

Projekt „Výzkum způsobů nakládání s odpady, materiály a vedlejšími produkty hutních a souvisejících provozů“, CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426

Výzkumný záměr 2

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



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

Vzorky

K dispozici bylo celkem 33 vzorků různých typů metalurgických odpadů. Jednalo se především o:

- Vysokopecní a ocelářenské kaly
- Konvertorové kaly
- Ocelářenské strusky
- Výhozy z VP
- Slévárenské písky
- Odprašky z elektrostatických a látkových filtrů
- Koksprach



Oblasti realizovaného výzkumu

- Podrobná charakterizace vzorků metalurgických odpadů.
- Hydrometalurgické a elektrochemické zpracování odpadů:
 - separace zinku kyselým loužením,
 - využití výluhu k přípravě kompozitních materiálů s fotokatalytickými účinky,
 - využití výluhu k separaci hematitu,
 - elektrochemická charakterizace pevných zbytků kalů po kyselém loužení.
- Sorpční testy:
 - sorpce fosfátů na původních i loužených metalurgických odpadech,
 - sorpce těžkých kovů na ocelářenských struskách,
 - sorpce organických léčiv na loužených metalurgických odprašcích.
- Pyrometalurgické zpracování kalů zaměřené na snížení obsahu Zn:
 - stanovení optimálních teplotních podmínek,
 - testování možnosti redukce původního i louženého kalu jiným odpadem,
 - posouzení možnosti separace zinku a jeho sloučenin
- Snižování alkálií a chloridů ze vzorků metalurgických odprašků.
- Využití metalurgických odpadů jako náhrada magnetitu při přípravě suspenzí pro rozdružování surovin.

Přehled dosažených výsledků

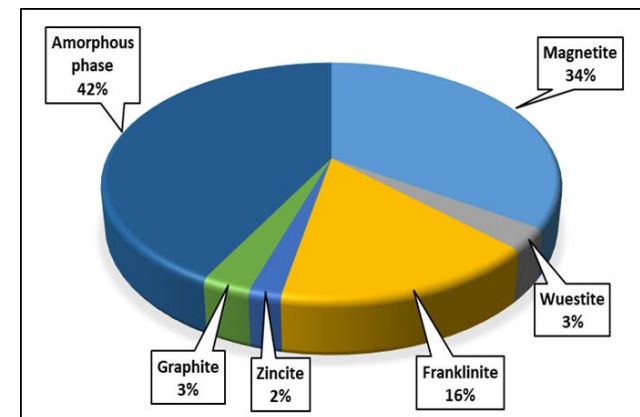
Charakterizace vzorků metalurgických odpadů.

- Provedena podrobná prvková analýza vzorků odpadů.

Tabulka 1 Zastoupení kovů v OC-kalu

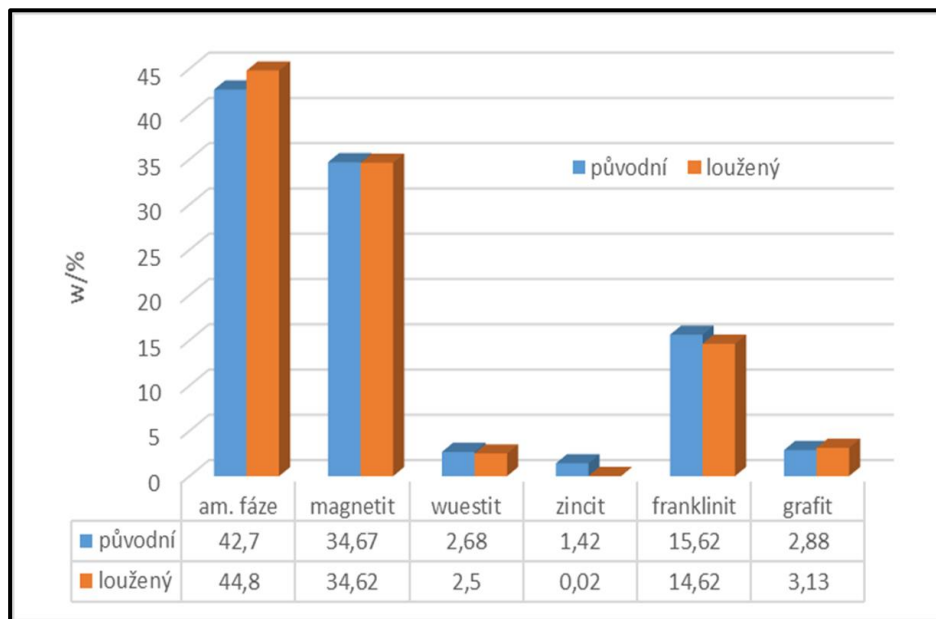
Zn (wt%)	Fe (wt%)	Pb (wt%)	Cd (wt%)	Ca (wt%)	Mn (wt%)	Cr (wt%)	Mg (wt%)
10,75	49,0	0,64	0,02	1,70	0,95	0,15	0,89

- Pomocí RTG difrakce stanoveno fázové složení studovaných odpadů:
 - složení krystalické fáze,
 - stanovení podílů amorfnní fáze,
 - vyvinuta metoda MCQMA pro stanovení oxidového vzorce amorfnní fáze.
- Texturní analýzy vzorků odpadů:
 - stanovení specifického povrchu metodou S^{BET} ,
 - stanovení mezo- a mikroporů.



Obr. 1 Fázová analýza OC-kalu

Hydrometalurgické zpracování odpadů



Obr. 2 Fázové složení původního a louženého OC-kalu

Důvod:

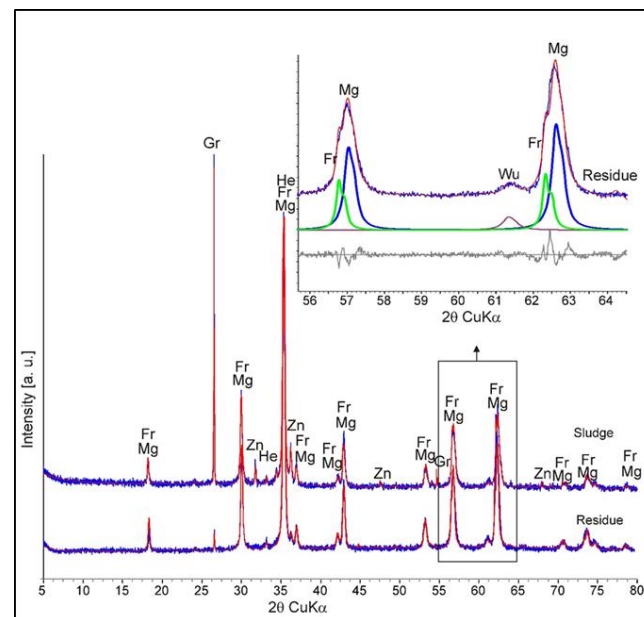
- Zn přítomen ve dvou formách.
- Zincit (ZnO) je dobře loužitelný v kyselinách.
- Franklinit ($ZnFe_2O_4$) se louží jen nepatrně.

Testovány:

1M HCl a 1M CH_3COOH

Výsledek:

srovnatelná účinnost obou kyselin



Obr. 3 RTG záznamy původního a louženého OC-kalu

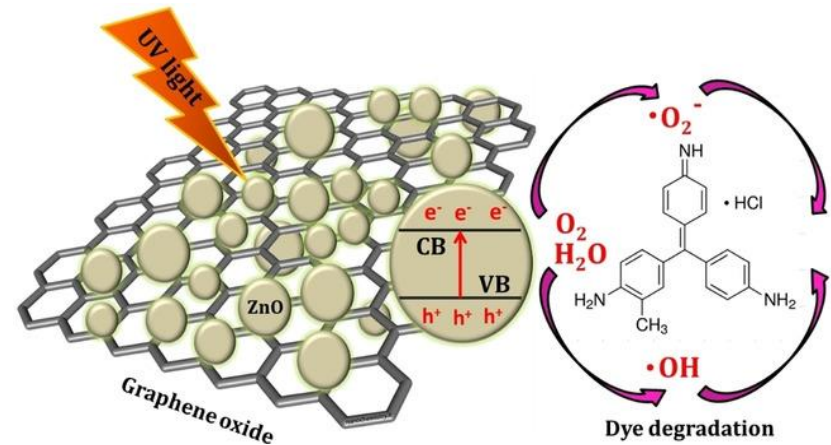
Využití kyselého výluhu k přípravě kompozitních fotokatalytických materiálů

Tabulka 2 Složení octanového výluhu po ocelářenském kalu [mg/dm³]

Zn	Fe	Pb	Cd	Mn	Mg	Ca
11 281	946	656	19,8	113	256	2 172

Závěry:

- K loužení použita 1M CH₃COOH.
- Připraveny kompozity **GO-ZnO** a **C₃N₄-ZnO**.
- **Vyšší** fotokatalytickou účinnost kompozitů připravených z octanových výluhů.
- Zjištěna **synergie** mezi jednotlivými složkami kompozitu i příměsemi v ZnO.



Obr. 4 Princip činnosti fotokatalyzátoru

Využití kyselého výluhu k přípravě hematitu

K loužení použita: 1M HCl

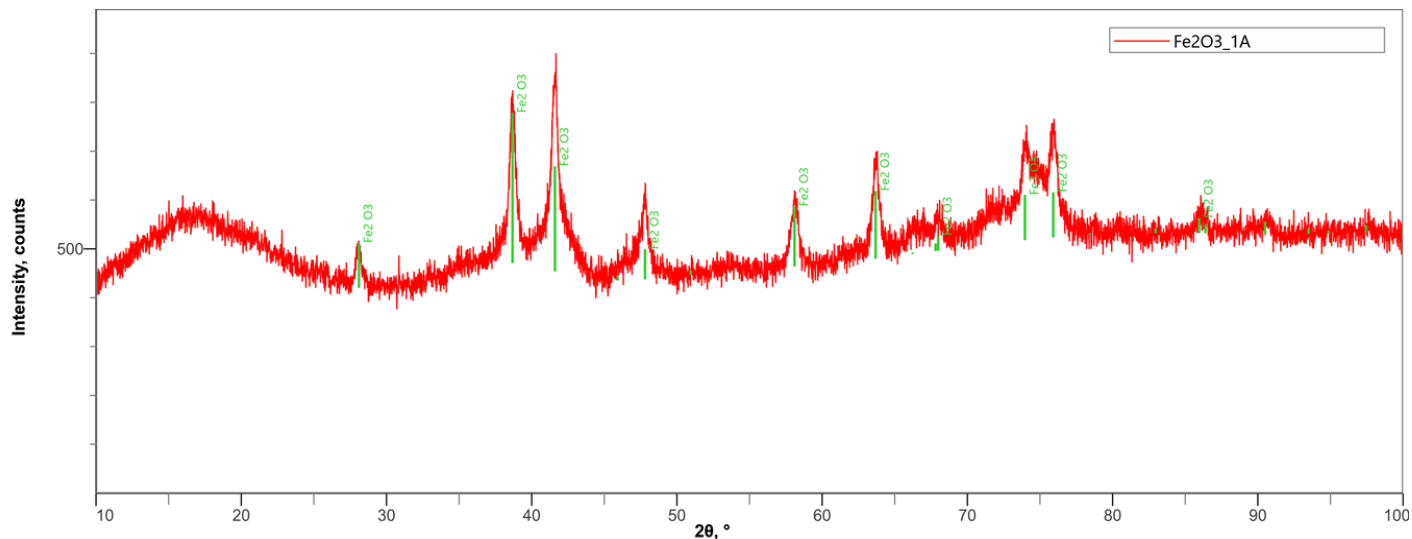
Další chemikálie:

- 30% roztok H_2O_2
- 3M a 1M roztoky NaOH

Tepelné režimy:

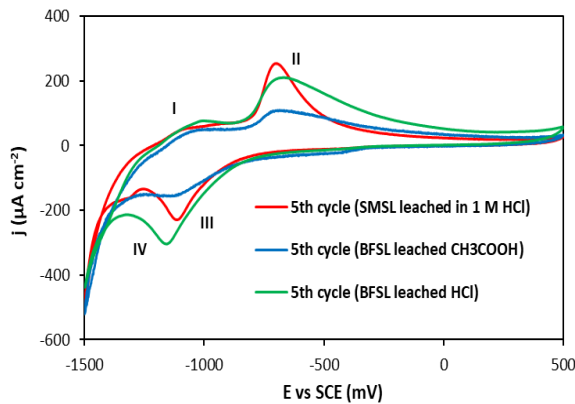
- teplota sušení 80 °C
- teplota kalcinace 600-650 °C/3 h

Závěry: z OC- a VP-kalů se podařilo připravit **hematit** s malými příměsemi magnetitu.

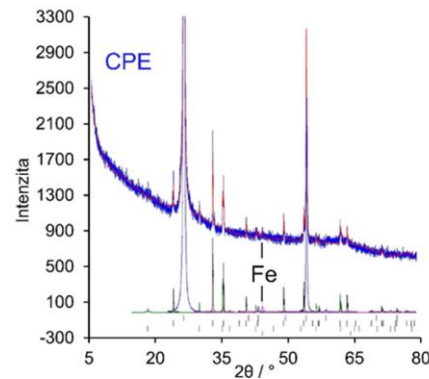


Obr. 5 RTG difrakce získaného produktu z VP-kalu

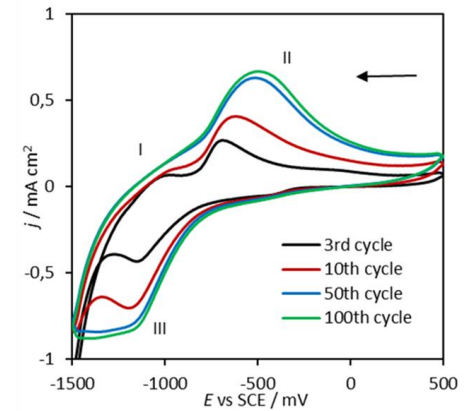
Elektrochemická charakterizace kalů po kyselém loužení



Obr. 6 Srovnání voltamogramů loužených OC- a VP-kalu



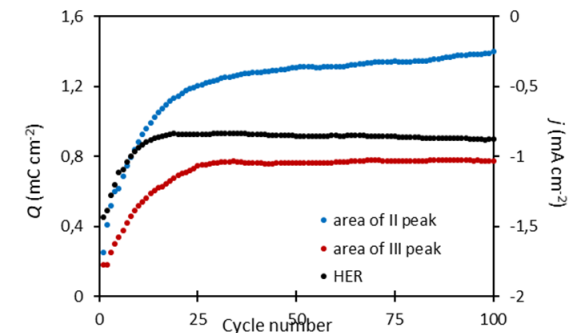
Obr. 7 RTG redukčního produktu



Obr. 8 Srovnání voltamogramů a VP-kalu

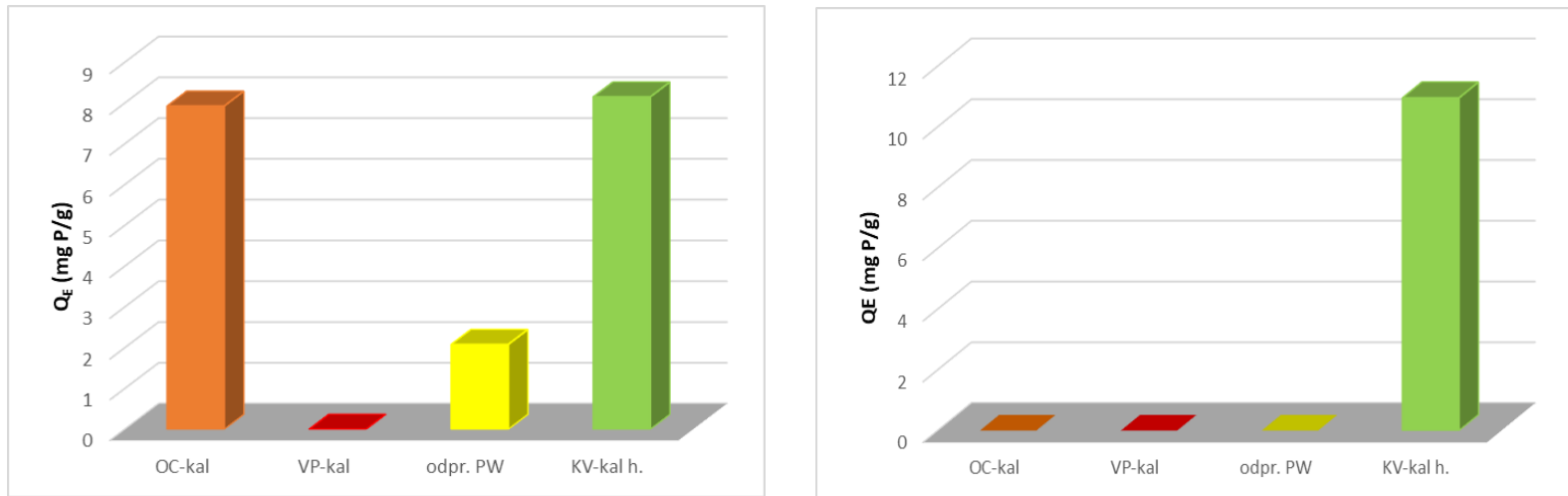
Závěry:

- Na povrchu zrn kalů probíhají stejné redox. procesy.
- Výsledný redukční produkt – **nanostrukturované Fe**.
- Cyklováním se na povrchu zrn kalů tvoří nanostrukturovaná **magnetitová** vrstva
- Z průběh **HER** křivky lze určit, kdy tloušťka oxidové vrstvy dosáhne svého maxima.



Obr. 9 Porovnání průběhu nábojů a křivka HER pro VPKL

Sorpce fosfátů na původních i loužených metalurgických odpadech



Obr. 10 Sorpce fosfátů na neupravovaných (vlevo) a loužených (vpravo) odpadech

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 bimolekulárních Fe-komplexů.

Sorpce vybraných typů léčiv na loužených metalurgických odpadech

Tabulka 3 Srovnání záchytu vybraných léčiv na odpadech

sorbent/500 mg	AMP-adsorb. množství (%)	AMX-adsorb. množství (%)	LAM-adsorb. množství (%)
Loužený VP-kal	36	36,9	46
Loužený OC-kal	30,5	38	49,9

Podmínky sorpce:

Navážka sorbentu: 100 mg

Objem roztoku: 20 ml

Konc. léčiva v roztoku: $c_0 = 80$ mg/L,

Doba sorpce: 24 hodin

Zkratky léčiv:

AMP – ampicilin

AMX – amoxicilin

LAM – lamotrigin



Obr. 11 Zařízení na analýzu výluhů

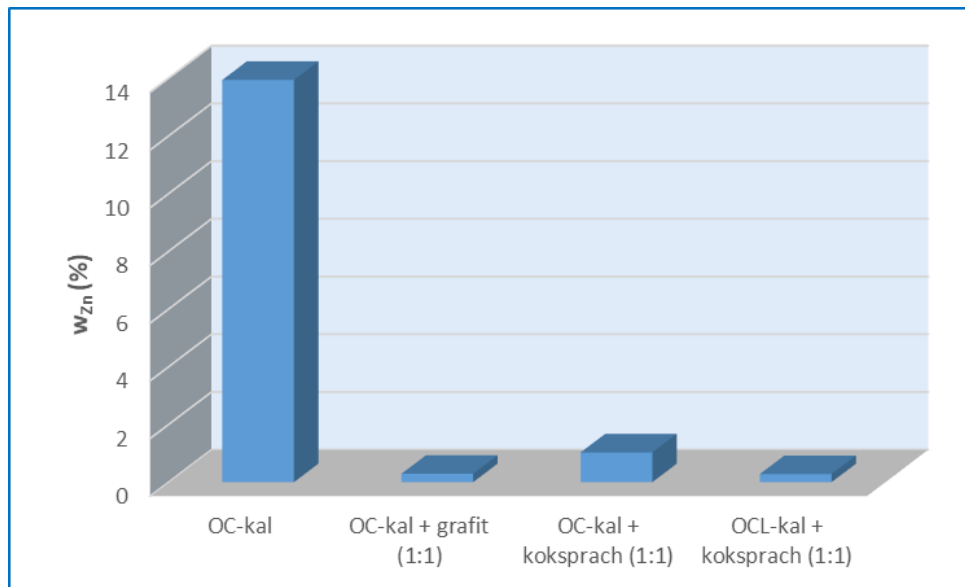
Pyrometalurgické zpracování kalů



Obr. 12 Statická pec Lac



Obr. 13 Rotační pec

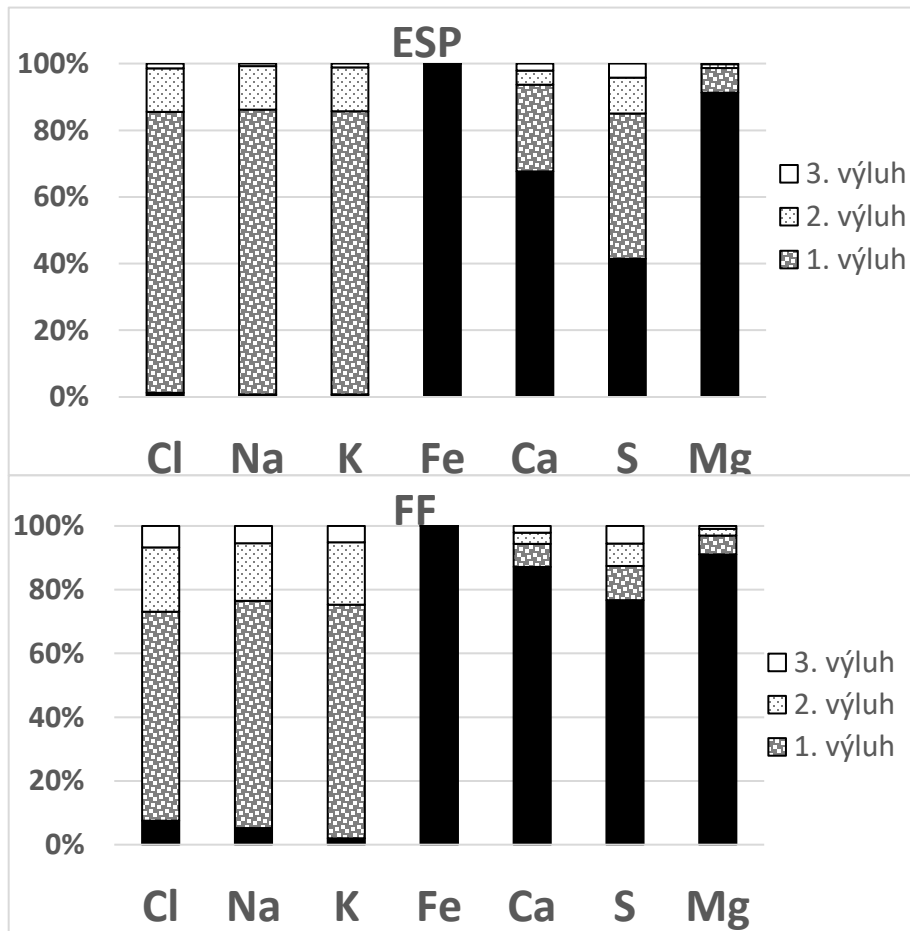


Obr. 14 Srovnání obsahů Zn v původním a kalcinovaných kalech

Závěry:

- Optimální kalcinační teplota stanovena na 1100 °C.
- Jako reduktant použit **jiný odpad – koksprach**.
- Dosaženo **snížení** obsahu Zn **pod 1 %**.

Snižování obsahu Cl a alkálií v metalurgických odprašcích z aglomerace

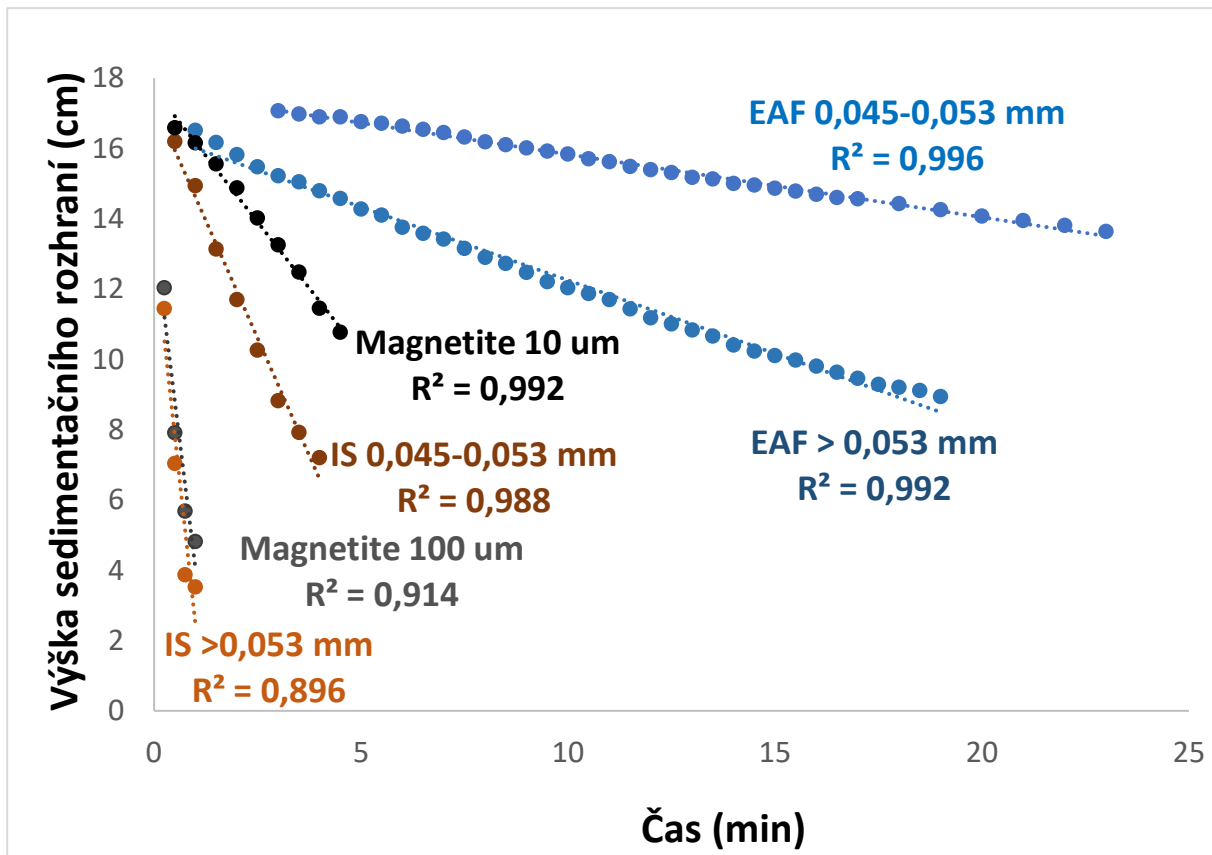


Závěry

- **Optimální podmínky:** L/S = 3 a 3 extrakční kroky
- **Cl** v odprašcích z ESP a FF (16,60 a 12,67 %) sníženo na **0,12** a **1,28** %.
- **Na** v odprašcích z ESP a FF (3,89 a 2,14 %) sníženo na **0,04** a **0,07** %.
- **K** v odprašcích z ESP a FF (6,07 a 3,74 %) sníženo na **0,07** a **0,02** %.
- **1. extrakční krok:**
odstraněno **85** % solí z ESP a **68** % solí z FF,
- **2. a 3. extr. krok:** odstranil dalších 13 a 23%, respektive 1,5 a 9 % solí.
- Vysušení **prvního výluhu** je **nejvíce ekonomické**.

Obr. 15 Celková hmotnostní bilance důležitých prvků po extrakcích pro L/S = 3(3x)

Využití metalurgických odpadů jako náhrada magnetitu při přípravě suspenzí pro rozduřování surovin



Testováno:

- 2 zrnitostní frakce odprašky z elektrické obloukové pece (EAF)
- 2 zrnitostní frakce okují (IS),
- Vždy 0,045-0,053 mm a > 0,053 mm.

Závěry:

- Oba EAF odprašky mají **výbornou** stabilitu v nízkohustotní suspenzi.
- Stabilita je **lepší** než u komerčního magnetitu.

Obr. 16 Srovnání stabilit zkušných vzorků a komerčního magnetitu

Obhájené závěrečné práce

- **Jannis Belis**, BC práce, 2021: Možnosti snižování obsahu Cl a alkálií v odprašcích z aglomerace. Vedoucí: doc. Bartoňová, konzultant: Ing. Jiří Krčmář (Liberty, a.s.)
- **Bc. Jakub Tihelka**, DP práce, 2020: Využití metalurgických strusek k sorpci vybraných polutantů. 2020. Vedoucí: doc. Langová, konzultant: Ing. Jiří Krčmář (Liberty, a.s.)
- **Bc. Rudolf Ricka**, DP práce, 2021: Metalurgické strusky jako sorbenty těžkých kovů. Vedoucí: doc. Langová, konzultant: Ing. Vladislav Kurka (MMV)
- **Mgr. Vlastimil Novák**, PhD práce, 2021: Elektrochemická charakterizace redoxních reakcí železa a jeho sloučenin na pevných a pastových elektrodách. Vedoucí: doc. Kostura

Publikační výstupy

- Valášková M, **Klika Z**, Novosad B, Smetana B. Crystallization and Quantification of Crystalline and Non-Crystalline Phases in Kaolin-Based Cordierites. *Materials*. **2019**, 12(19):3104. <https://doi.org/10.3390/ma12193104>
- **Zdeněk Klika**, Jana Serenčíšová, Ivan Kolomazník, **Lucie Bartoňová**, Pavel Baran. Prediction of CRI and CSR of cokes by two-step correction models for stamp-charged coals – Statistical analysis, *Fuel*, Volume 262, **2020**, 116623, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116623>
- **Novák V.**, **Kostura B.**, **Raška P.**, Peterek Dědková K., Mendes R.G., Gemming T., Leško J. Oxide nanolayer formation on surface of modified blast furnace sludge particles during voltammetric cycling in alkaline media. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, 25(1), 365 – 372, DOI: 10.1007/s10008-020-04819-4
- **Škuta R.**, **Kostura B.**, **Langová Š.**, **Ritz M.**, Foniok K., **Študentová S.**, Pavlovský J., **Novák V.**, Matýsek D. Utilization of metallurgical waste for the preparation of photocatalytically active composites based on ZnO-graphene oxide. *Chemical Papers*, 2021, 75, 3891 – 3900, DOI: 10.1007/s11696-021-01628-5
- **Kostura B.**, **Huczala R.**, **Klika Z.**, **Ritz M.**, **Bartoňová L.**, Matýsek D. Uptake of phosphates from water solutions on metallurgical sludge. *Environment Protection Engineering*, 2021, 47/3, 37 – 51, DOI: 10.37190/epe210304
- Kovár, F., **Bartoňová, L.** **Kostura, B.** Stability of Heavy Suspensions Based on Waste Materials Used as an Alternative to Magnetite. 39th Meeting of Departments of Fluid Mechanics and Thermodynamics, October 13-15, 2021, Horní Bečva, Czech Republic
- **Zdeněk Klika**, **Lucie Bartoňová**, **Bruno Kostura**, Petra Maierová, Jozef Vlček, Jana Dobrovská, Dalibor Matýsek. Critical evaluation of quantitative determination of minerals in slags by a new MCQMA and QXRD methods. *Materials and Structures*, v recenzním řízení.
- **Langová Š.**, **Kostura B.**, **Raška P.**, Matýsek D., **Novák V.**, **Ritz M.** Electrochemical characterization of leached steel-making sludge. *Scientific Reports*, v recenzním řízení.

Děkuji za pozornost.