

VŠB TECHNICKÁ  
UNIVERZITA  
OSTRAVA



# Kyselé loužení metalurgických odprašků a využití strusek jako sorbentů těžkých kovů

Šárka Langová



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



# Loužení a selektivita

Zinkit – lehce rozpustný  $ZnO$  – **dominantní toxikant ve vodných výluzích - Zn**

Franklinit – obtížně rozpustný  $ZnFe_2O_4 \Rightarrow$  **mobilita zinku v pevných vzorcích nízká**

30-60% Fe, 1-2% Pb, 5-20% Zn, 0,01-0,05% Cd aj. **olovo se vyluhuje poměrně snadno, je dominantním potenciálním toxikantem**

**Alkalické selektivní loužení zinku za atmosférického tlaku** –  $NaOH$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2CO_3$  – rozpustí se  $ZnO$ , ferrit zinečnatý zůstává v pevném reziduu

**Kyselé selektivní loužení zinku za atmosférického tlaku** – zředěné kyseliny -  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$ , citronová, mravenčí....

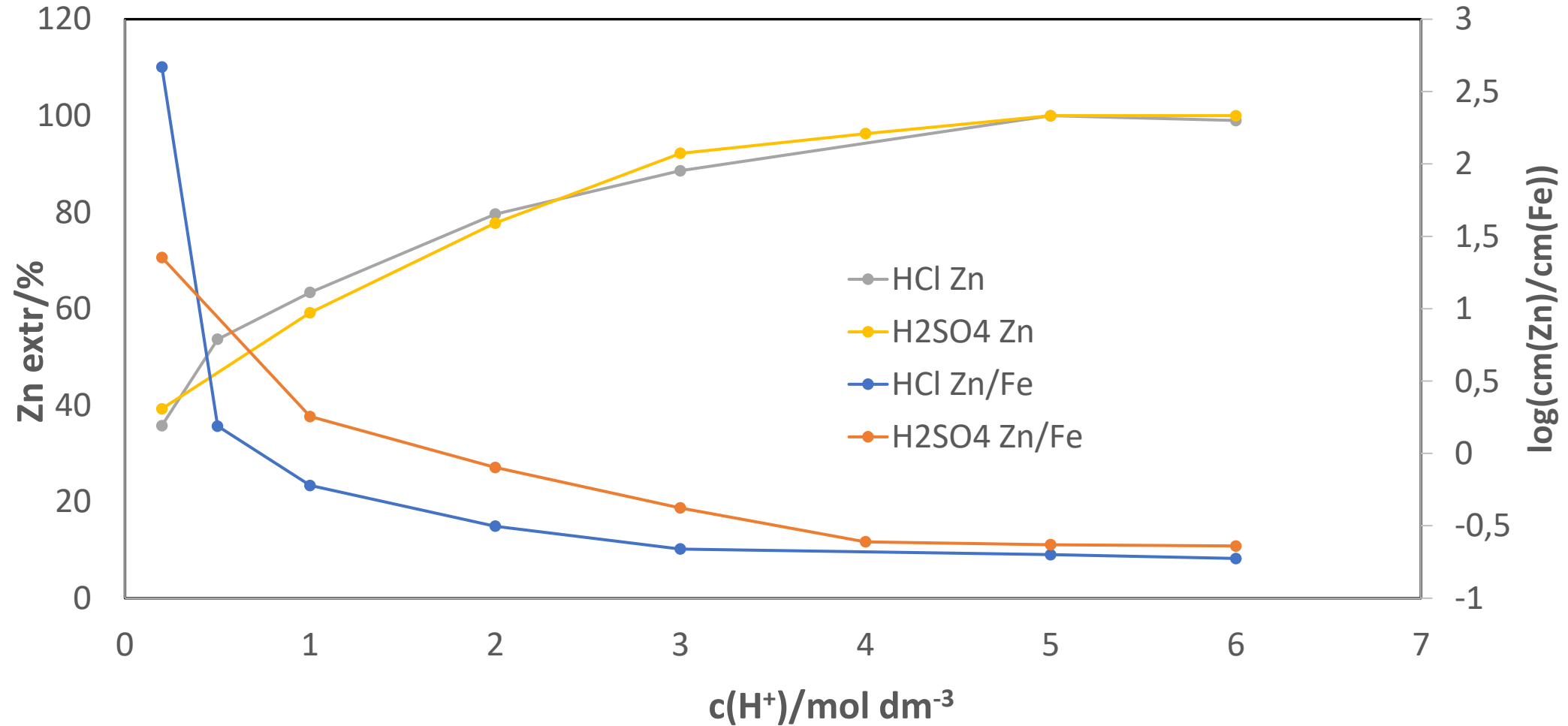
**Loužení v koncentrovaných kyselinách za atmosférického tlaku** – rozloží se i wuestit, magnetit, franklinit. S rostoucí koncentrací kyseliny, s rostoucí teplotou a časem klesá selektivita. Před elektrolýzou Zn je nutno odstranit Fe např. hematitovým, goethitovým nebo jarozitovým srážením

# Loužení a selektivita

**Kyselé selektivní loužení zinku za zvýšeného tlaku – HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zředěné, 260°C – téměř čistý hematit se stopami zinku, roztok Zn(II)**

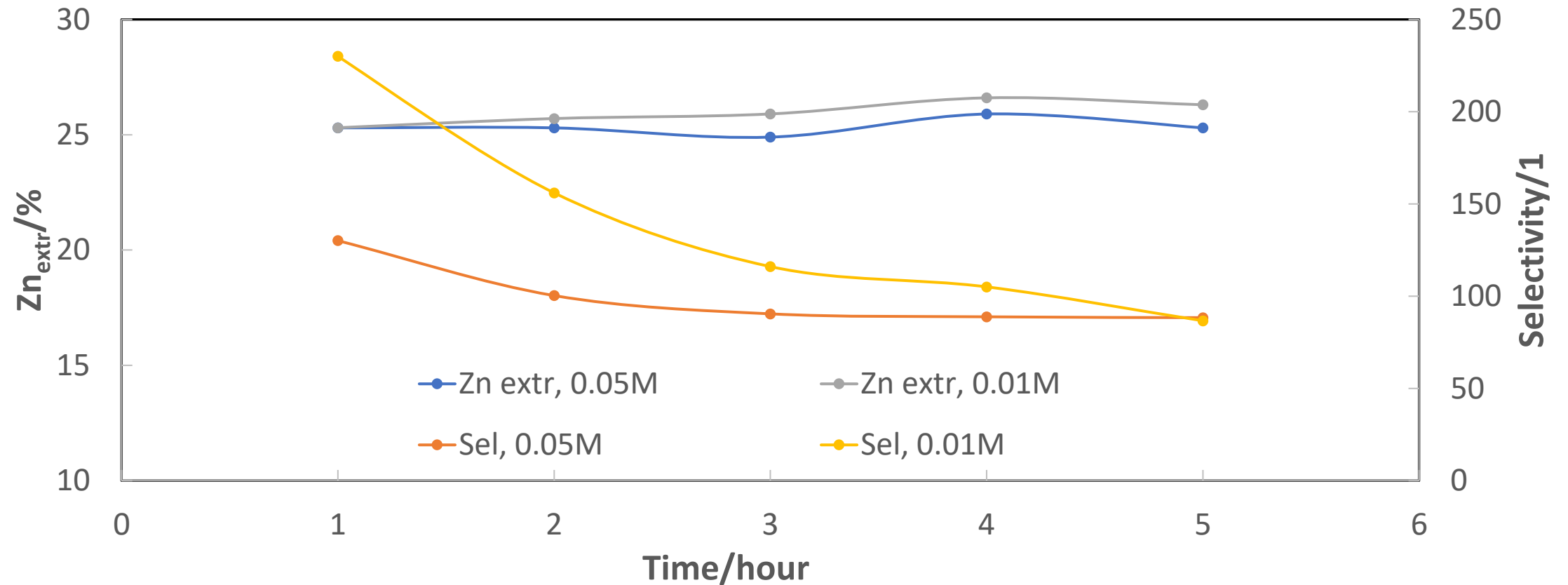
**Nevýhoda selektivního kyselého loužení – nízká koncentrace Zn pro elektrolýzu, nutno zahustit. Roztoky síranů – pro elektrolýzu výhodnější než chloridy**

# Loužení EOP v kyselinách – 80°C, 6h, 1g 50 ml



# Loužení ocelářenského kalu v kyselině octové, 20°C

## 10 ml 0,05M, 50 ml 0,01M; 0,1 g



# Sorpce těžkých kovů na bazické konvertorové strusce

## Chemické složení (wt. %)

Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Cr	Pb	Cd
21.8	4.1	28.3	4.4	1.4	6.7	0.10	0.28	0.028	0.0014

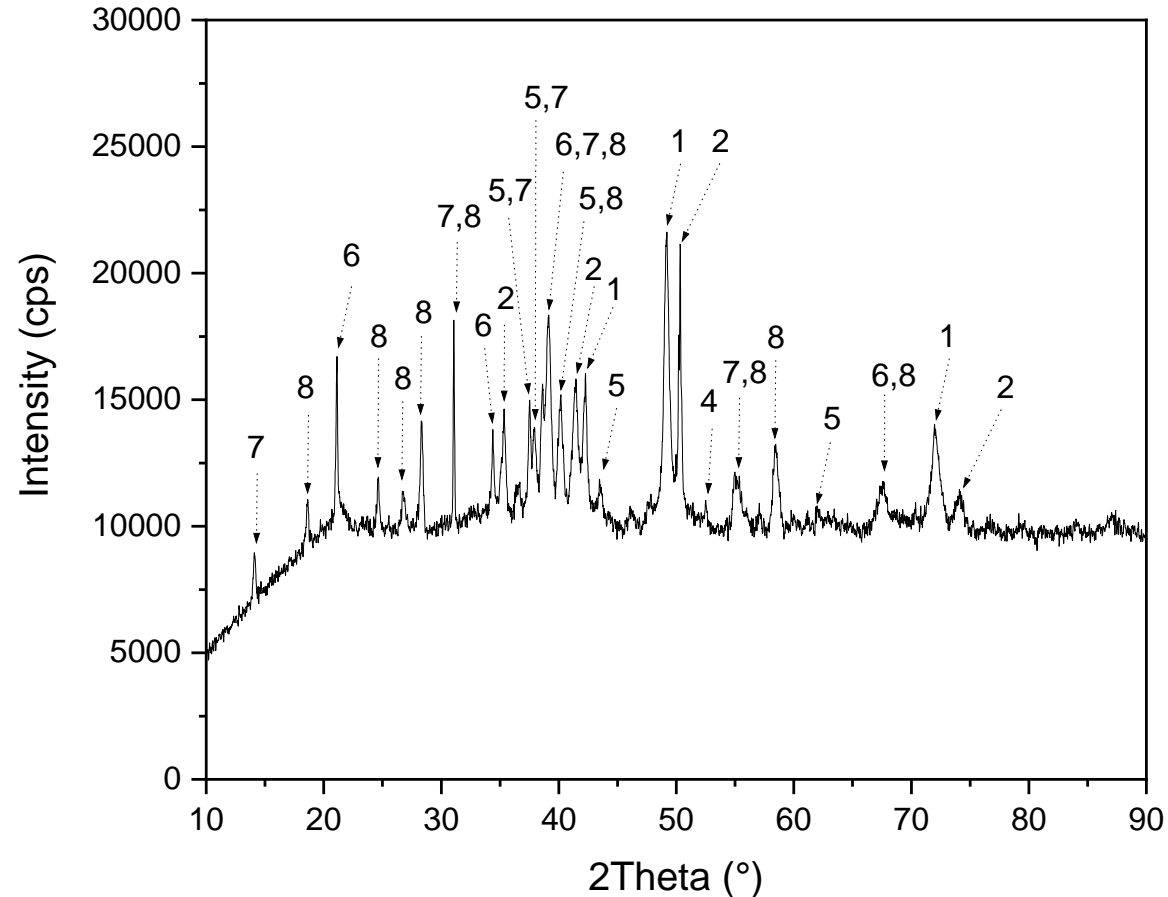
Specifický povrch - 6 m<sup>2</sup>/g

Mezopóry - 0.074 cm<sup>3</sup>/g

Mikropóry - 0.003 cm<sup>3</sup>/g

Téměř neporézní materiál

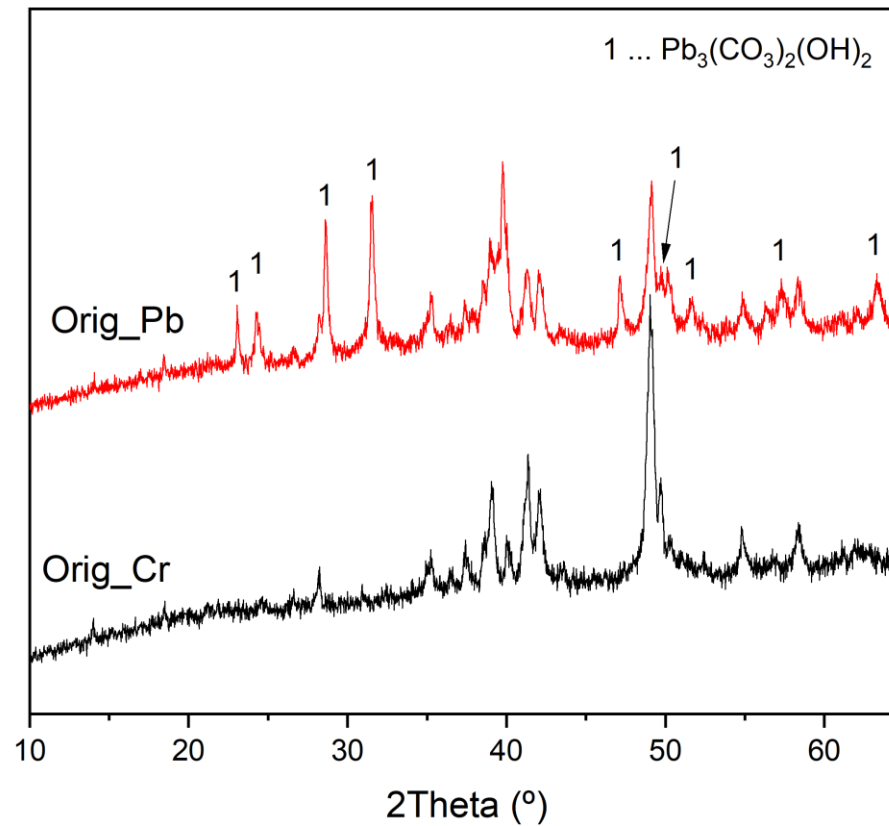
## Mineralogická analýza strusky



**1 - FeO (89-0686) Wustite, 2 - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (75-0449) Magnetite, 4 - MgO (85-5625) Periclase, 5 - Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>) (83-0464) Larnite, 6 - Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> (48-1882) Mayenite, 7 - Ca<sub>2</sub>FeAlO<sub>5</sub> (72-7995) Brownmillerite, 8 - Ca(Fe 0.77Mg 0.22)(SiO<sub>4</sub>) (87-2073) Kirschsteinite**



# Mineralogická analýza strusky po sorpci olova a chromu



# Adsorpční izotermy

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln c_e$$
$$\frac{c_e}{q} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \cdot c_e$$

Freundlichova izoterma – adsorpce na heterogenním povrchu

Langmuirova izoterma – adsorpce v jedné vrstvě – centra se navzájem neovlivňují

$q_m$  maximální množství adsorbovaného kovu ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$  rovnovážná koncentrace kovu v roztoku ( $\text{mg dm}^{-3}$ )

$b$  Langmuirova konstanta

$K_F, n$  Freundlichova konstanta vztahující se k adsorpční energii

Další testované modely - Temkin, Dubinin-Radushkevich

# Kinetické modely - pseudo-prvního, pseudo-druhého řádu a intračasticové difuze

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

pseudo-první řád

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e$$

pseudo-druhý řád

$$q_t = k_i t^{0.5} + C$$

intračasticová difuze

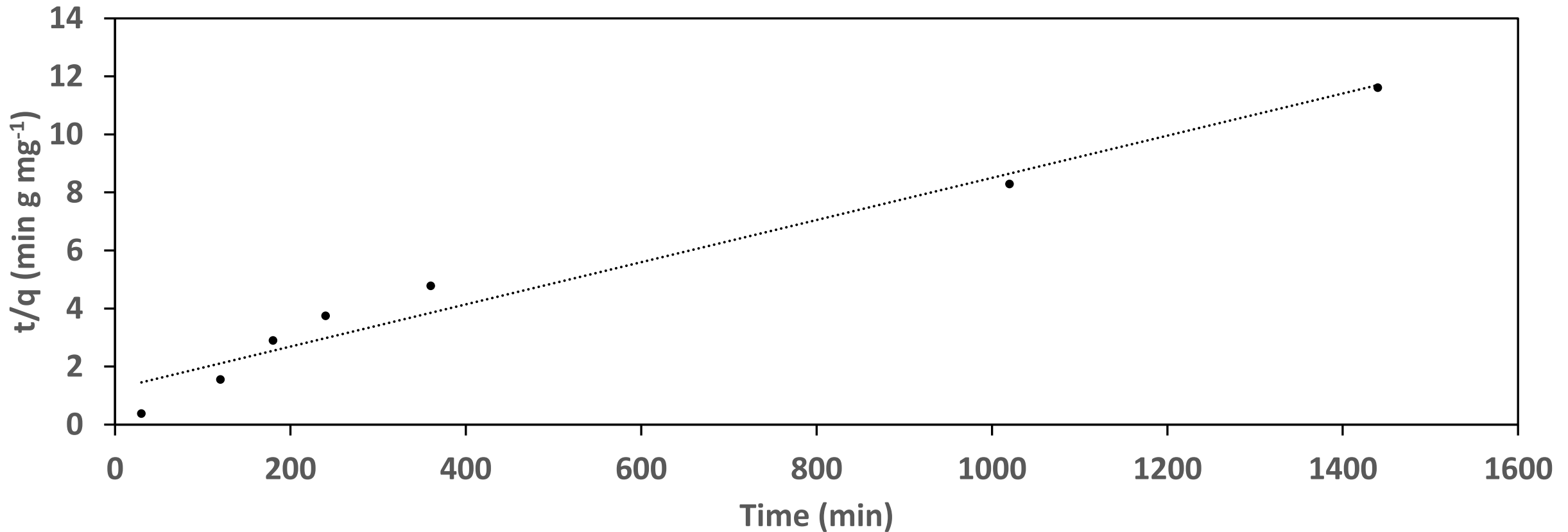
$k_1$  rychlostní konstanta – **pseudo-první řád**

$k_2$  rychlostní konstanta - **pseudo-druhý řád**

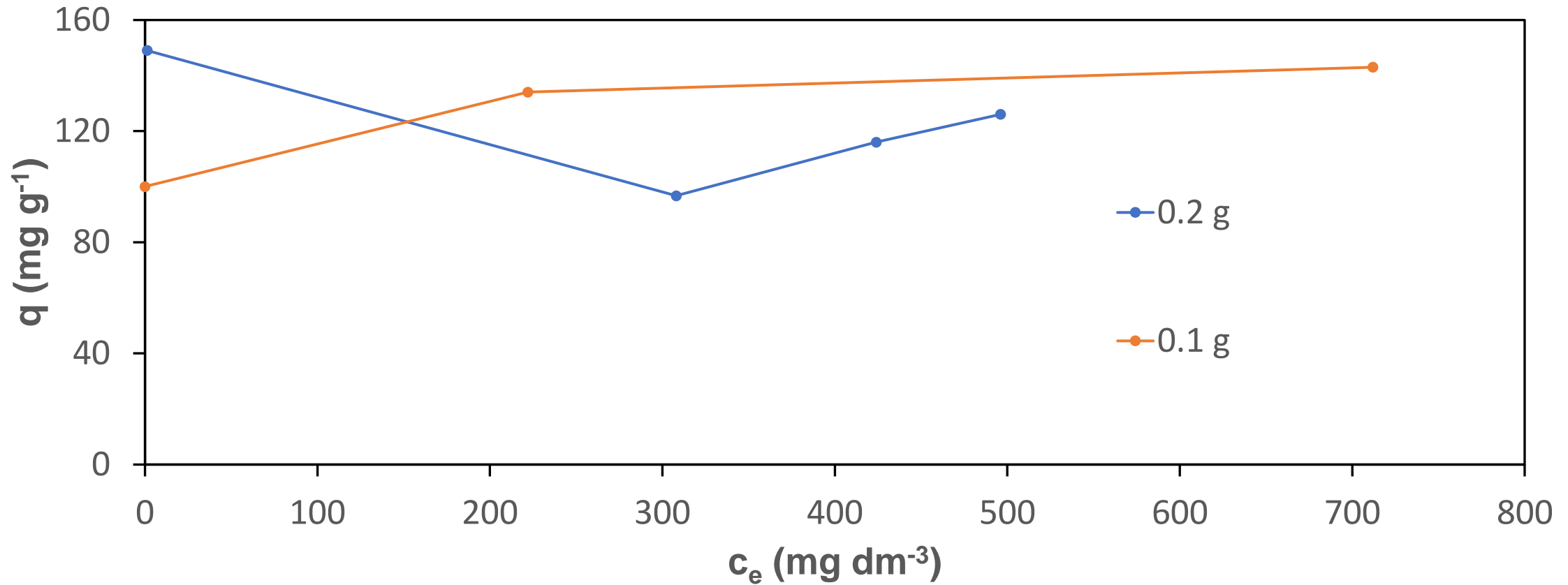
$k_{id}$  rychlostní konstanta - **intračasticová difuze**

$C$  konstanta vztahující se k tloušťce hraniční vrstvy

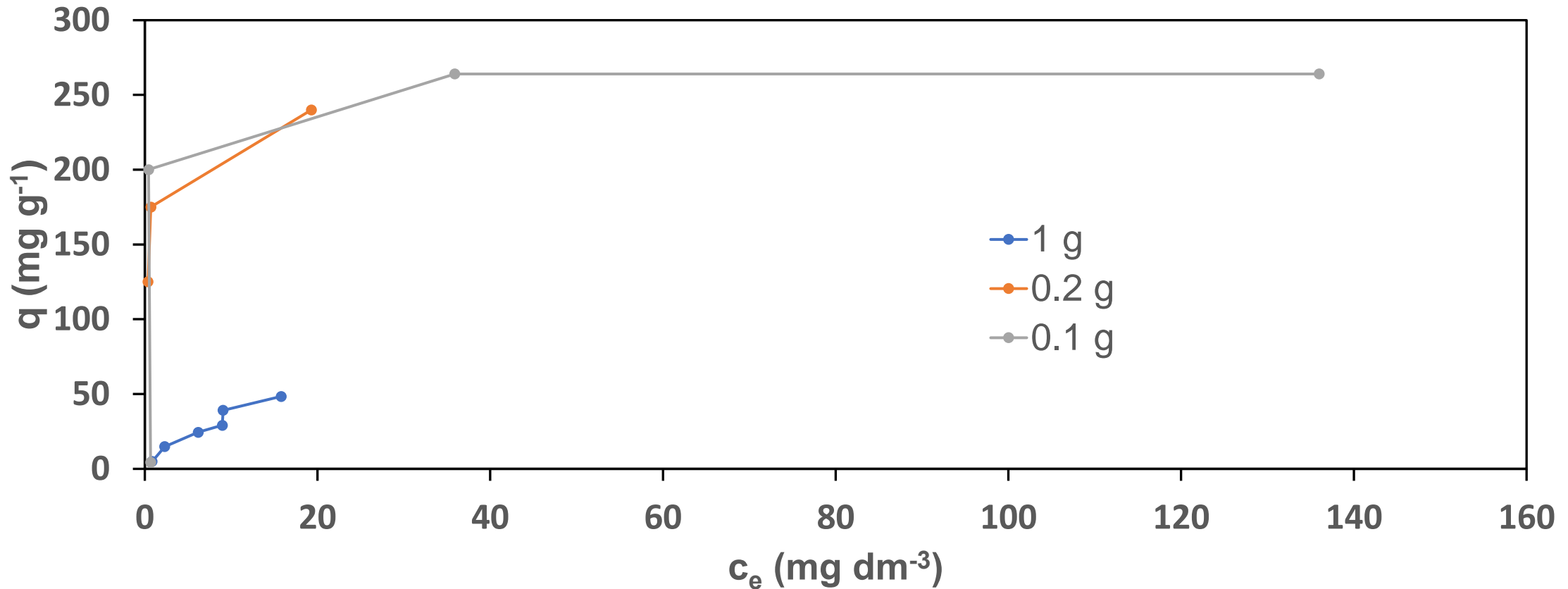
**Aplikace sorpčního modelu pseudo-druhého řádu na kinetická data - 0.2g strusky a 50 dm<sup>-3</sup>  
roztoku Cr(II), 500 mg dm<sup>-3</sup>  
rychlostní konstanta 0.0000432 g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.**



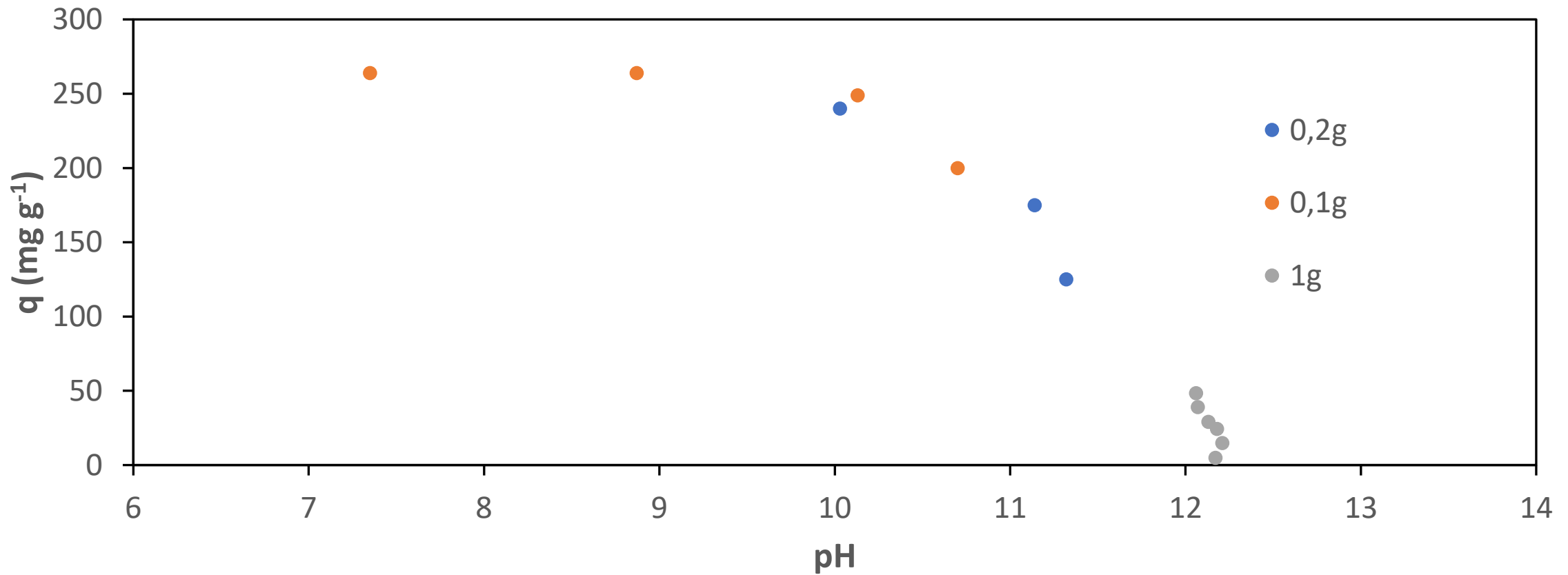
## Adsorpce Cr(III) na strusce po 24 h ( $c_0$ 200-1000 mg dm<sup>-3</sup>)



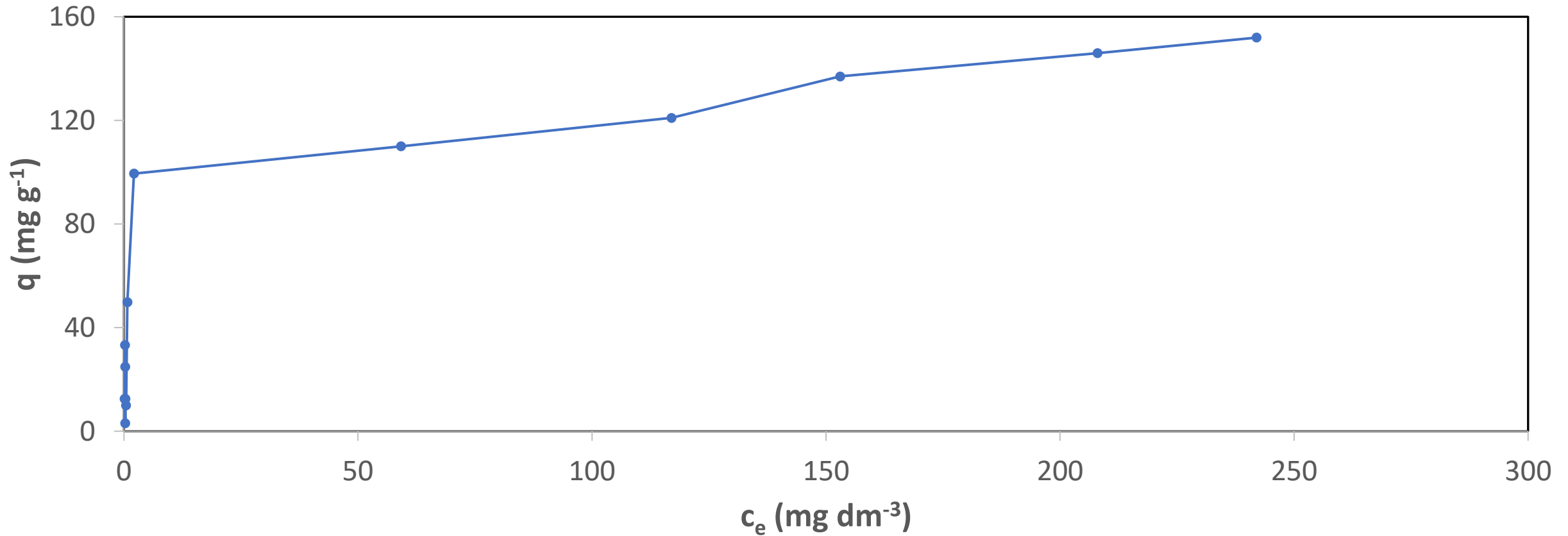
## Adsorpce Pb(II) na strusce po 24 h ( $c_0$ 10-1000 mg dm<sup>-3</sup>)



## Adsorpce Pb(II) na strusce po 24 h ( $c_0$ 10-1000 mg dm<sup>-3</sup>)

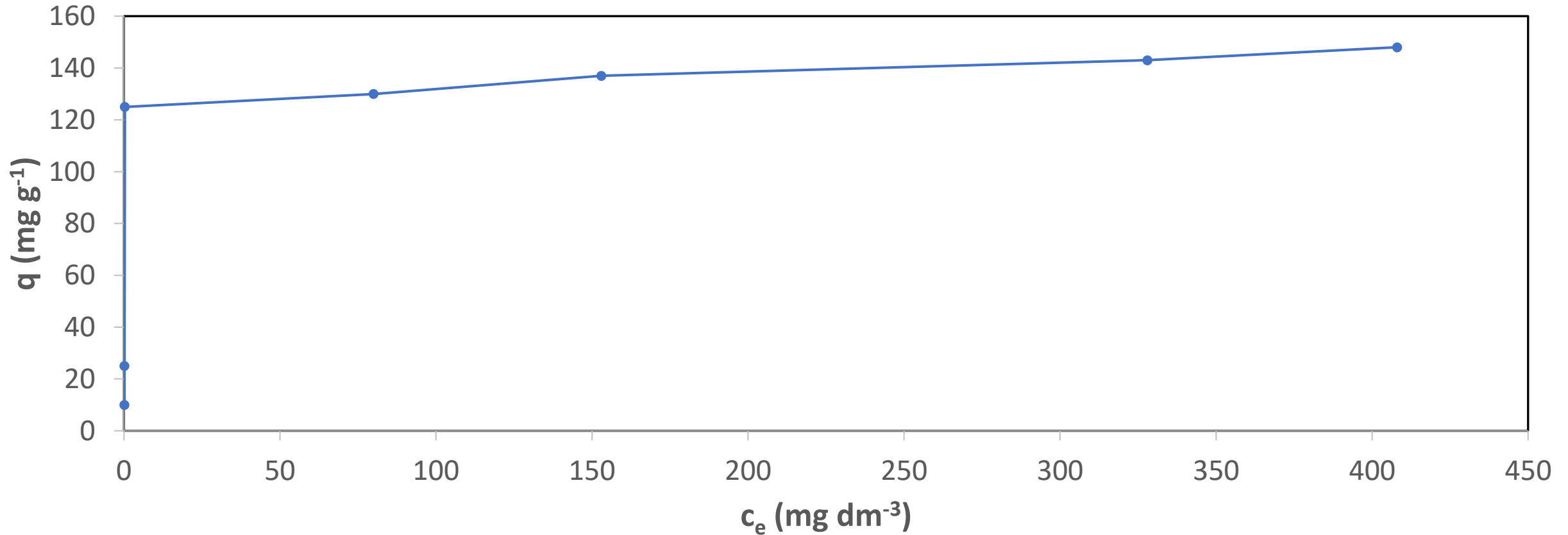


## Adsorpce Cu(II) na strusce po 48 h (0,1 – 1g, $c_0$ 50-850 mg dm<sup>-3</sup>)

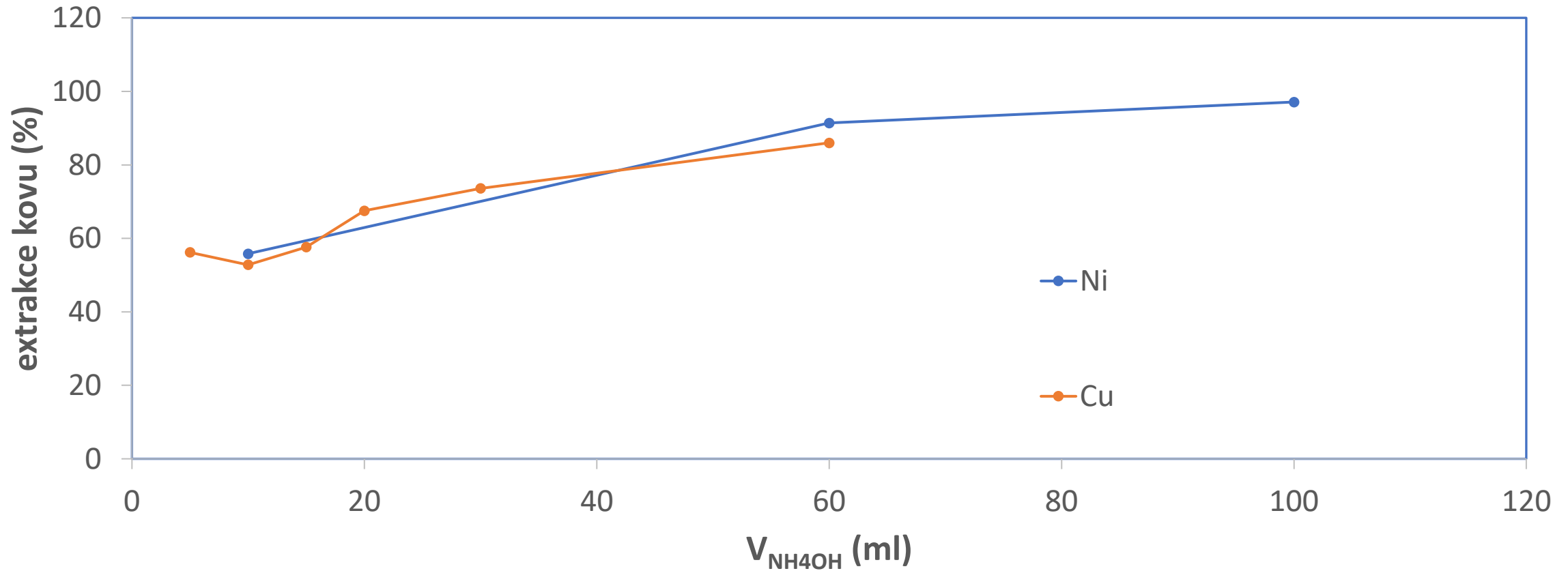




## Adsorpce Ni(II) na strusce po 48 h ( $c_0$ 10-1000 mg dm<sup>-3</sup>)



## Desorpce Cu a Ni 24% NH<sub>4</sub>OH



# ZÁVĚR

**Z METALURGICKÝCH ODPRAŠKŮ A KALŮ LZE ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU SELEKTIVNĚ VYLOUŽIT ZnO** např. pomocí NaOH, NH<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nebo zředěných kyselin HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, citronová, mravenčí....

**LOUŽENÍ V KONCENTROVANÝCH KYSELINÁCH ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU** – rozloží se i wuestit, magnetit, franklinit.

**ZA ZVÝŠENÉHO TLAKU PŘI VYSOKÝCH TEPLITÁCH LZE LOUŽENÍM VE ZŘEDĚNÝCH KYSELINÁCH ZÍSKAT ROZTOK ZINEČNATÉ SOLI A HEMATIT – DÍKY ZÁVISLOSTI GIBBSOVY ENERGIE NA TEPLITĚ PREFERENČNĚ PROBÍHÁ SRÁŽENÍ A NIKOLI VZNIK ŽELEZNATÉ SOLI**

**STRUSKY, KTERÉ NELZE POUŽÍT NAPŘ. VE STAVEBNICTVÍ, LZE VYUŽÍT JAKO SORBENTY TĚŽKÝCH KOVŮ PRO PŘEDÚPRAVU VYSOCE ZNEČIŠTĚNÝCH ODPADNÍCH VOD.**

**Cu a Ni MOHOU BÝT RECYKLOVÁNY HODROXIDEM AMONNÝM, Pb POMOCÍ NaOH**

# Děkuji za pozornost

doc. Ing. ŠÁRKA LANGOVÁ

[SARKA.LANGOVA@vsb.cz](mailto:SARKA.LANGOVA@vsb.cz)

[www.vsb.cz](http://www.vsb.cz)