

## Výzkumný záměr 2:

# Výzkum ostatních tuhých odpadů, materiálů a vedlejších produktů hutních a souvisejících provozů

### Typy metalurgických odpadů

- Vysokopecní kal (VPK)
- Ocelářenský kal (OCK)
- Směsný kal (OCK+VPK)
- Konvertorové kaly
- Odprašky z elektrostatických a látkových filtrů



## Současné směry výzkumu

- Odzinkování metalurgických odpadů.
  - Odstraňování zinku hydrometalurgicky – kyselým loužením
  - Odstraňování zinku pyrometalurgicky – rotační pec.
- Využití kyselého výluhu.
  - příprava nanokompozitů ZnO-GO a ZnO-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>
- Elektrochemická charakterizace rezidua po kyselém loužení.
- Sorpční testy.
  - Sorpce fosfátů na původních a loužených metalurgických odpadech.
  - Sorpce léčiv na loužených metalurgických odpadech.
  - Sorpce vybraných kationtů těžkých kovů.
- Odstraňování alkálií ze vzorků metalurgických odprašků.

# Hydrometalurgické odstraňování Zn

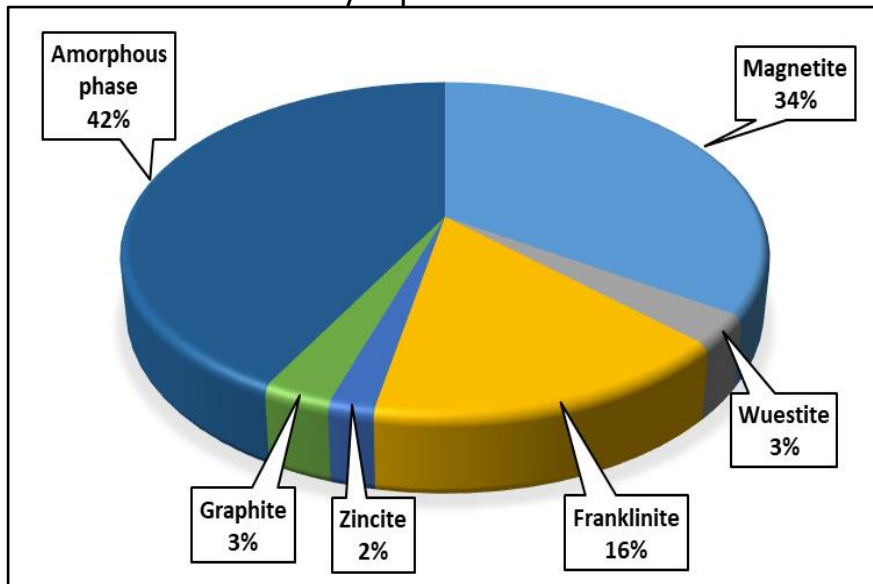
## Vzorek:

- Ocelářenský kal
- Zrnitost < 0,1 mm
- 0,01 M CH<sub>3</sub>COOH

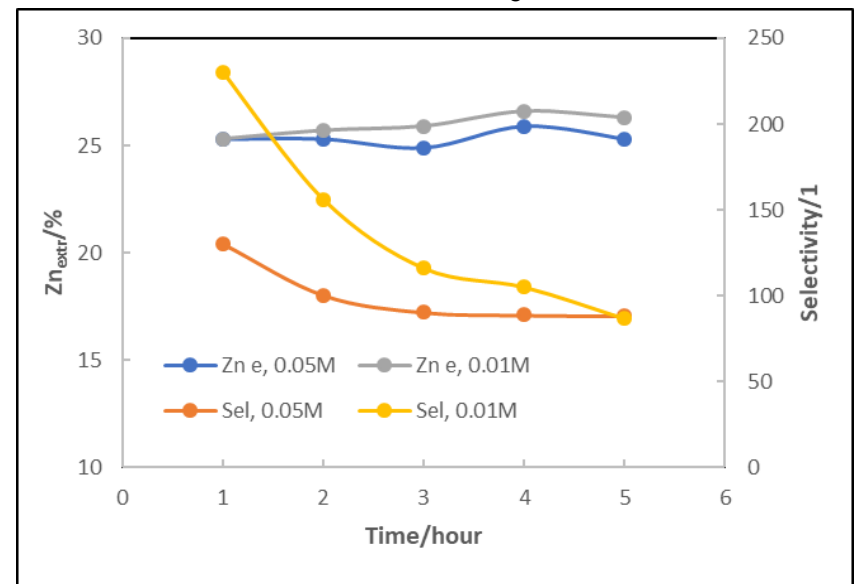
**Tabulka 1** Prvková analýza kovů v původním a louženém OC-kalu

Zn (wt%)	Fe (wt%)	Pb (wt%)	Cd (wt%)	Ca (wt%)	Mn (wt%)	Cr (wt%)	Mg (wt%)
10,75	49,0	0,64	0,02	1,70	0,95	0,15	0,89
8,0	59,0	0,63	0,01	0,19	0,92	0,08	0,01

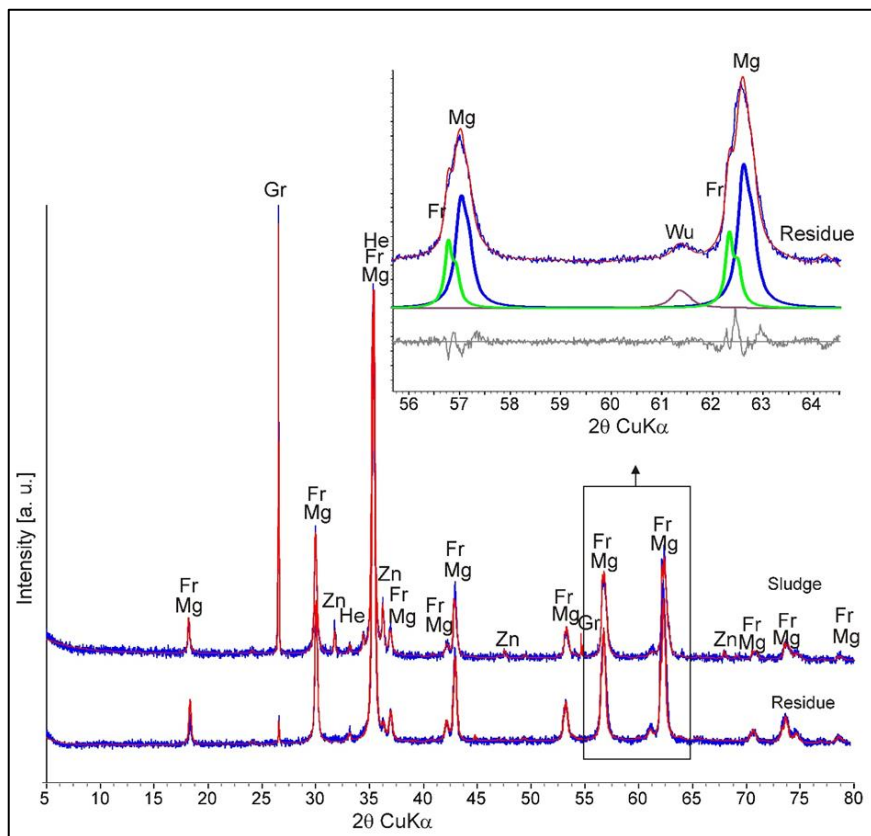
**Obr. 1** Fázová analýza původního OC-kalu



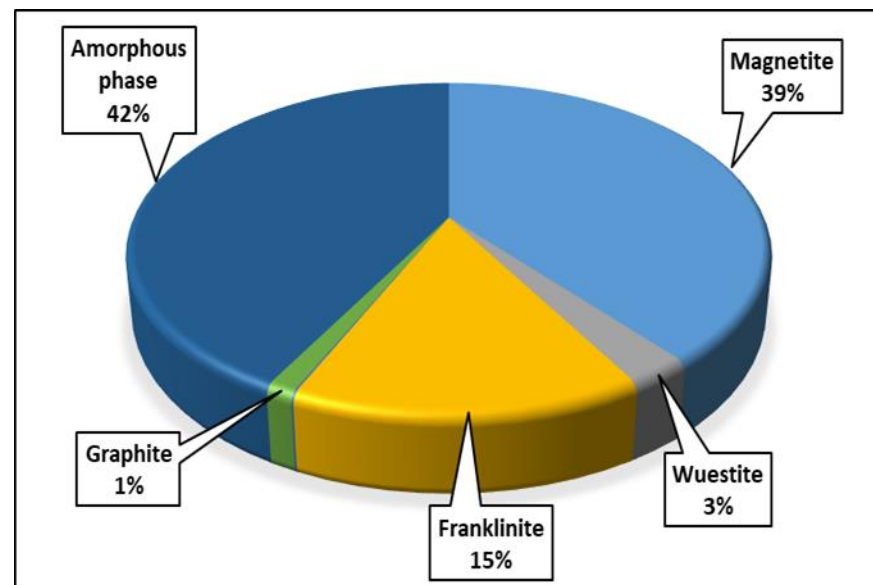
**Obr. 2** Časová závislost extrakce Zn z OC-kalu a selektivity pro 0,05 a 0,01M CH<sub>3</sub>COOH



**Obr. 3** RTG záznamy původního kalu a pevného rezidua po loužení v 0,01 M CH<sub>3</sub>COOH.



**Obr. 4** Fázová analýza louženého OC-kalu



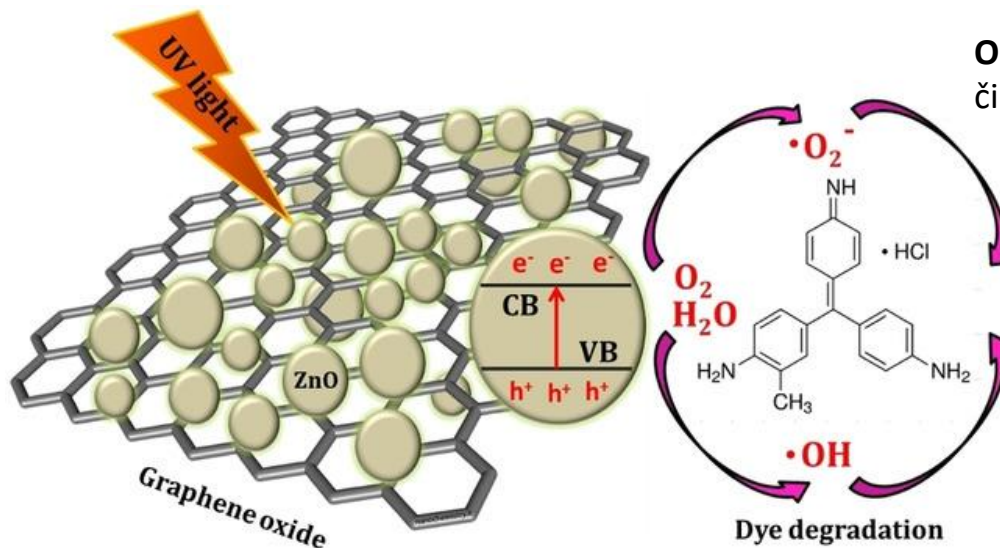
### Závěry:

- Zn vázán ve dvou formách, jako oxid a ferit zinečnatý.
- Louží se **pouze** oxidická forma Zn.
- S rostoucím časem loužení **klesá selektivita** loužení Zn.

# Příprava kompozitních materiálů na bázi ZnO-GO a ZnO-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## Mechanismus fotokatalytického účinku kompozitů:

- Excitace elektronů v polovodivém ZnO a tvorba dvojic elektron - díra ( $e^-$ ,  $h^+$ ).
- Separace elektronů a děr (zabránění opětovné rekombinace).
- Elektrony odvedené GO nebo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se podílí ve vodném prostředí na vzniku peroxidických radikálů, díry na vzniku hydroxylových radikálů.
- Oba radikály napadají molekuly odbourávaného barviva.



Obr. 5 Mechanismus fotokatalytické činnosti kompozitu

## Příprava výluhu ocelářenského kalu:

- 100 g vysušeného ocelářenského kalu o velikosti částic  $<0,1 \text{ mm}$  louženo v 200 ml kyseliny octové ( $c = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ ) při teplotě  $24^\circ\text{C}$  po dobu 24 h za stálého třepání (180 rpm).

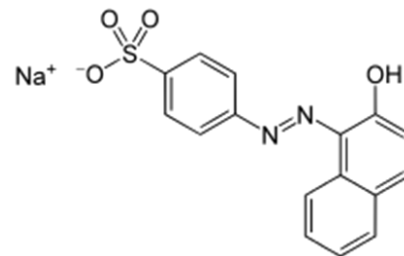
Tabulka 2 Složení výluhu po ocelářenském kalu [ $\text{mg/dm}^3$ ]

Zn	Fe	Pb	Cd	Mn	Cr	Mg	Ca
19 780	478	876	62,8	180	10,5	227	513

Jedná se vždy o octany uvedených kovů

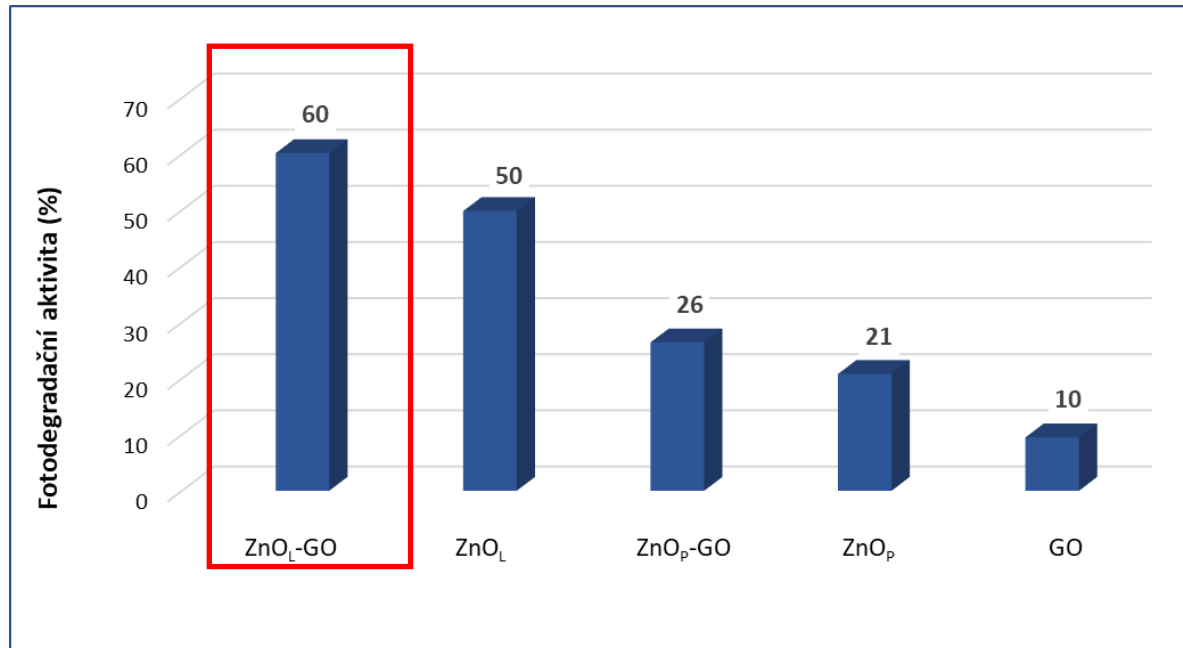
## Fotokatalytická účinnost:

- Je vyjádřena úbytkem koncentrace azobarviva **Acid Orange 7** v modelovém vodném roztoku.



## Kompozit ZnO-GO

Obr. 6 Srovnání fotodegradační aktivity připravených materiálů

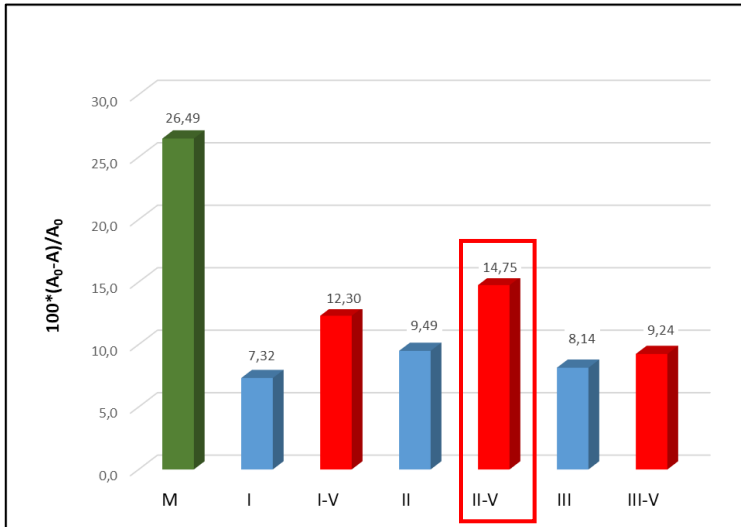


### Závěry:

- Kompozit ZnO<sub>L</sub>-GO z octanového výluhu z OC-kalu vykazoal nejvyšší fotokatalytickou aktivitu.
- Dochází k synergii mezi složkami kompozitu (složky GO i ZnO vykazují nižší fotoaktivitu) .
- Vyšší fotokatalytickou účinnost vzorku ZnO<sub>L</sub> proti ZnO<sub>p</sub> lze vysvětlit fotoaktivitou některého z dalších oxidů kovů (Fe, Mn...) přítomných ve výluhu.



**Ob. 7** Srovnání fotokatalytické účinnosti  
připravených materiálů



## Závěry:

- Připravené kompozity ZnO-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> vykazují **nižší** fotokatalytickou aktivitu než čistý g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.
- Možná **příčina** - tvorba **kyanamidu zinečnatého ZnCN<sub>2</sub>** detekovaného RTG analýzou vzorku II-V.
- Potvrzuje se **pozitivní** vliv **příměsí** dalších oxidů kovů na fotoaktivitu kompozitu.
- Nejlepší fotoaktivitu vykazoval kompozit s 10% ZnO<sub>L</sub> (vzorek **II-V**).

## Kompozit ZnO-gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

### Vzorky:

**M** – čistý g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (z melaminu);

**I** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/5% ZnO;

**II** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/10% ZnO;

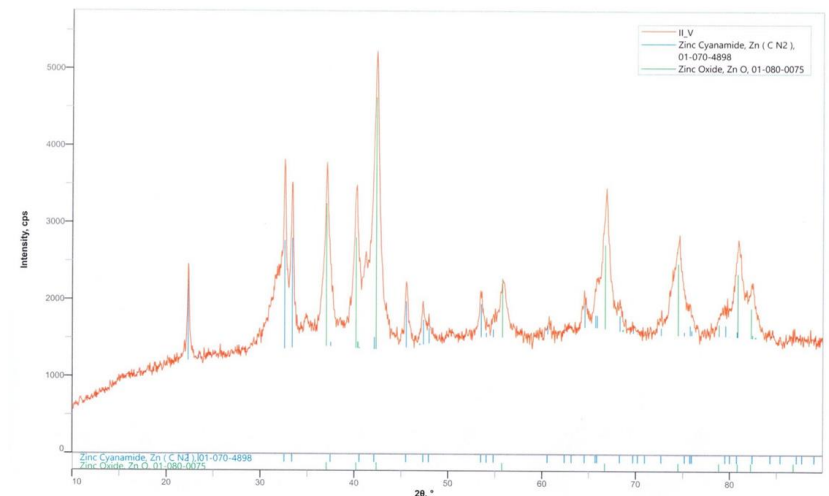
**III** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/15% ZnO;

**I-V** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/5% ZnO<sub>L</sub> (z výluhu);

**II-V** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/10% ZnO<sub>L</sub> (z výluhu);

**III-V** – g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/15% ZnO<sub>L</sub> (z výluhu)

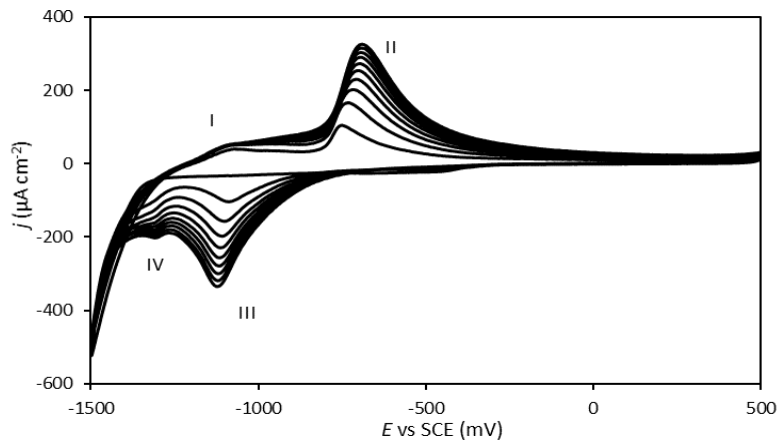
**Ob. 8** RTG záznam vzorku II-V





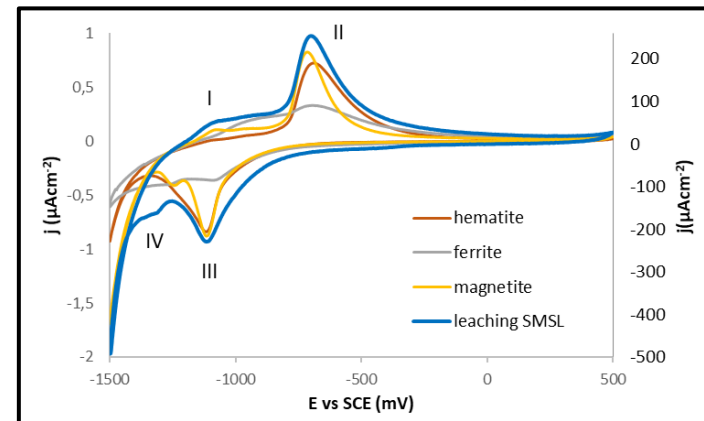
# Elektrochemická charakterizace rezidua

Obr. 9 CV louženého kalu, 1 M NaOH, rychlost skenu 10 mV/s

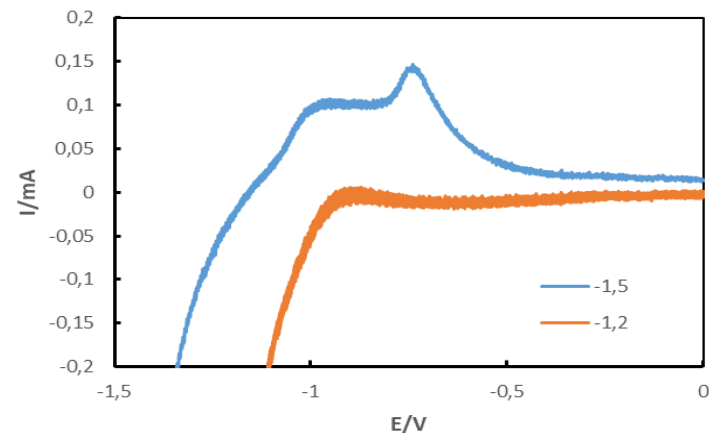


- I** (E = -1100mV):  $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$   
 $\text{Fe}^0 \rightarrow \text{FeO}$
- II** (E = -710mV):  $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{FeOOH}$   
 $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$
- III** (E = -1100mV)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe(OH)}_2$   
 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{HFeO}_2^-$
- IV** (E = -1310mV)  $\text{Fe(OH)}_2 \rightarrow \text{Fe}^0$

Obr. 10 Srovnání CV rezidua a čistých složek



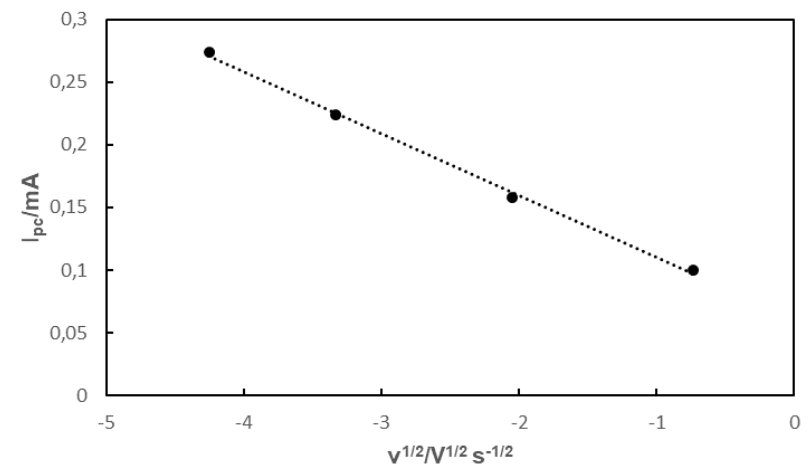
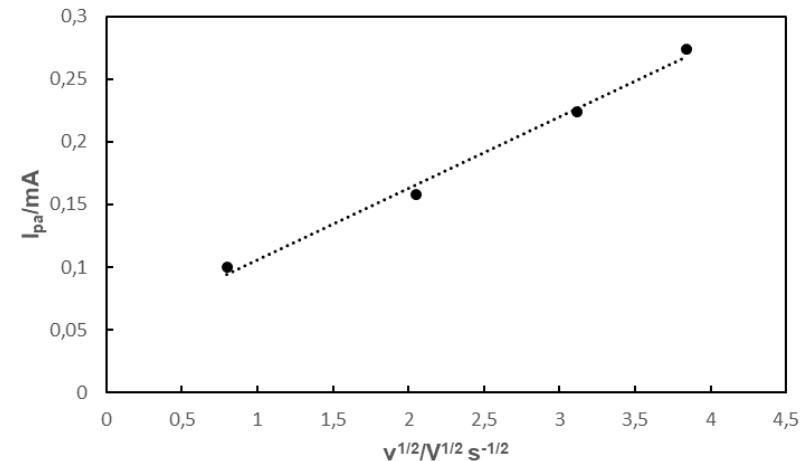
Obr. 11 Vliv vodíku na anodickou větev, Zn-ferrit



## Závěry:

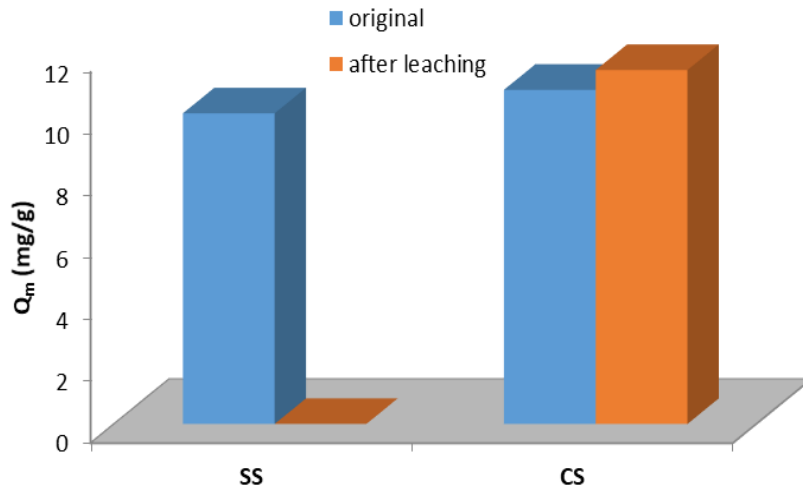
- Výsledky elektrochemických experimentů jsou **podobné** pro všechny testované materiály.
- Uplatňuje se vliv vodíku v prvních fázích cyklování.
- Závislost maxima anodického a katodického proudu na druhé odmocnině rychlosti skenování je **lineární** – typické pro **reverzibilní** proces.
- S rostoucím počtem cyklů se zvyšuje proudová odezva - zvětšuje se plocha pracovní elektrody.
- Poměr anodického a katodického píku se blíží jedné, což ukazuje na **kvazireverzibilní** proces.
- Po mnohonásobném opakování cyklů se systém dostává do **rovnovážného stavu**.

**Obr. 12** Závislosti anodického a katodického maxima na druhé odmocnině rychlosti skenu



Obr.14 Srovnání IČ spekter obou kalů před a po sorpci fosfátů.

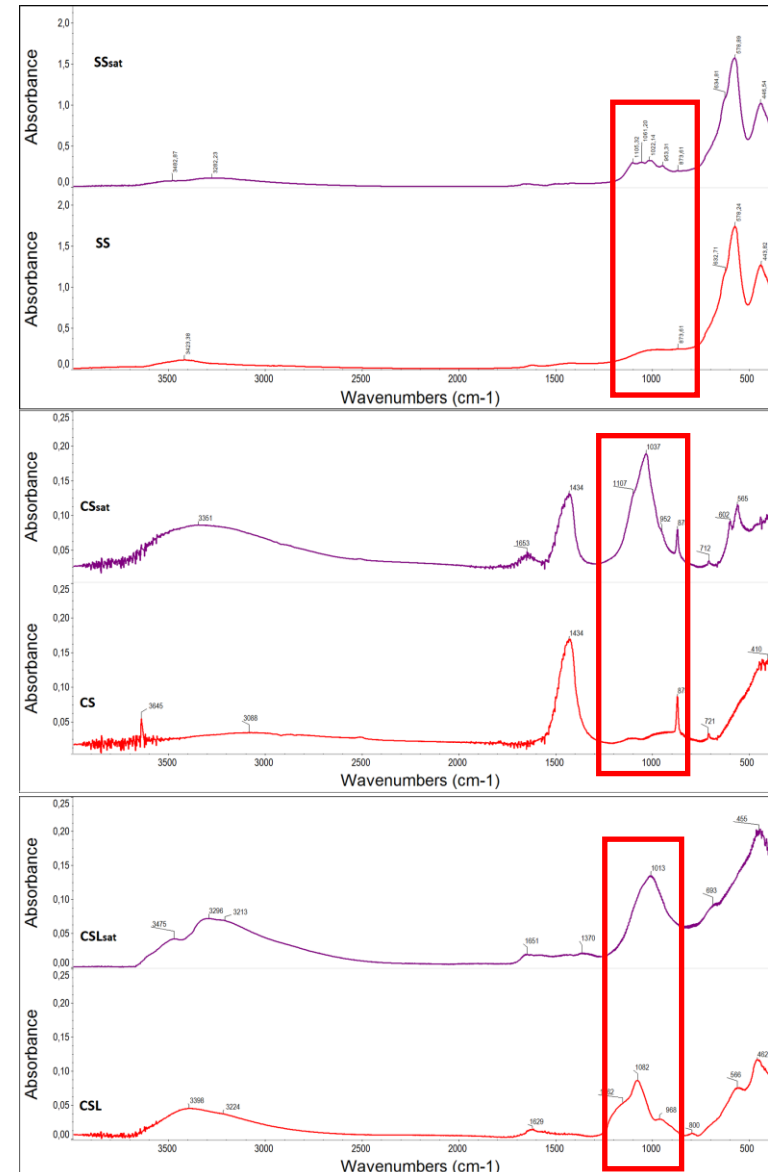
## Sorpční testy s fosfáty



Obr. 13 Srovnání sorpčních kapacit kalů před a po kyselém loužení. (SS-OC kal, CS-KV kal, CSL-loužený KV kal)

### Závěry:

- Zjištěny podobné sorpční kapacity, ale rozdílné mechanismy zachytu fosfátů.
- OC-kal: tvorba povrchových komplexů se zinkitem.
- KV-kal: tvorba  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a vznik mono- a bi-molekulárních Fe-komplexů.



# Sorpce antibiotik na metalurgických odpadech

## Použité sorbenty:

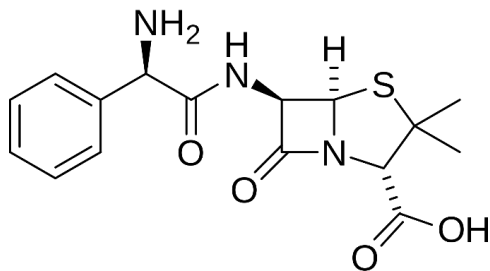
- ESP-L – loužené odprašky z elektrofiltrů
- VPK-L – loužený vysokopecní kal

## Podmínky:

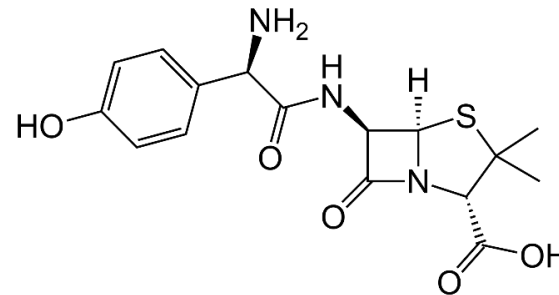
- Počáteční koncentrace roztoku  $C_0 = 10 \text{ mg/L}$
- Objem roztoku  $V = 20 \text{ ml}$
- Doba sorpce 24 hod

**Tabulka 3** Charakteristiky vybraných antibiotik

	M (g/mol)	rozpustnost (g/l)
ampicilin (AMP)	349,41	10
amoxicilin (AMX)	365,40	2-3



**Obr. 15** Strukturní vzorec AMP

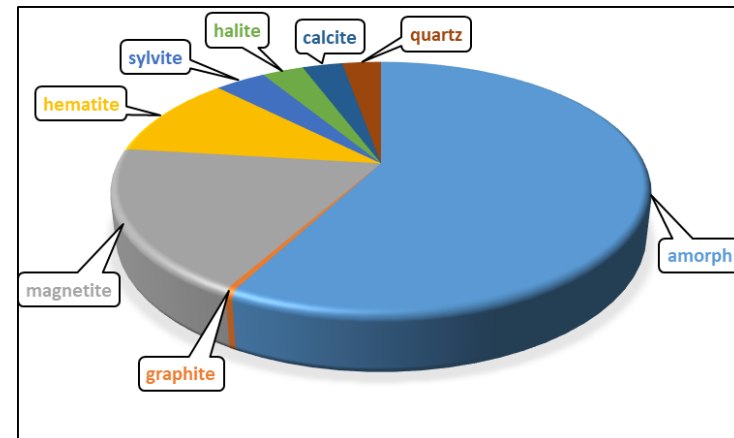


**Obr. 16** Strukturní vzorec AMX

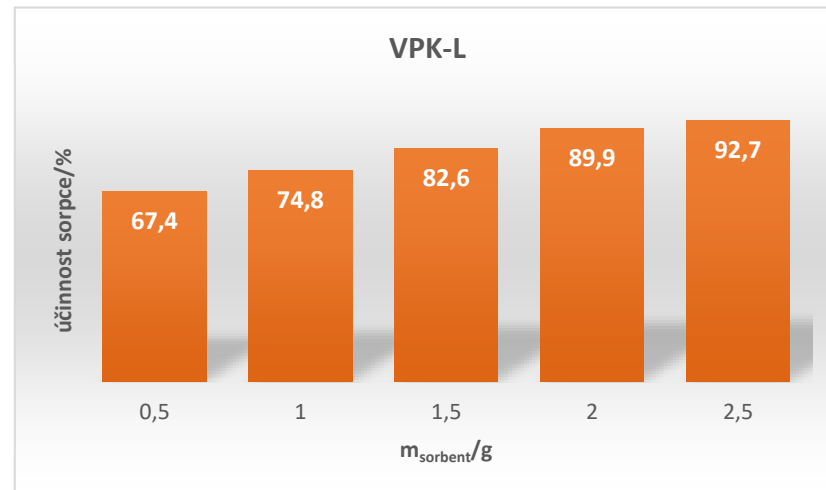
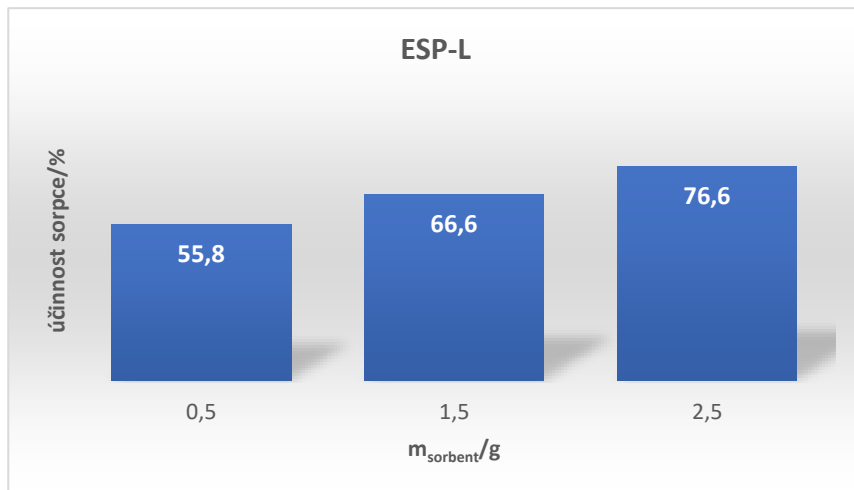
**Tabulka 4** Prvková analýza vzorků ESP a VPK

wt.%	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K	Na	C
ESP	55,5	5,3	5,7	1,5	2,0	1,9	1,1	2,5
VPK	49,3	7,9	6,8	2,8	1,7	0,1	-	7,7

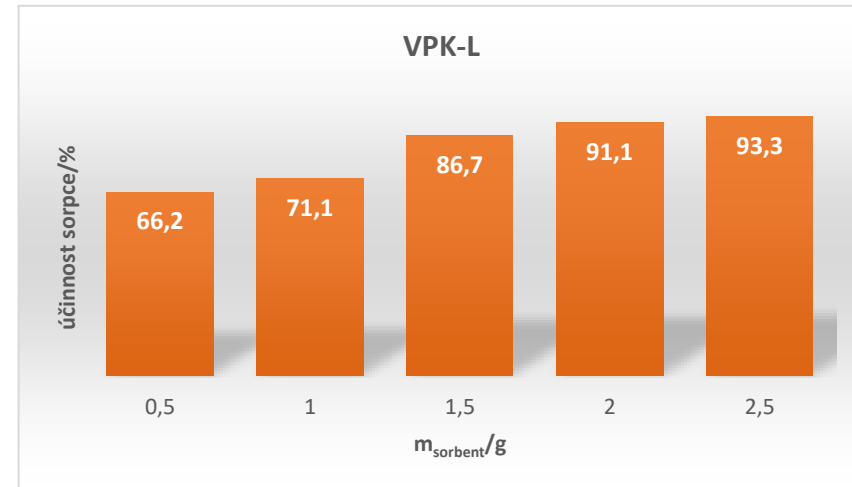
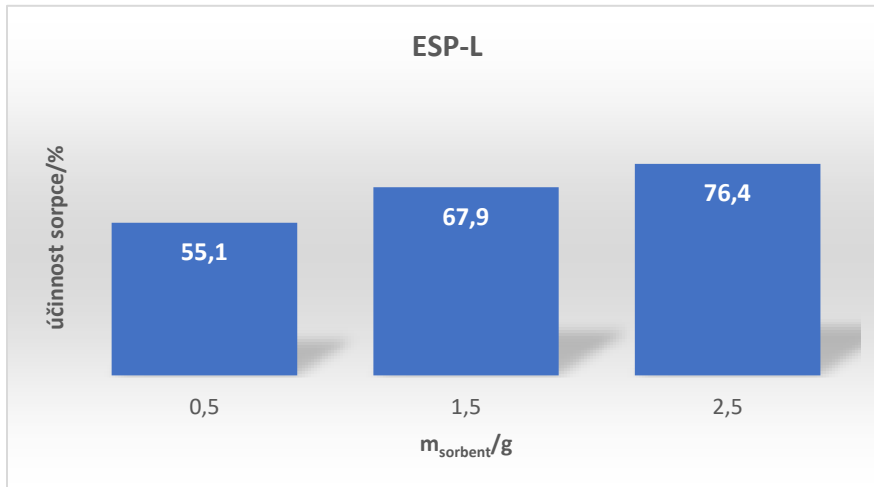
**Obr. 17** Fázová analýza odprašku ESP



**Obr. 18** Účinnost sorpce ampicilinu (AMP) na odpadech



**Obr. 19** Účinnost sorpce amoxicilinu (AMX) na odpadech

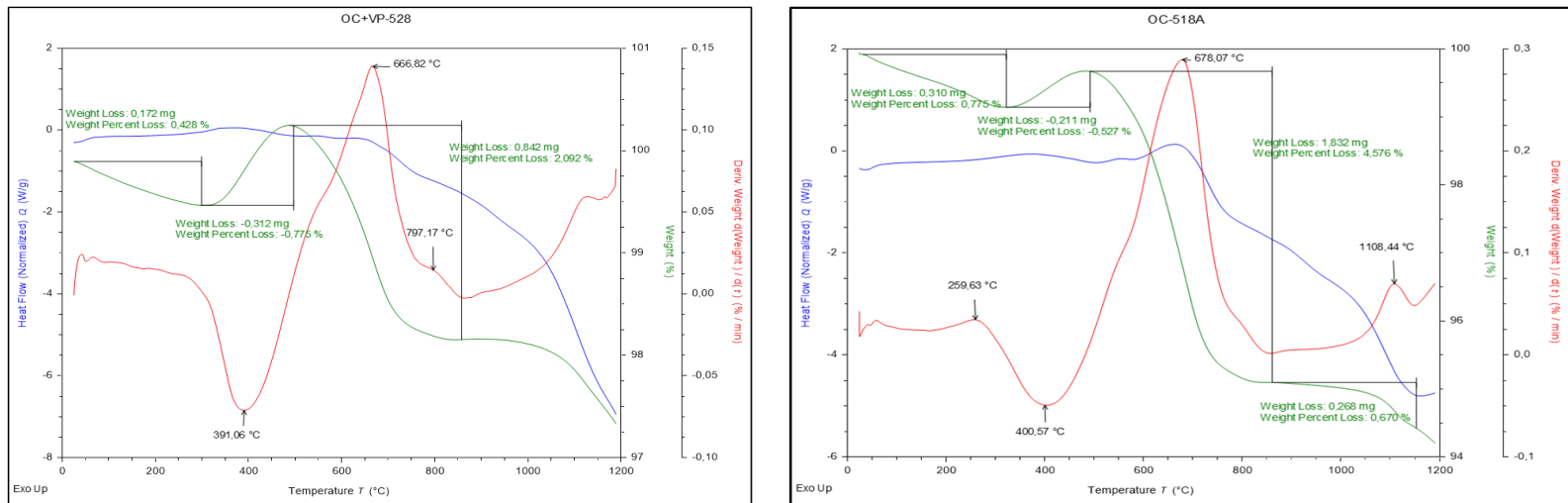


## Závěry:

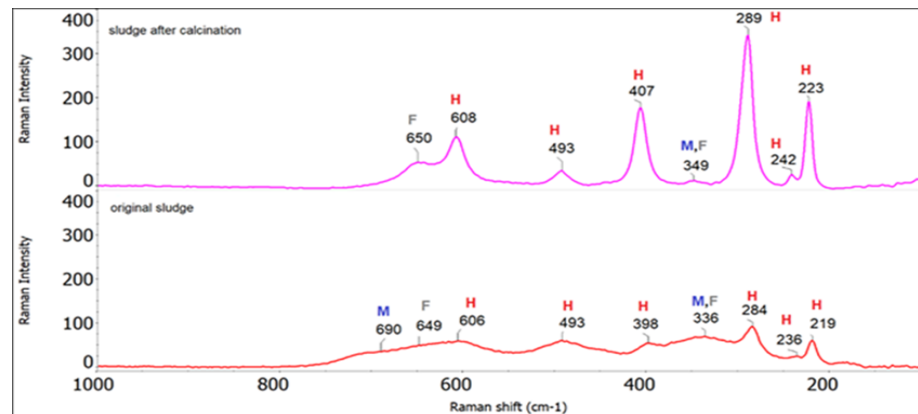
- Lepší sorpční schopnosti vykazuje VPK-L než ESP-L
- Účinnost sorpce AMP: ESP-L (56-77%) a VPK-L (67-93%)
- Účinnost sorpce AMX: ESP-L (55-76%) a VPK-L (66-93%)
- Maximální sorpční kapacita pro AMP:  $q_e = 0,27 \text{ mg g}^{-1}$  (VPK-L)
- Maximální sorpční kapacita pro AMX:  $q_e = 0,26 \text{ mg g}^{-1}$  (VPK-L)
- Pravděpodobně rozdílné sorpční mechanismy: sorpci AMP a AMX na ESP-L vyhovuje Freundlichova izoterma, sorpci na VPK-L Langmuirova izoterma.

# Pyrometalurgické odstraňování Zn ze směsného kalu

**Obr. 20** Termická analýza vzorků směsného OC(70%)+VP(30%) kalu a původního OC-kalu



**Obr. 21** Ramanská spektra původního a kalcinovaného (1000°C) OC-kalu

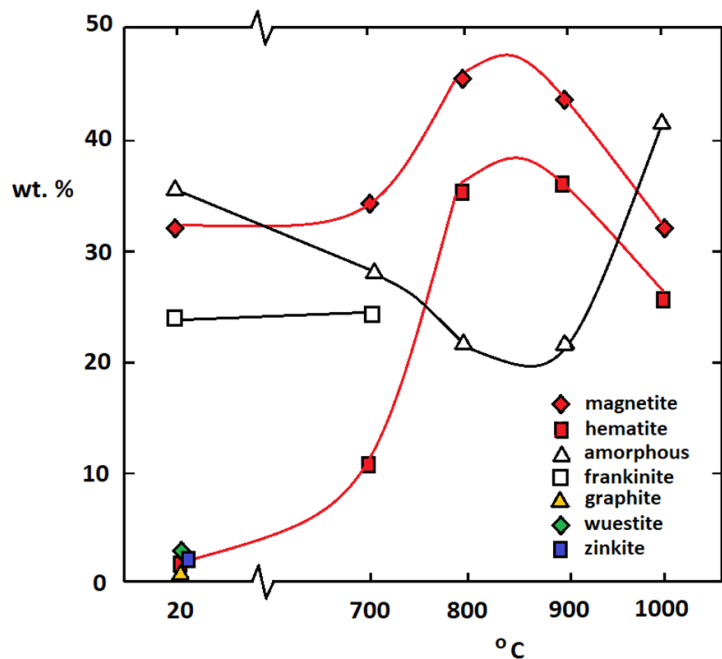


## Závěry:

- 350 – 500°C oxidace Fe<sup>II</sup> na Fe<sup>III</sup>
- 500 – 800°C oxidace C na CO<sub>2</sub>
- Obsah C v kalech cca 4 %



**Obr. 22** Srovnání RTG-analýz OC-kalu kalcinovaného při různých teplotách



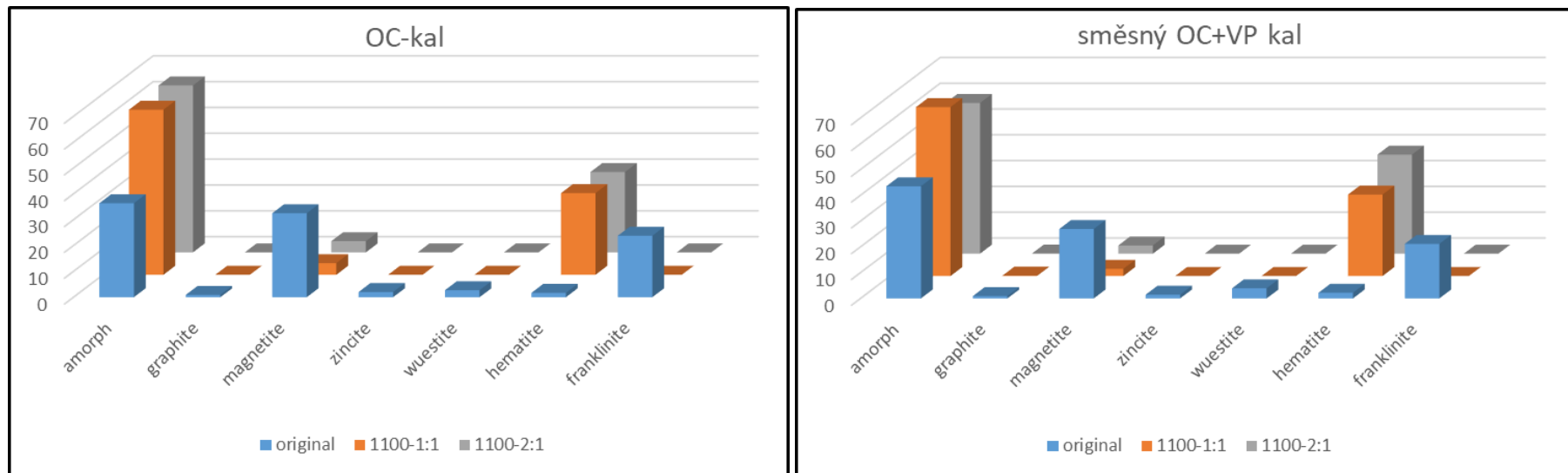
**Tabulka 5** Prvková analýza OC kalu po kalcinaci při různých teplotách

	OC-kal 700	OC-kal 800	OC-kal 900	OC-kal 1000
CaO	1,79	1,79	1,72	1,76
SiO <sub>2</sub>	2,16	2,19	2,19	2,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,39	0,37	0,38	0,32
MgO	0,88	0,87	1,09	1,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,32	74,42	74,81	75,01
K <sub>2</sub> O	0,18	0,18	0,15	0,13
MnO	1,33	1,38	1,35	1,35
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,21	0,21	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,22	0,22	0,23
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02
ZnO	13,72	13,73	13,85	13,82
CuO	0,088	0,090	0,090	0,086
PbO	0,591	0,549	0,509	0,512

## Závěry:

- Při kalcinaci do 1000°C dochází pouze k fázovým změnám.
- Narůstá podíl hematitu, nelze rozlišit fáze franklinitu a magnetitu.
- Celkový obsah Zn zůstává **nezměněn**.

**Obr. 23** Srovnání fázových analýz vzorků OC-kalu a směsného kalu kalcinovaných při teplotě 1100°C s poměry kal:grafit = 1:1 a 2:1



### Závěry:

- Pozorován výrazný **nárůst** podílu **amorfní fáze**.
- Proběhla oxidace magnetitu na hematit.
- **Nebyly** identifikovány fáze **zinkitu** a **franklinitu**.
- Předběžné výsledky naznačují u vzorků s poměrem kal:grafit = 1:1 **pokles** obsahu **Zn** pod 1%.

## Odstraňování alkálií ze vzorků odprašků

**Tabulka 6** Obsah sledovaných prvků v původním a louženém odprašku ESP

Prvek	Původní vzorek	L/S = 20 (1x)	L/S = 3 (3x)	L/S = 3 (6x)
Cl	16,60	1,21	0,27	0,12
Na	3,89	0,07	0,05	0,04
K	6,07	0,08	0,07	0,07
MgO	0,81	1,24	1,08	0,94
Fe	33,19	52,45	48,09	50,82
CaO	3,95	4,37	4,38	4,09

### Podmínky:

- louženo v demi vodě,
- laboratorní teplota
- doba loužení: 1h

### Závěry: u odprašků ESP odstraněno

- **Cl:** 92,71% - 98,37% - 99,28%
- **Na:** 98,20% - 98,71% - 98,97%
- **K:** 98,68% - 98,85% - 98,85%

Děkuji za pozornost