος του ασβεστίου, με στόχο την μείωση της κατανάλωσης θεικού οξέος.
- Εκχύλιση της πλυμένης σκόνης με διάλυμα θεικού οξέος σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σκοπό την διαλυτοποίηση του ελεύθερου οξειδίου του ψευδαργύρου.

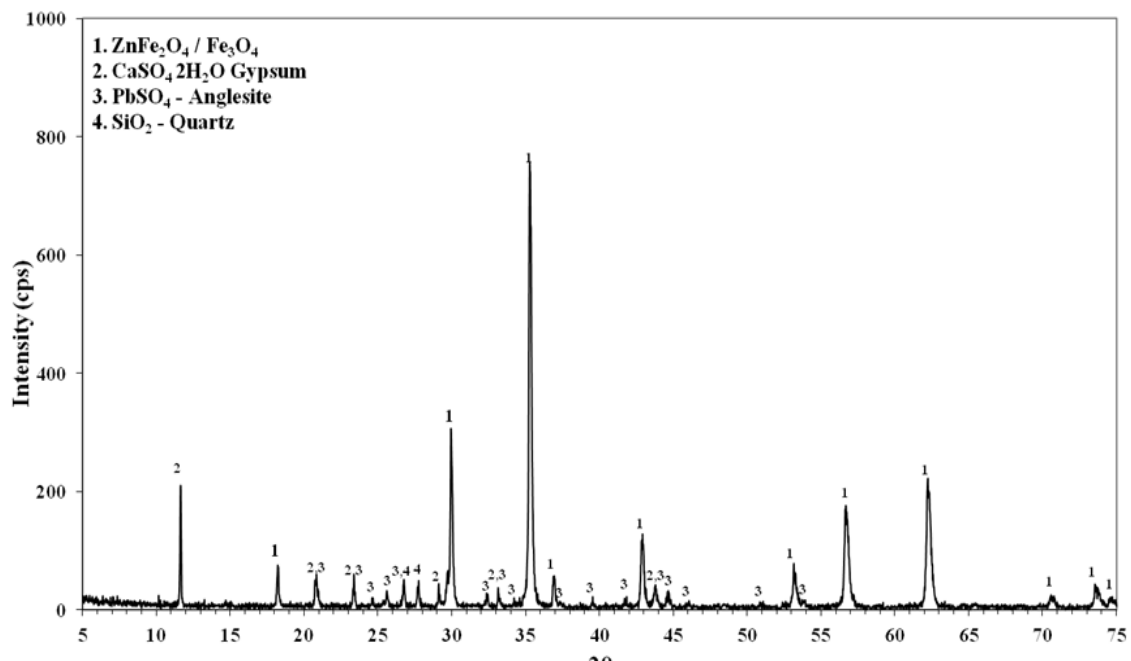
Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση του δείγματος προς εκχύλιση όπως προέκυψε μετά την αρχική επεξεργασία του. Το δείγμα χαρακτηρίζεται από υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο και ψευδάργυρο. Η υψηλή περιεκτικότητα του σιδήρου είναι αναμενόμενη εφόσον προέρχεται από κάμινο χαλυβουργίας ενώ η παρουσία του ψευδαργύρου οφείλεται στο γεγονός ότι η κύρια τροφοδοσία των ηλεκτρικών καμίνων για τη παραγωγή του χάλυβα αποτελείται από σκραπ πλούσια σε γαλβανισμένο χάλυβα.

**Πίνακας 3. Χημική σύσταση της προς εκχύλιση κόκκωσης**

Fe	42,85%
Zn	17,02%
Si	1,35%
Cd	0,02%
Mg	0,64%
Ca	1,77%
Pb	3,19%

Mn	2,12%
----	-------

Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η ορυκτολογική ανάλυση του προς εκχύλιση δείγματος. Ο ψευδάργυρος βρίσκεται στην ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη, καθώς το εύκολα εκχυλίσιμο ελεύθερο οξείδιο του ψευδαργύρου εκχυλίστηκε στο προηγούμενο στάδιο. Ο μόλυβδος βρίσκεται με τη μορφή του αγγλεσίτη ( $PbSO_4$ ), η οποία είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτη ένωση και αναμένεται να μην επηρεαστεί από την περαιτέρω διαδικασία της εκχύλισης. Ο αγγλεσίτης προέκυψε από τη διαλυτοποίηση του οξειδίου του μολύβδου που βρίσκεται στην αρχική σκόνη, από το διάλυμα αραιού θειικού οξέος και την άμεση καταβύθιση των ιόντων μολύβδου μόλις αυτά ερθουν σε επαφή με τα θειικά ιόντα, ως αδιάλυτου άλατος θειικού μολύβδου. Η γύψος είναι αποτέλεσμα της άμεσης αντίδρασης του ασβεστίου με τα θειικά ιόντα που υπήρχαν λόγω της εκχύλισης με αραιό θειικό οξύ στο προηγούμενο στάδιο. Ο σίδηρος, ο οποίος περιέχεται σε υψηλό ποσοστό, απαντάται στην ορυκτολογική φάση του φρανκλινίτη καθώς και σε αυτή του μαγνητίτη. Μεταξύ των δύο αυτών ορυκτολογικών φάσεων, ο μαγνητίτης αναμένεται να μην επηρεαστεί από την προσβολή με θειικό οξύ και να παραμείνει στα στερεά υπολείμματα. Το οξείδιο του πυριτίου οφείλεται στο πυρίτιο που περιέχεται στη σκόνη και παραμένει αδιάλυτο καθώς δεν επηρεάζεται κατά τη διάρκεια της εκχύλισης με το θειικό οξύ.



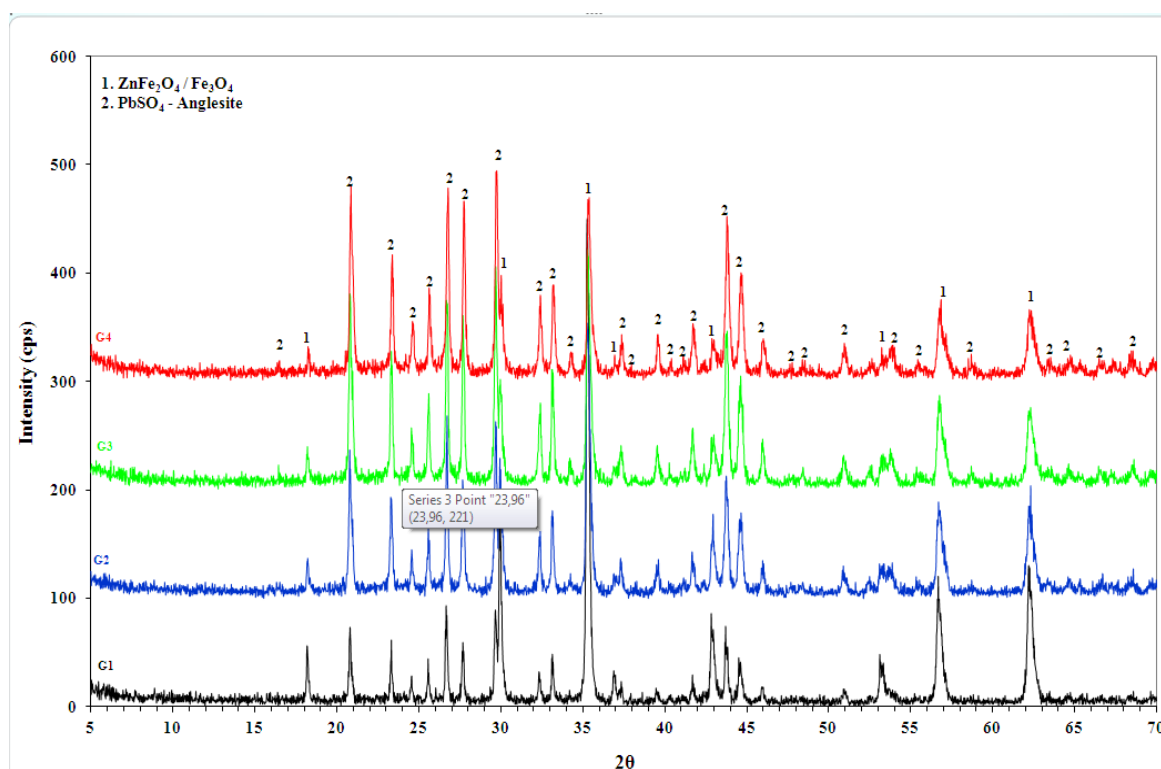
Διάγραμμα 1. Ορυκτολογική ανάλυση του προς εκχύλιση στερεού

## 7. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση προκαταρκτικών δοκιμών

### 7.2 Ορυκτολογική ανάλυση των υπολειμμάτων της εκχύλιση

Τα στερεά υπολείμματα της εκχύλισης των δοκιμών Γ1, Γ2, Γ3, Γ4, οι οποίες παρουσίασαν τα καλύτερα αποτελέσματα, χαρακτηρίστηκαν ορυκτολογικά με περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD), ώστε να διαπιστωθούν οι ορυκτολογικές φάσεις που παρέμειναν αδιάλυτες μετά το πέρας της εκχύλισης με διάλυμα θεικού οξέος. Τα αποτελέσματα για τις δοκιμές αυτές φαίνονται στο Διάγραμμα 2.

Οι μόνες ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιούνται είναι ο φρανκλινίτης, ο μαγνητίτης και ο αγγλεσίτης.



Διάγραμμα 2. Ορυκτολογική ανάλυση δοκιμών Γ1-Γ2-Γ3-Γ4

## **8. Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση κυρίων δοκιμών εκχύλισης**

Από τα συμπεράσματα των προκαταρκτικών δοκιμών, καθορίστηκαν οι συνθήκες εκτέλεσης νέας σειράς δοκιμών για την αριστοποίηση της εκχύλισης του φρανκλινίτη που περιέχεται στα δείγματα που προέκυψαν από την προκατεργασία κόνεων χαλυβουργίας σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο κεφάλαιο 4. Η σειρά των κυρίων αυτών δοκιμών περιελάμβανε δοκιμές που εκτελέστηκαν σε δύο στάδια, με επανάληψη για τον προσδιορισμό του πειραματικού σφάλματος και σύμφωνα με τις παρακάτω πειραματικές διαδικασίες.

### **8.1.4 Συζήτηση αποτελεσμάτων κυρίων δοκιμών 1<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης**

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 9, η ανάκτηση του ψευδάργυρου και η συνδιάλυση του σιδήρου είναι υψηλότερες στη δοκιμή Γ4', η οποία διέζηχθη στις ίδιες συνθήκες με την Γ3' αλλά με χρονική διάρκεια 72 ωρών έναντι 48 ωρών.

Στον Πίνακα 11 φαίνονται οι περιεκτικότητες των υπόλοιπων στοιχείων του προς εκχύλιση στερεού. Διαλυτοποιούνται στο μεγαλύτερο ποσοστό τους, καθώς οι ορυκτολογικές φάσεις από τις οποίες προέρχονται είναι ευδιάλυτες.

Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται τα ποσοστά ανάκτησης του ψευδαργύρου για τις δοκιμές Γ3' και Γ4', όπως αυτά προέκυψαν από ανάλυση των στερεών υπολειμμάτων. Το υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης του ψευδαργύρου υπολογίστηκαν για τις δοκιμές Γ4'. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνει τα αποτελέσματα των αναλύσεων των διαλυμάτων εκχύλισης και καταδεικνύει ότι η αυξημένη χρονική διάρκεια της δοκιμής είναι ευνοϊκή για τη διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη. Για την αξιοπιστία του συμπεράσματος αυτού απαιτείται στατιστική ανάλυση, η οποία, όμως, εκκρεμεί.

Η μη πλήρης διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη σε ένα και μόνο στάδιο, στις δεδομένες συνθήκες, και παρά το γεγονός ότι έχει εξασφαλιστεί η απαιτούμενη ποσότητα οξέος για την πλήρη διαλυτοποίηση όλων των δυναμένων να διαλυθούν ορυκτολογικών φάσεων του προς εκχύλιση στερεού, οφείλεται προφανώς στη συνεχή μείωση της κινητικής της αντίδρασης διαλυτοποίησης λόγω της σταδιακής μείωσης της συγκέντρωσης του διαλύματος σε θειικό οξύ. Γι' αυτό, αποφασίστηκε η εφαρμογή ένα δευτέρου σταδίου εκχύλισης, στις ίδιες με το πρώτο στάδιο συνθήκες, προς μεγιστοποίηση της ανάκτησης του ψευδαργύρου.

## 8.2 Πειραματικά αποτελέσματα και συζήτηση 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης

### 8.2.1 Τροφοδοσία εκχύλισης 2<sup>ου</sup> σταδίου

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζεται η σύσταση των στερεών υπολειμμάτων από τις δοκιμές Γ3' και Γ4', μετά την εκχύλιση 1<sup>ου</sup> σταδίου τα οποία αποτέλεσαν την τροφοδοσία του 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης.

**Πίνακας 4 Χημική σύσταση τροφοδοσίας προς εκχύλιση 2<sup>ου</sup> σταδίου**

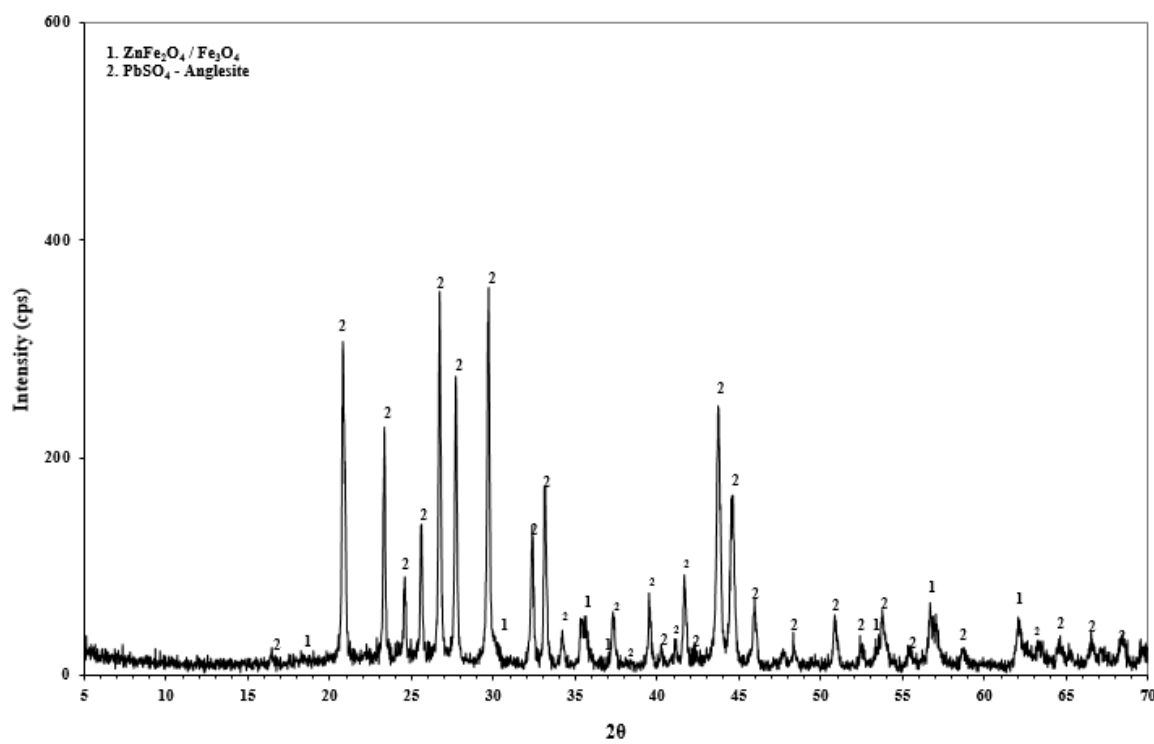
Σύσταση (%)		
Στοιχείο	Γ3'	Γ4'
Fe	31,90	25,40
Zn	7,84	5,10
Pb	16,20	18,10
Cu	0,09	0,075
Mn	1,30	1,00
Al	0,49	0,49
Si	7,10	7,60
Cr	0,75	0,68
Cd	0,006	0,006
Mg	0,28	0,20

Η εκχύλιση σε δεύτερο στάδιο γίνεται με σκοπό την περαιτέρω διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη που έχει απομείνει στα υπολείμματα μετά το πρώτο στάδιο της εκχύλισης. Ο φρανκλινίτης, ως ιδιαίτερα δυσδιάλυτη φάση, παρά τα πολύ καλά αποτελέσματα της εκχύλισης του με θειικό οξύ, απαιτεί και ένα δεύτερο στάδιο εκχύλισης καθώς η κινητική των αντιδράσεων στο πρώτο στάδιο δεν είναι επαρκής για τη πλήρη διαλυτοποίηση όλου του φρανκλινίτη.

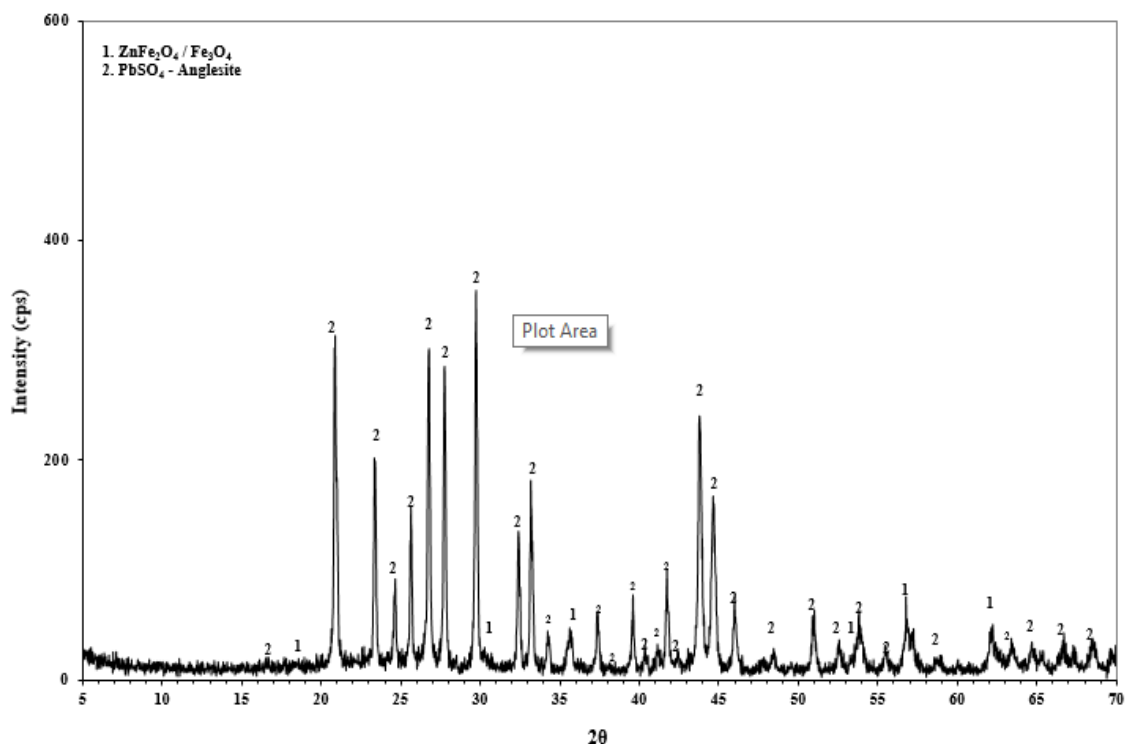
Η εκχύλιση σε δύο στάδια θεωρείται ευνοικότερη όσον αφορά την κατανάλωση του θειικού οξέος σε σχέση με την αυξημένη κατανάλωση θειικού οξέος που θα απαιτείτο για την πλήρη διαλυτοποίηση του φρανκλινίτη σε ένα στάδιο εκχύλισης.

### 8.2.3 Ορυκτολογική ανάλυση υπολείμματος 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης

Τα υπολείμματα των δοκιμών Γ3'Π και Γ4'Ι αναλύθηκαν ορυκτολογικά με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD). Ο ορυκτολογικός χαρακτηρισμός τους είναι απαραίτητος ώστε να αξιολογηθεί η δυνατότητα περαιτέρω αξιοποίησης τους για ανάκτηση του περιεχόμενου μολύβδου. Στα Διαγράμματα 4 και 5 φαίνονται οι ορυκτολογικές φάσεις που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα Γ3'Π και Γ4'Ι, αντιστοίχως.



Διάγραμμα 4. Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος Γ3' Π



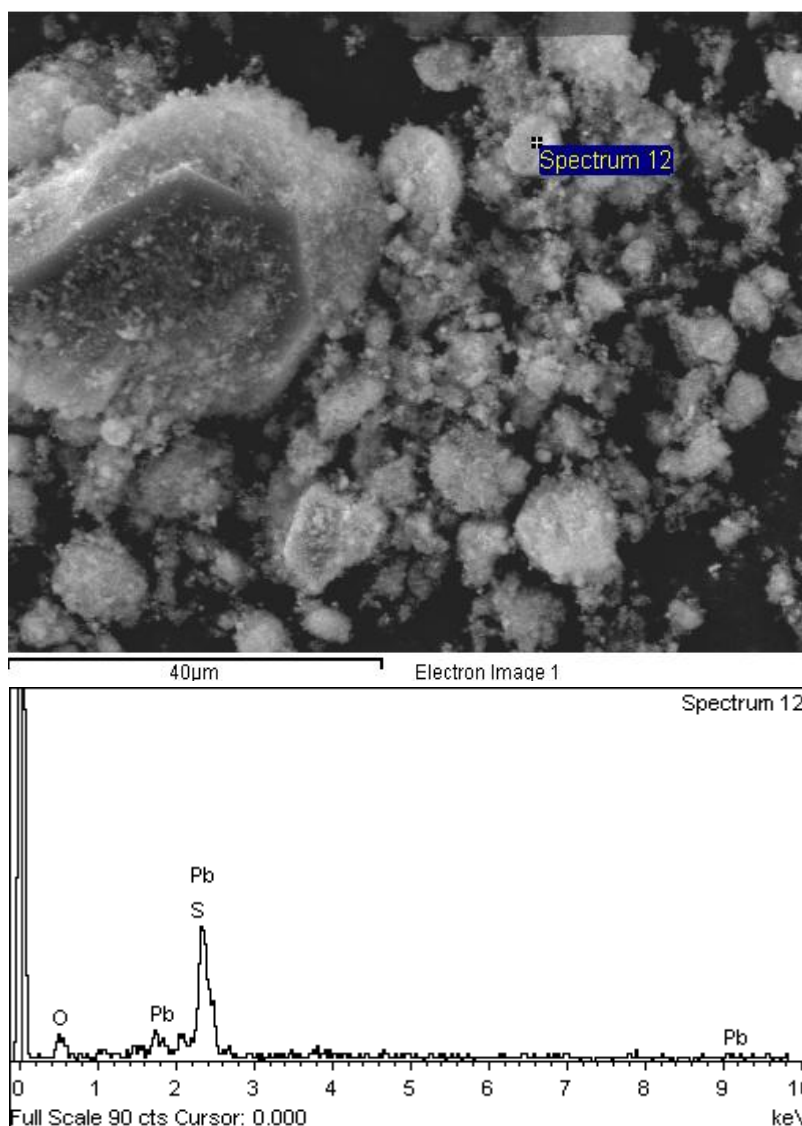
**Διάγραμμα 5 Ορυκτολογική ανάλυση δείγματος Γ4Γ**

Όπως φαίνεται από τα Διαγράμματα 4 και 5, οι ορυκτολογικές φάσεις που αποτελούν το υπόλειμμα της δεύτερης εκχύλισης είναι αγγλεσίτης, φρανκλινίτης και μαγνητίτης. Ο θεικός μόλυβδος καταβυθίζεται όταν, τα ιόντα μολύβδου, που προκύπτουν από διάλυση του οξειδίου του μολύβδου, το οποίο είναι συστατικό των κόνεων χαλβουργιών, έρθουν σε επαφή με τα θειικά ιόντα του διαλύματος εκχύλισης. Ο μαγνητίτης είναι η κύρια ορυκτολογική φάση με την οποία βρίσκεται ο σίδηρος στο στερεό υπόλειμμα. Μικρή ποσότητα φρανκλινίτη, η οποία δεν διαλυτοποιήθηκε από τη παρουσία του θειικού οξέος, εξακολουθεί να παραμένει στο στερεό υπόλειμμα.



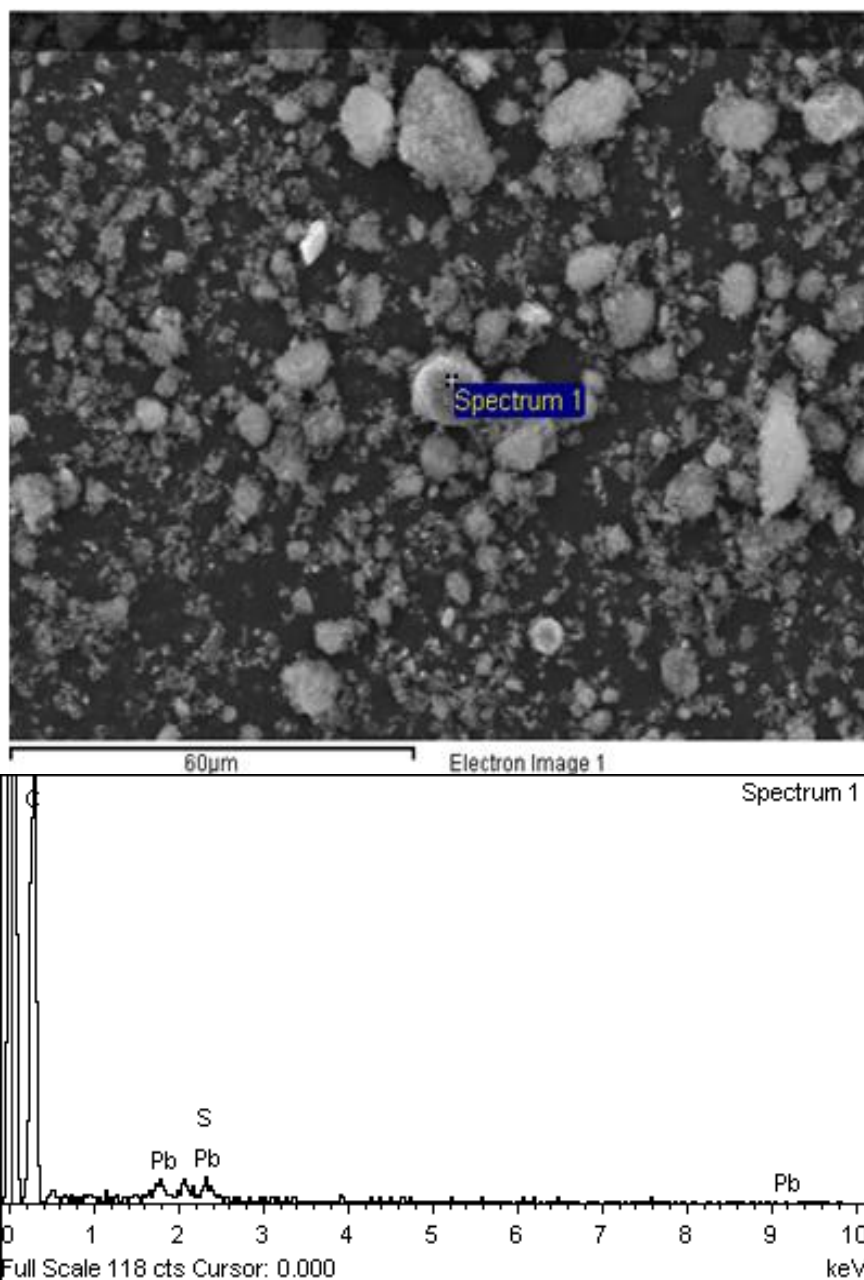
#### 8.2.4 Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία Σάρωσης (SEM) υπολείμματος 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης

Από τη παρατήρηση δείγματος του υπολείμματος εκχύλισης του 2<sup>ου</sup> σταδίου με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και την εφαρμοζόμενη σε συγκεκριμένα σημεία στοιχειακή ανάλυση, προέκυψε ότι το δείγμα αποτελείται κυρίως από αγγλεσίτη ( Εικόνα 4). Παρατηρείται, επίσης, η παρουσία σε μικρά ποσοστά φάσεων όπως γραφίτης(Εικόνα 5), αγγλεσίτης με πυριτικό στρώμα (Εικόνα 6),φρανκλινίτης(Εικόνα 7 ) και μαγνητίτης(Εικόνα ). Η παρουσία του φρανκλινίτη είναι πολύ περιορισμένη συγκριτικά με αυτή στα υπολείμματα εκχύλισης 1<sup>ου</sup> σταδίου, το οποίο είναι αναμενόμενο, Σε όλη την επιφάνεια του δείγματος παρατηρείται λεπτό στρώμα οξειδίου του πυριτίου.



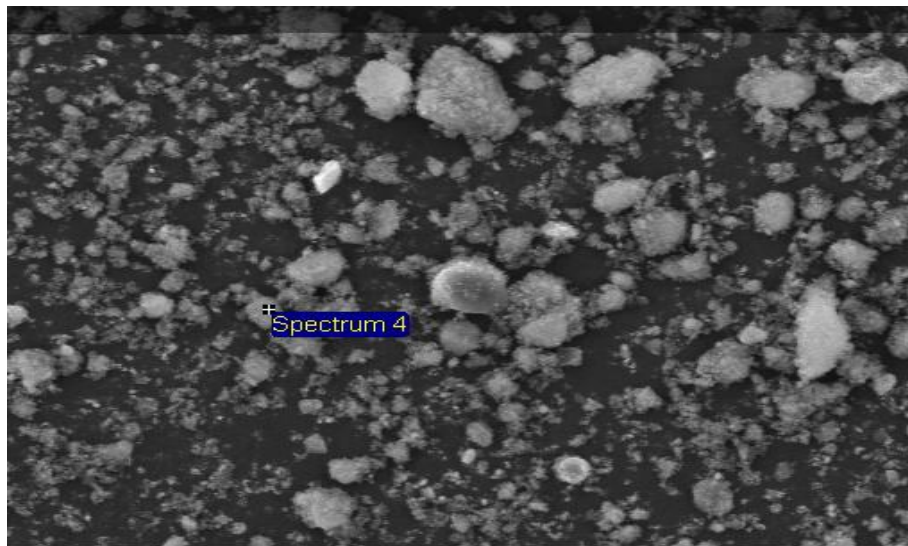
Εικόνα 12 Μικρογραφία υπολείμματος 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης - Αγγλεσίτης

Στην Εικόνα 16 παρατηρείται η φάση του αγγλεσίτη. Είναι η κύρια ορυκτολογική φάση από την οποία αποτελείται το υπόλειμμα των εκχυλίσεων.



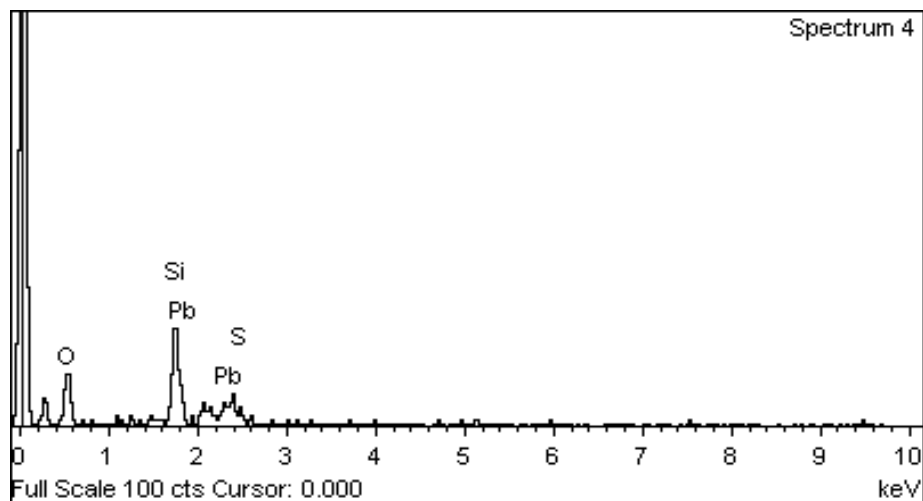
**Εικόνα 17 Μικρογραφία υπολείμματος 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης-Γραφίτης**

Στην Εικόνα 17 παρατηρείται η φάση του γραφίτη. Η παρουσία του οφείλεται στις αντιδράσεις καύσης που πραγματοποιούνται μέσα στην ηλεκτρική κάμινο τόξου και επειδή παραμένει ανεπηρέαστος καθ' όλη τη διάρκεια της εκχύλισης, παραμένει στο τελικό υπόλειμμα.



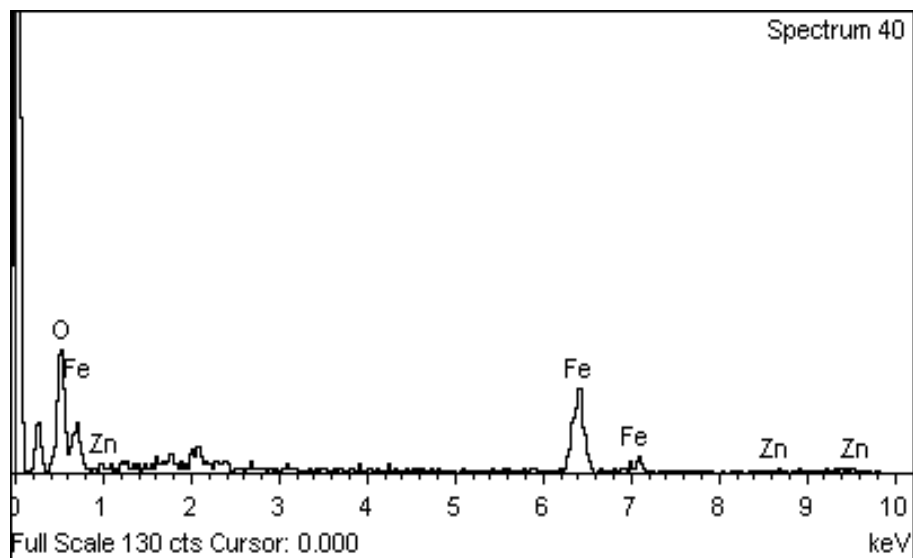
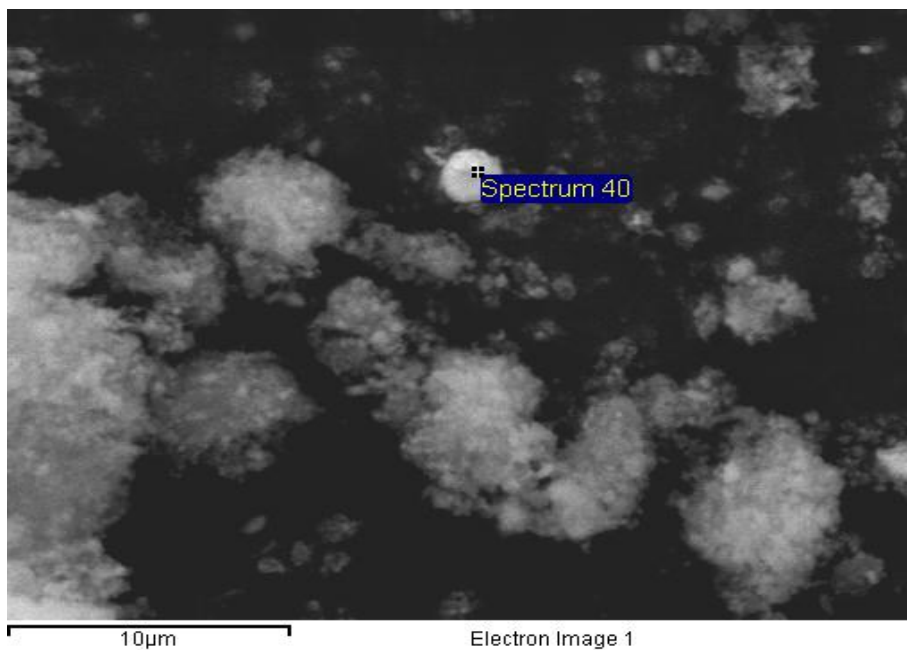
60μm

Electron Image 1



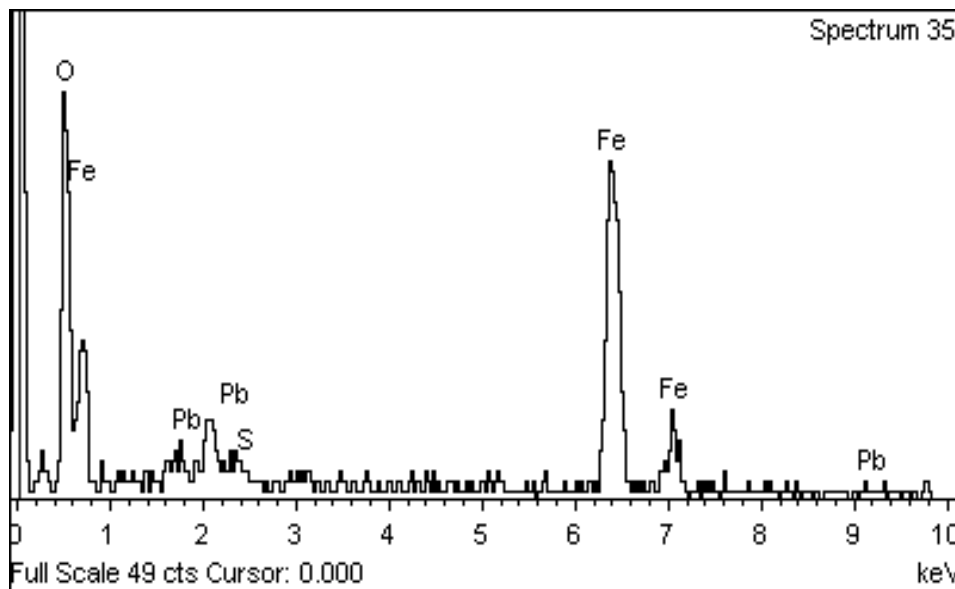
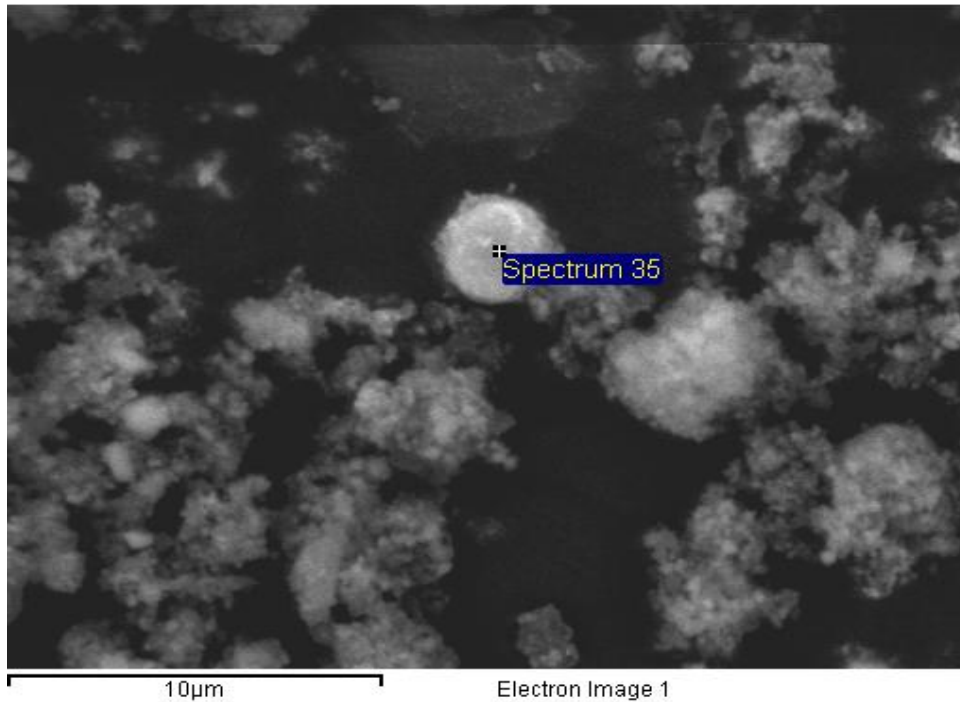
**Εικόνα 18 Μικρογραφία υπολείμματος 2<sup>ου</sup> σταδίου εκχύλισης-Αγγλεσίτης με στρώμα πυριτίου**

Στην Εικόνα 18 παρατηρείται ότι μαζί με τον αγγλεσίτη υπάρχει και διοξείδιο του πυριτίου. Το διοξείδιο του πυριτίου το οποίο υπάρχει στο υπόλειμμα καθώς δεν επηρεάζεται από τις εκχυλίσεις. Κατά τη διάρκεια της διήθησης, το πυρίτιο κατακάθεται πάνω στο ίζημα και σχηματίζεται το πυριτικό στρώμα στο τελικό υπόλειμμα.



**Εικόνα 19 Μικρογραφία υπολείμματος εκχύλισης 2<sup>ου</sup> σταδίου - Φρανκλινίτης**

Στην Εικόνα 19 παρατηρείται η ελάχιστη ποσότητα φρανκλινίτη που έχει παραμείνει στο υπόλειμμα, το οποίο φαίνεται από τη πολύ μικρή συγκέντρωση του ψευδαργύρου σύμφωνα με τη χημική ανάλυση.



**Εικόνα 20** Μικρογραφία υπολείμματος εκχύλισης 2<sup>ου</sup> σταδίου-Μαγνητίτης

Ο μαγνητίτης είναι δυσδιάλυτη ορυκτολογική φάση και δεν διαλυτοποιείται στις συνθήκες εκχύλισης στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές, όπως φάνηκε από τα μικρογραφήματα SEM των υπολειμμάτων εκχύλισης.

## 9. Μείωση βάρους του εκχυλισθέντος στερεού ανά στάδιο εκχύλισης

Στον Πίνακα 21 παρουσιάζεται η μείωση βάρους του στερεού υπολείμματος μετά από κάθε στάδιο εκχύλισης. Από τις κύριες δοκιμές (Γ3' και Γ4'), που περιλαμβάνουν δυο στάδια εκχύλισης, προκύπτει μέση μείωση βάρους του αρχικού δείγματος ίση με 93%. Η μείωση αυτή αποδίδεται στο γεγονός ότι ο ψευδάργυρος και ο σίδηρος, στοιχεία τα οποία αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της προς εκχύλιση μάζας, διαλυτοποιούνται σε πολύ υψηλά ποσοστά. Ο θειικός μόλυβδος παραμένει στο υπόλειμμα, μαζί με ένα μικρό μέρος του σιδήρου το οποίο βρίσκεται με τη μορφή του μαγνητίτη. Η τελική μάζα που προκύπτει από τη διαδικασία της εκχύλισης του φρανκλινίτη αποτελεί το 7-9 % της αρχικής μάζας.

Πίνακας 51 Συνολική μείωση βάρους τροφοδοσίας ανά στάδιο εκχύλισης

Δοκιμή	1ο στάδιο εκχύλισης			2ο στάδιο εκχύλισης			Συνολική μείωση βάρους (%)
	Βάρος τροφοδοσίας εκχύλισης (g)	Βάρος υπολείμματος εκχύλισης 1ου σταδίου (g)	Μείωση βάρους (%)	Βάρος τροφοδοσίας εκχύλισης (g)	Βάρος υπολείμματος εκχύλισης 2ου σταδίου (g)	Μείωση βάρους (%)	
Γ1	11,2	3,92	65,0				
Γ2	11,2	1,82	83,8				
Γ3	11,2	1,63	85,4				
Γ4	11,2	1,24	88,9				
Γ3'Ι	11,2	1,63	85,4	0,81	0,42	48,1	92,5
Γ3'ΙΙ	11,2	1,84	83,6	0,83	0,45	45,8	92,7
Γ4'Ι	11,2	1,46	87,0	0,81	0,46	43,2	95,9
Γ4'ΙΙ	11,2	1,58	85,9	0,83	0,48	42,2	91,0

## 11. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η προτεινόμενη τεχνική εκχύλισης θα πρέπει να εφαρμοστεί σε μικρή πιλοτική εγκατάσταση, συνεχούς λειτουργίας, έτσι ώστε να ληφθούν αξιόπιστα δεδομένα για τη σύνταξη μιας προμελέτης σκοπιμότητας, από την οποία θα κριθεί το κατά πόσον η προτεινόμενη μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς στις εγκαταστάσεις χαλυβουργίας καμίνου τόξου και μάλιστα, σε εκείνες με μικρή δυναμικότητα παραγωγής κόνεως και με μεγάλη περιεκτικότητα της κόνεως σε φρανκλινιτη.



## Βιβλιογραφία

1. Victor Andres Montenegro Gonzalez (2013). “Hydrometallurgical treatment of steel-making Electric Arc Furnace Dust “, Ph.D Thesis, National Technical University of Athens.
2. <http://www.steel.org/making-steel/how-its-made/processes/processes-info/electric-arc-furnace-steelmaking.aspx> (September 2016)
3. [http://www.minsocam.org/msa/collectors\\_corner/arc/franklinvi.htm](http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/franklinvi.htm) (September 2016)
4. <http://www.dakotamatrix.com/products/3222/franklinite> (September 2016)
5. Natalie Leclerc, Eric Meux, Jean-Marie Lecuire (2003) “Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites”
6. M.Loan, O.M.G. Newman,R.M.G Cooper, J.B. Farrow,G.M Parkinson 2005
7. Sarka Langova, Jana Riplova, Silvie Vallova (2007) “Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution”
8. <http://www.pythongroup.ca/mining-news/uses-of-zinc> (September 2016)
9. [http://baofull001.en.ec21.com/ZNCO3\\_Zinc\\_Carbonate--3401254\\_3403958.html](http://baofull001.en.ec21.com/ZNCO3_Zinc_Carbonate--3401254_3403958.html) (September 2016)
10. <http://blog.uwgb.edu/chem212/category/uncategorized> (September 2016)
11. <http://www.houzz.com/photos/3877227/Jamie-Young-Chalice-Brass-Bowl-traditional-sereware> (September 2016)
12. Larry M. Southwick (2010) “ Still no simple solution to processing EAF dust “
13. [https://www.researchgate.net/figure/259251834\\_fig1\\_Fig-1-Waelz-process-of-Befesa-Zinc-Aser-Asua-Erandio-Basque-Country-Spain](https://www.researchgate.net/figure/259251834_fig1_Fig-1-Waelz-process-of-Befesa-Zinc-Aser-Asua-Erandio-Basque-Country-Spain) (September 2016)
14. <http://www.outotec.com/en/About-us/Our-technologies/Smelting/Ausmelt-smelting-and-converting> (September 2016)
15. [https://www.steel.org/making-steel/research-and-development/r-and-d/low-coal-rate-and-high-productivity-rhf-ironmaking-\(9810\).aspx](https://www.steel.org/making-steel/research-and-development/r-and-d/low-coal-rate-and-high-productivity-rhf-ironmaking-(9810).aspx) (September 2016)
16. <https://www.yumpu.com/en/document/view/8268233/zero-waste-zero-cost-concept-for-integrated-steel-sternasiacom/11> (September 2016)
17. [www.sec.gov/Archives/edgar/data/1385544/000138554415000005/zinc-2014123110k.htm](http://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1385544/000138554415000005/zinc-2014123110k.htm) (September 2016)
18. Zhao Youcai, Robert Stanforth (2000) “Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium “

19. Fransisco Carranza, Rafael Romero, Alfonso Mazuelos, Nieves Iglesias (2015)  
“ Recovery of Zn from acid mine water and electric arc furnace dust in an integrated process “
20. F.Kukurugya, T.Vindt, T.Havlik (2006) “Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust”