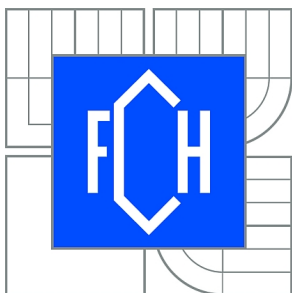




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

RECYKLACE OCELÁRENSKÝCH ODPRACHŮ Z ELEKTRICKÝCH OBLOUKOVÝCH A INDUKČNÍCH PECÍ

RECYCLING OF STEEL-WORKS FLUE DUSTS FROM ELECTRIC ARC AND INDUCTIVE
FURNACES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VÍT HUCZALA

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2012



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0669/2011	Akademický rok: 2011/2012
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Vít Huczala	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti:	Ing. Pavel Šiler, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Recyklace ocelářenských odpadů z elektrických obloukových a indukčních pecí

Zadání bakalářské práce:

1. Literární rešerše.
2. Příprava produktů bohatých na zinek z ocelářenských odpadů.
3. Optimalizace pracovních postupů s ohledem na jejich efektivitu, čistotu produktu a ekonomickou náročnost technologie.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Vít Huczala
Student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na využití ocelářenského odprachu z obloukové elektrické pece jako sekundární suroviny pro výrobu zinku a průmyslově zpracovatelných zinkových produktů.

V této práci byl odprach zpracováván na základě rozdílných fyzikálních i chemických vlastností. Nejvíce experimentů bylo provedeno při zpracování pomocí loužení v kyselině sírové. Pro loužení odprachu byla určena vhodná koncentrace kyseliny a vhodný poměr kyselina:odprach. Výsledné produkty byly získány odpařováním nebo srážením filtrátu získaného po loužení. V průběhu zpracování odprachu byla použita i hydrolýza odprachu a oxidační srážení filtrátu. Tyto kroky vedly k zvýšení kvality výsledných produktů. U takto připravených produktů je provedena také cenová bilance.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with an application of electric arc furnace dust from steel production as secondary raw material for production of zinc and industrially process able zinc products.

In this thesis the dust was processed by methods based on various physical and chemical properties. The most experiments were performed during the treatment with leaching in sulphuric acid. For this leaching the optimal concentration of sulphuric acid and the optimal ratio acid:dust was determined. The final products were prepared by precipitation or by evaporation of filtrate obtained after leaching. There were also used hydrolysis of dust and oxidative precipitation of filtrate during the processing. These steps led to increase of the quality of the final products. The price balance was also performed for the prepared products.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ocelářenský odprach z obloukové elektrické pece, zinek, extrakce, kyselina sírová, loužení

KEYWORDS

Electric arc furnace dust from steel production, zinc, extraction, sulphuric acid, leaching

HUCZALA, V. *Recyklace ocelářenských odprachů z elektrických obloukových a indukčních pecí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za rady a připomínky k této práci. Rovněž děkuji Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za pomoc při realizaci experimentální části a věcné rady při řešení dané problematiky.

OBSAH

1 ÚVOD	7
2 TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1 Vznik odprašků.....	8
2.2 Charakterizace materiálů	8
2.2.1 Majoritní podíl odprachu	9
2.3 Zpracování	10
2.3.1 Kyselé zpracování	10
2.3.2 Alkalické zpracování	12
2.4 Další kroky při zpracování odprachu.....	14
2.4.1 Cementační srážení.....	14
2.4.2 Oxidační srážení	14
2.4.3 Hydrolýza	14
2.5 Zpracování na využitelné produkty.....	16
2.6 Přísada betonu	17
2.7 Metody	18
2.7.1 Rentgenová fluorescenční analýza	18
2.7.1.1 Princip metody.....	18
2.7.1.2 Zdroj primárního záření	19
2.7.1.3 Detektory.....	19
2.7.1.4 Zpracování výsledků	19
2.7.1.5 Matriční efekt.....	20
2.7.2 Rentgenová difrakční analýza	21
2.7.2.1 Princip metody.....	21
2.7.2.2 Zdroj primárního záření	22
2.7.2.3 Detektory.....	22
2.7.3 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem.....	22
2.7.3.1 Princip metody.....	23
2.7.3.2 Detektory iontů	23
2.7.4 Skenovací elektronový mikroskop	23
2.7.4.1 Princip metody.....	24
2.7.4.2 Zdroje elektronů.....	24
3 CÍL PRÁCE	25
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
4.1 Charakterizace materiálů	26
4.2 Postupy	29
5 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	30
5.1 Separace na základě rozdílných fyzikálních vlastností.....	30
5.1.1 Magnetická separace a separace vodou	30
5.1.2 Sítová analýza.....	30
5.2 Hydrometalurgické separace	31
5.2.1 Loužení v kyselině sírové.....	31
5.2.2 Zpracování odprachu z rukávcového filtru – stanovení vhodné koncentrace kyseliny a poměru odprach:kyselina	32
5.2.3 Alkalické loužení odprachu z rukávcového filtru	33

5.2.4 Zpracování na ZnSO_4 , ZnCO_3 , Zn(OH)_2	34
5.2.5 Hydrolyza	34
5.2.6 Oxidační srážení	35
5.3 Cenová bilance	37
5.3.1 Stanovení ceny 1 litru H_2SO_4 ($2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$).....	38
5.3.2 Cena odparu 1 litru vody	38
5.3.3 Produkty bez oxidačního srážení	39
5.3.3.1 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnSO_4	39
5.3.3.2 Stanovení ceny výroby 1 kg Zn(OH)_2	39
5.3.4 Produkty s oxidačním srážením	40
5.3.4.1 Cena oxidačního srážení	42
5.3.4.2 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnSO_4	43
5.3.4.2 Stanovení ceny výroby 1 kg Zn(OH)_2	43
5.3.4.3 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnCO_3	44
5.3.5 Shrnutí bilance	44
6 ZÁVĚR	47
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	49

1 ÚVOD

Elektrické obloukové či indukční pece jsou nedílnou součástí ocelářského průmyslu. Těchto pecí se využívá zejména k tavení kovového šrotu a k tvorbě oceli vysoké kvality. Během tavení dochází k uvolnění emisí, jak ve formě plynů, tak ve formě pevných částic.

Důkladným filtračním systémem dochází k odprašení těchto emisí. Ovšem pro svůj obsah těžkých toxických kovů, jako je např. zinek, olovo, chrom nebo kadmium, je tento odprach klasifikován jako nebezpečný odpad.

Aby nedocházelo k zatížení životního prostředí těmito kovy, musí být s tímto odprachem náležitě nakládáno. Uskladnění takového odpadu na vyhrazených místech je však pro ocelářské podniky ekonomicky náročné.

Současně studie [1] poukazují na využití tohoto odpadu jako sekundárního zdroje některých kovů, zejména pak zinku. Použitím vhodného média může být zinek převeden do roztoku, který je následně zpracován takovou technikou, kterou může být zinek z roztoku extrahován ve formě průmyslově využitelného produktu.

Jako vhodné médium se často uvádí kyselina sírová nebo roztok hydroxidu sodného, případně kyselina chlorovodíková. Každé z těchto medií má své výhody i nevýhody. Při použití kyselého média není sice zapotřebí příliš koncentrovaných roztoků, ovšem během loužení dochází k poměrně vysoké extrakci železa do roztoku. Výhodou použitého alkalického média je, že nedochází k loužení železa z odprachu, zatímco zinek je do roztoku extrahován poměrně lehce. Nevýhodou tohoto způsobu zpracování odprachu je požadavek koncentrovaných roztoků, rozpustnost olova a relativně nízký výtěžek. Společným problémem pro oba způsoby zpracování je částečná přítomnost zinku ve formě těžko rozpustné sloučeniny franklinitu, který se vyznačuje odolnou spinelovou strukturou [2, 3].

Přesto hydrometalurgické zpracování nachází své uplatnění a upouští se tak od dřívějšího pyrometalurgického zpracování odprachu. Většina zařízení pro pyrometalurgii byla konstruována jako rotační pece, ve kterých bylo nutno dosáhnout vysokých teplot. Tato metoda je proto vysoce náročná na energii. Kromě toho bylo dosahováno nízkého a komerčně málo cenného výtěžku oxidu zinečnatého [1].

Složení odprachu z různých ocelářských podniků není stejné a nejde jednoznačně určit, který postup je pro zpracování odprachu nejlepší.

Tato práce se zabývá zpracováním konkrétního odprachu do podoby použitelného produktu, náklady na přípravu a potenciálním ziskem z prodeje.

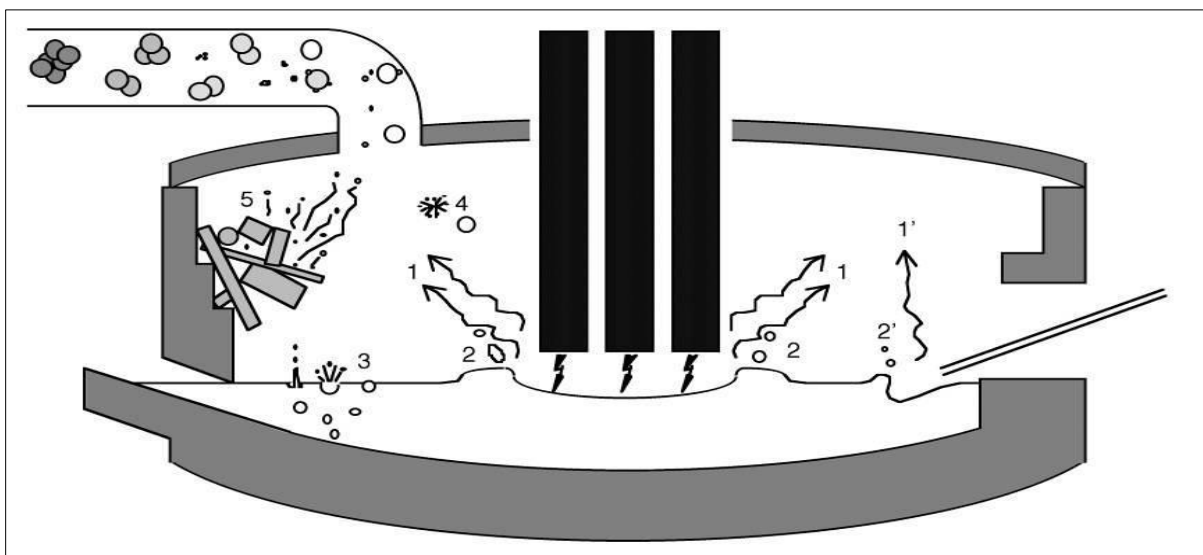
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vznik odprašků

Vznik odprašků je spojen se samotnou výrobou oceli a s řadou procesů, které při tom probíhají. Samotné formování odprachů můžeme rozdělit do dvou kroků. Prvním krokem je emise plynů, pevných částic či kapek kovů z pece; druhým krokem je fyzikálně-chemická přeměna těchto emisí v odprach. Fyzikální přeměnou může být například kondenzace plynů nebo tuhnutí drobných žhavých kapek v kontaktu se studenou atmosférou. K chemické přeměně může dojít například reakcí emisní složek [4].

Vznik emisí můžeme rozdělit do několika skupin [4]:

1. vypařování, ke kterému dochází v horkých částech pece a v místech vstřikování kyslíku do pece. Vypařováním mohou vznikat např. emise zinku.
2. projekce kapek z taveniny, způsobená dopadem elektrického oblouku na taveninu, či vstřikováním kyslíku.
3. projekce kapek z taveniny, vzniká prasknutím CO bublin na povrchu taveniny při dekarbonizaci oceli.
4. praskání plynových bublin, při kontaktu s oxidační atmosférou.
5. přímá emise pevných částic při plnění pece, např. koks, vápenec.



Obrázek č. 1: schéma vzniku emisí při výrobě oceli [4].

2.2 Charakterizace materiálů

Prvkové složení odprachu je různorodé a závisí na složení vsázky pro tavení v elektrické obloukové peci. Studie [5] zabývající se charakterizací odprachu uvádí prvkové složení odprachu včetně jejich koncentrace. Přehled prvků je uveden pro lepší orientaci v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1: Prvkové složení odprachu [hm. %] [5].

Fe	Zn	Pb	Cr	Cd	Mn	Cu	Si
10 – 45	2 – 46	0,4 – 15	0,2 – 11	< 0,3	1 – 5	< 3	1 – 5
Ca	Mg	Al	C	S	Na	K	-
1 – 5	1 – 12	0,1 – 1,5	0,1 – 2,4	1,5 – 2,5	0,5 – 1,8	0,3 – 2,3	-

Fázová analýza ukázala, že většina těchto prvků je v odprachu přítomna ve formě oxidů nebo ve formě sloučenin se spinelovou strukturou. Méně často se vyskytují vázané v chloridech, případně v jiných sloučeninách [5].

Majoritní podíl v odprachu převážně tvoří oxid zinečnatý, oxidy železa a franklinit [2].

2.2.1 Majoritní podíl odprachu

Oxid zinečnatý (ZnO)

K tvorbě oxidu zinečnatého dochází zejména při oxidaci kyslíkem vypařeného zinku z taveniny. Následným ochlazením a kondenzací vzniká oxid zinečnatý. Jeho množství v odprachu je důležité, jelikož je tato sloučenina rozpustná jak v kyselinách, tak v hydroxidech. Využitím vlastností tohoto oxidu je vhodné pro zpracování zinku [6].

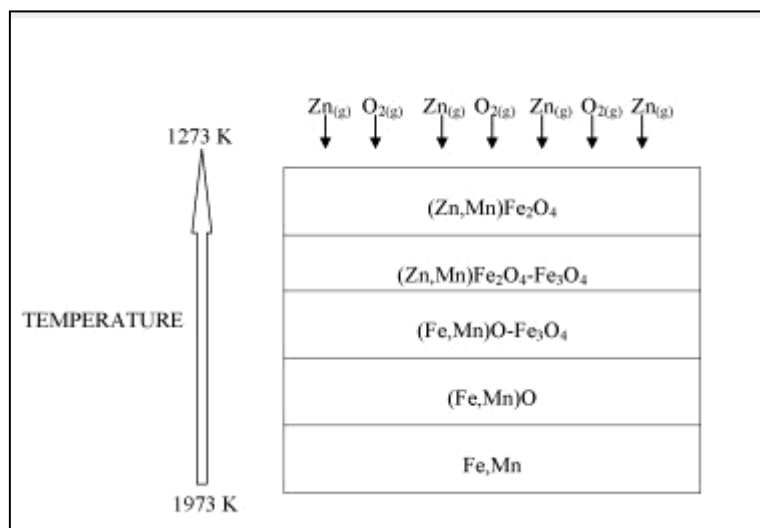
Oxidy železa (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4)

K tvorbě oxidů železa dochází výše uvedenými mechanismy. Tyto oxidy jsou rozpustné v kyselinách, kromě směsného oxidu Fe_3O_4 , jenž vzniká reakcí FeO a Fe_2O_3 . Pro Fe_3O_4 je typická jeho spinelová struktura [6].

Franklinit ($(\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-x-y})\text{Fe}_2\text{O}_4$)

Na formování franklinitu v teplotním rozsahu od 926 – 1 727 °C se podílí kyslík, zinek, mangan a železo. Všechny tyto prvky musí být přítomny v atmosféře peci (teplota varu zinku je 907 °C, zatím co teplota varu manganu je 2 062 °C a teplota varu železa je 2 861 °C). Oxidací jednotlivých prvků a postupnou kondenzací dochází ke vzniku franklinitu. Při kondenzaci nejdříve vznikají sloučeniny manganu a železa, následovným ochlazením dochází k reakci s párami zinku. Franklinit stejně jako Fe_3O_4 se vyznačuje spinelovou strukturou [7].

Schéma vzniku franklinitu je uvedeno v obrázku č. 2.



Obrázek č. 2: schéma vzniku franklinitu [7].

2.3 Zpracování

Jak už bylo výše uvedeno, podstatou hydrometalurgického zpracování odprachu za účelem získání zinku, je převedení zinku do roztoku použitím vhodného rozpouštědla. Následnou úpravou je získán produkt s využitím v průmyslu.

Proces hydrometalurgického zpracování má různé podoby, často bývá rozdělen do více stupňů. Např. v AMAX R&D centru byl stanoven proces dvoustupňového loužení ocelářského odprachu v kyselině sírové. První stupeň loužení probíhá v kyselině sírové při atmosférickém tlaku a při pH 2,5 – 3,5. Za těchto podmínek dochází k extrakci zinku a minimálního množství železa. Po očištění roztoku je pak zinek získán elektrolýzou. Zbytek z prvního stupně loužení je pak poslán do autoklávu, kde proběhne téměř kompletní rozpuštění zinku za zvýšeného tlaku a teploty. Železo obsažené v roztoku je transformováno do formy nerozpustného hematitu (Fe_2O_3), který pak může být zpátky přidáván do ocelářských pecí [8].

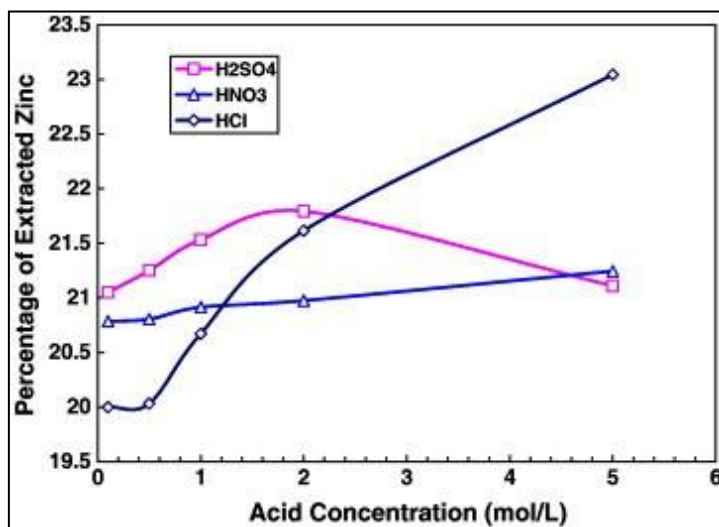
Modifikovaná verze ZINCEX procesu rovněž využívá kyseliny sírové jako rozpouštědla. Vzniklý roztok je následně zbaven od nečistot, jako jsou železo, hliník a oxid křemičitý. K tomuto účelu se využívá vápno nebo hydroxidy. Zinek je pak extrahován použitím D2EHPA (di-2-ethylhexyl fosforečná kyselina) a elektrolýzy [8].

Jiné procesy využívají naopak pro loužení alkalického roztoku. Např. CEBEDEAU proces zahrnuje zpracování ocelářského odprachu v roztoku NaOH koncentrace 6 – 12 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, při teplotě kolem 95°C. Zinek je následně z roztoku získán elektrolýzou [9].

2.3.1 Kyselé zpracování

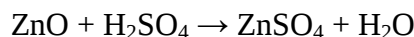
Studie [10] zabývající se zpracováním odprašků hydrometalurgickým způsobem uvádí srovnání tří kyselin v účinnosti extrahování zinku. Srovnávanými kyselinami byly kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková. Srovnáváním účinnosti extrakce těchto kyselin, vždy stejné koncentrace, se ukázalo, že do koncentrace přibližně 2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, je nejvhodnější použít kyselinu sírovou. Avšak zvýšením koncentrace kyseliny chlorovodíkové, dochází k vyšší extrakci zinku, ve srovnání s kyselinou sírovou. Hlavní výhodou použití kyseliny sírové spočívá v nerozpustnosti nechtěných kovů, jako je např. olovo. Nevýhodou je značná extrakce železa [10].

V obrázku č. 3 je znázorněna grafická závislost extrakce zinku na koncentraci vybrané kyseliny.

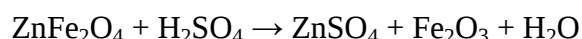
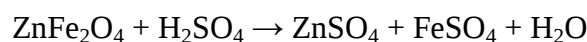


Obrázek č. 3: účinnost loužení v rozdílných kyselinách [10].

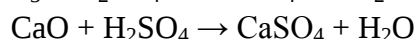
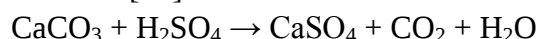
Primárním zdrojem zinku v odprachu je oxid zinečnatý, jenž ochotně reaguje s kyselinou sírovou za vzniku síranu zinečnatého, reakce bude probíhat podle následující rovnice [11]:



Sekundárním zdrojem zinku v odprachu je franklinit. Ten se ovšem vyznačuje velice odolnou spinelovou strukturou. K reakci franklinitu s kyselinou sírovou za laboratorní teploty prakticky nedochází, nebo je její průběh velice pomalý. K zrychlení této reakce může přispět vyšší teplota v reakční směsi. Reakce pak bude probíhat podle následujících rovnic [11]:

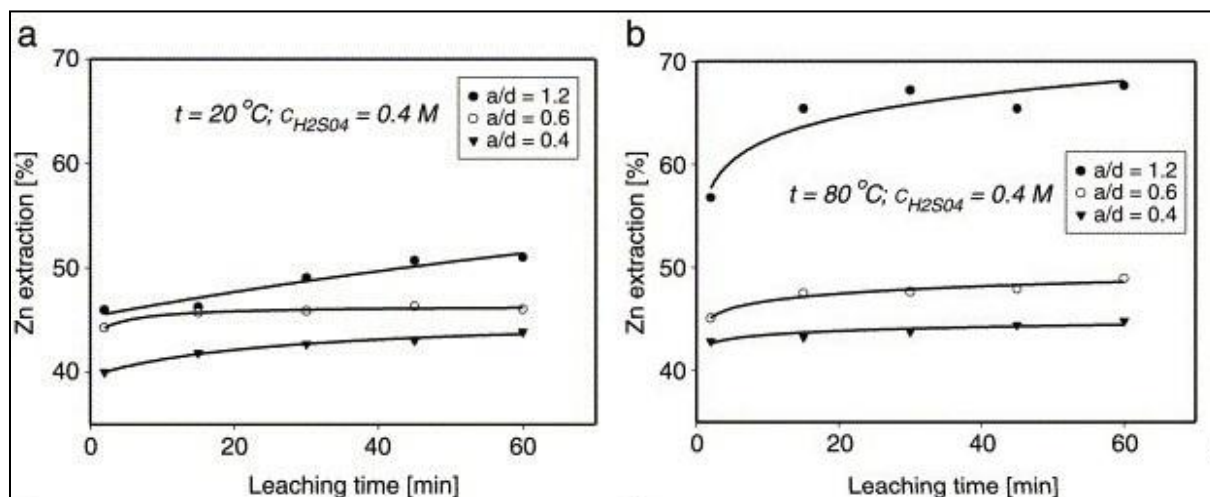


Zvýšením teploty reakční směsi dosáhneme sice požadované vyšší extrakce zinku do roztoku. Avšak s rostoucí teplotou nedochází jen k vyšší extrakci zinku, ale rovněž k vyšší extrakci železa, což je nežádoucí pro následné zpracování roztoku získaného loužením. Mimoto dochází během loužení k řadě dalších reakcí. S kyselinou sírovou bude reagovat např. přítomný uhličitán vápenatý či oxid vápenatý za vzniku síranu vápenatého. Reakce budou probíhat podle následujících rovnic [11]:

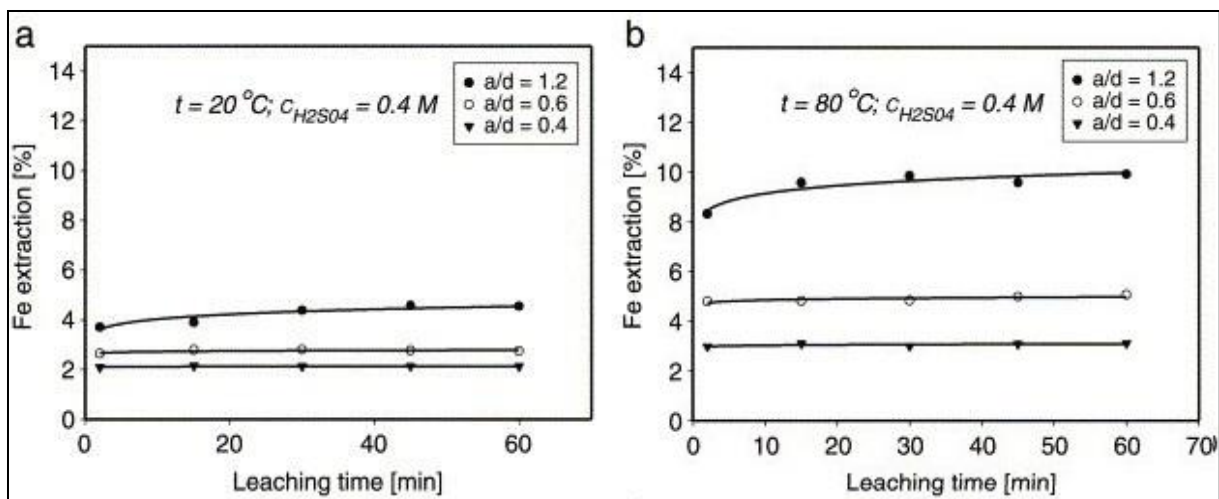


Dalším faktorem, který má vliv na extrakci zinku, je poměr objemu použité kyseliny k samotnému odprachu. Postupným zvyšováním tohoto poměru je dosaženo daleko vyšší extrakce [11].

V obrázku č. 4 je uveden příklad vlivu teploty a poměru kyseliny k odprachu na extrakci zinku a v obrázku č. 5 je uveden příklad vlivu teploty a poměru kyseliny k odprachu na extrakci železa.



Obrázek č. 4: srovnání vlivu teploty a poměru kyselina:odprach na extrakci Zn [11].



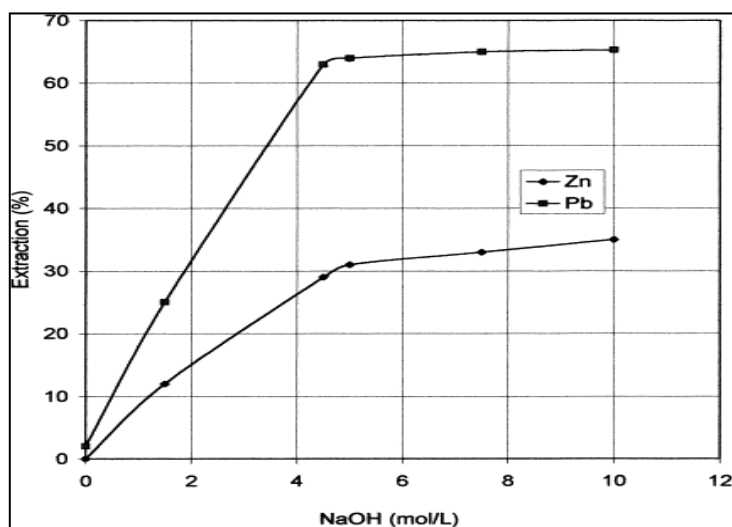
Obrázek č. 5: srovnání vlivu teploty a poměru kyselina:odprach na extrakci Fe [11].

Doba pro zpracování odprachu v kyselině je krátká, již při 10 – 20 min je dosaženo maximální extrakce. Jedná se tedy o rychlý proces. Delší doba loužení má jen nepatrný vliv na extrakci zinku. V tomto konkrétním případě bylo vhodným poměrem kyselina:odprach (1,2:1), teplotě 80 °C a kyseliny sírové o koncentraci 0,4 mol·dm⁻³; dosaženo 67% účinnosti extrakce zinku [11].

2.3.2 Alkalické zpracování

Pro tento zvolený způsob zpracování je vhodné použít hydroxid sodný. Na rozdíl od kyselého loužení, nedochází při alkalickém loužení k přechodu železa do roztoku. Železo se při styku s hydroxidem sodným pasivuje a nedochází k reakci. Naopak do roztoku přechází nežádoucí olovo. Stejně jako při kyselém zpracování, tak i při alkalickém zpracování je potřeba určit vhodnou koncentraci hydroxidu sodného. Srovnáním kyselého a alkalického média je patrné, že při alkalickém loužení je zapotřebí větší koncentrace roztoku. Při nižších koncentracích dochází k nízké extrakci zinku do roztoku. Vhodná koncentrace roztoku hydroxidu sodného je 5 mol·dm⁻³. Použitím roztoků s vyšší koncentrací již nedochází k výraznějším změnám v účinnosti extrakce zinku [3].

Vliv koncentrace na loužení je znázorněn v obr. č. 6.

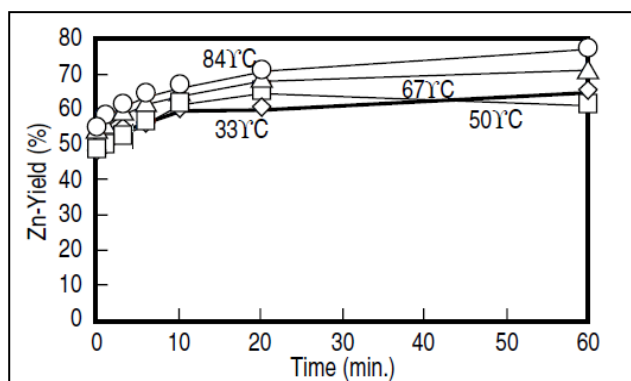


Obrázek č. 6: vliv koncentrace NaOH na extrakci Zn a Pb [3].

Výrazný rozdíl mezi kyselým a alkalickým zpracováním je v délce loužení. Zatímco kyselé loužení probíhá během 10 – 20 min, tak alkalické loužení trvá až desítky hodin [3].

Rovněž účinek teploty na extrakci je v obou případech rozdílný. Zatímco při kyselém loužení dochází ke zvýšení extrakce s rostoucí teplotou, tak při alkalickém loužení nehraje teplota příliš velkou roli [1].

Příklad vlivu teploty na extrakci zinku při alkalickém zpracování je uveden v obrázku č. 7.



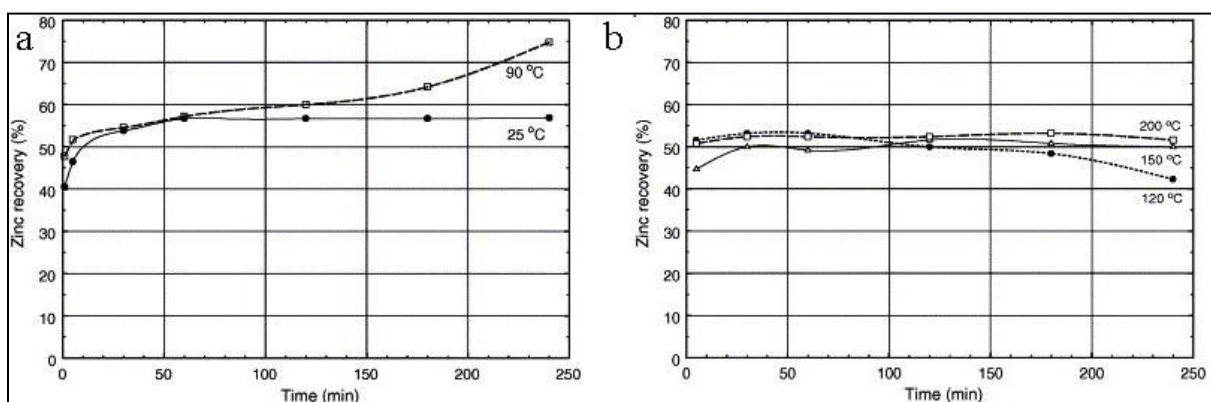
Obrázek č. 7: vliv teploty na extrakci Zn [1].

Při loužení odprachu v roztoku hydroxidu sodného se ukázalo, že vhodným poměrem odprachu k hydroxidu sodnému je poměr 1:3 [g:cm³]. Při vyšším poměru je dosaženo jen nepatrného zvýšení extrahovaného zinku i olova [3].

Lepších výsledků extrakce je dosaženo, když je odprach nejdříve vystaven přímému působení pevného NaOH a současným zvyšováním teploty. Tento krok má vliv na zvýšení účinku extrakce. Následným loužením odprachu v požadovaném množství 5 mol·dm⁻³ roztoku NaOH je dosaženo až 70% extrakce zinku z odprachu. Zároveň dochází ke snížení přechodu olova do roztoku. Výrazný vliv na zpracování odprachu má i hydrolýza odprachu. Při 4 hodinovém působení vody na odprach v poměru 1:1 [g:cm³], následným působením pevného NaOH na odprach a loužením v 5 mol·dm⁻³ roztoku NaOH, může být dosaženo až 96% extrakce zinku [3].

Výsledky studie [12] naznačují, že je vhodnější použít loužení odprachu při atmosférickém tlaku. Loužením odprachu při vyšším tlaku a teplotě nedocházelo k zvýšení účinku extrakce.

V obrázku č. 8 je uveden účinek loužení zinku za atmosférického tlaku i za zvýšeného.



Obrázek č. 8: a, účinek extrakce Zn při atmosférickém tlaku; b, účinek extrakce Zn při zvýšeném tlaku [12].

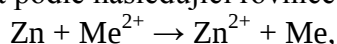
2.4 Další kroky uplatňující se při hydrometalurgickém zpracování odprachu

Během zpracování odprachu se často uplatní i další kroky, které vedou k větší čistotě výsledných produktů. Některé kroky mají i pozitivní vliv na zvýšení účinnosti extrakce žádaného zinku.

2.4.1 Cementační srážení

Cementační srážení slouží k odstranění nežádoucích nečistot z roztoku získaného loužením odprachu v kyselině sírové nebo roztoku hydroxidu sodného.

Podstatou cementačního srážení je vytěšňovací reakce, kdy je elektropozitivnější prvek vytěšněn prvkem elektronegativnějším. K tomu to účelu se hodí kovový zinek v práškové formě, jehož přidávkou dochází k precipitaci nečistot. Při kyselém loužení je to zejména měď (Cu), nikl (Ni) nebo kobalt (Co). V případě alkalického loužení je to olovo (Pb), měď (Cu) a chrom (Cr). Reakce bude probíhat podle následující rovnice:



kde Me = Cu, Ni, Cd, Co, Cr, Pb [8].

Literatura [13] uvádí, že při zpracování odprachu kyselým loužením je vhodné provádět cementační srážení v oblasti pH 4 – 5 a to při 5-ti násobném stechiometrickém přebytku zinku k nečistotám.

Při cementačním srážení roztoku získaného alkalickým loužením, je dostačující použít 1,2 násobek stechiometrického množství práškového zinku k olovu, obsaženému v roztoku. S rostoucím stechiometrickým množstvím zinku sice dochází k nárůstu vysrážených nečistot, avšak jen nepatrně. Výraznější vliv na účinnost cementačního srážení má teplota. Po dobu 3 hod, při teplotě 50 °C je z roztoku odstraněna značná část nečistot, vyšší teplota již na cementační srážení nemá vliv, jak poukazuje tabulka č. 2 [9].

Tabulka č. 2: účinek srážení nežádoucích kovů při poměru 1,2 Zn:1 Pb, po dobu 3 hod [9].

Teplota [°C]	Účinnost srážení [%]				
	Pb	Cu	Cd	Fe	Cr
50	96	76	89	61	75
60	96	76	90	62	75

2.4.2 Oxidační srážení

Oxidační srážení slouží podobně jako cementační srážení k odstranění nečistot z roztoku získaného loužením odprachu v kyselině sírové. Jeho funkcí je odstranění manganu z roztoku. Pomocí oxidačního činidla jsou manganaté ionty (Mn^{2+}) vysráženy ve formě nerozpustného oxidu manganičitého (MnO_2). Jako oxidační činidlo je uváděn ozón (O_3), směs oxidu siřičitého s kyslíkem (SO_2/O_2), kyselina peroxosírová (H_2SO_5) a jiné [14].

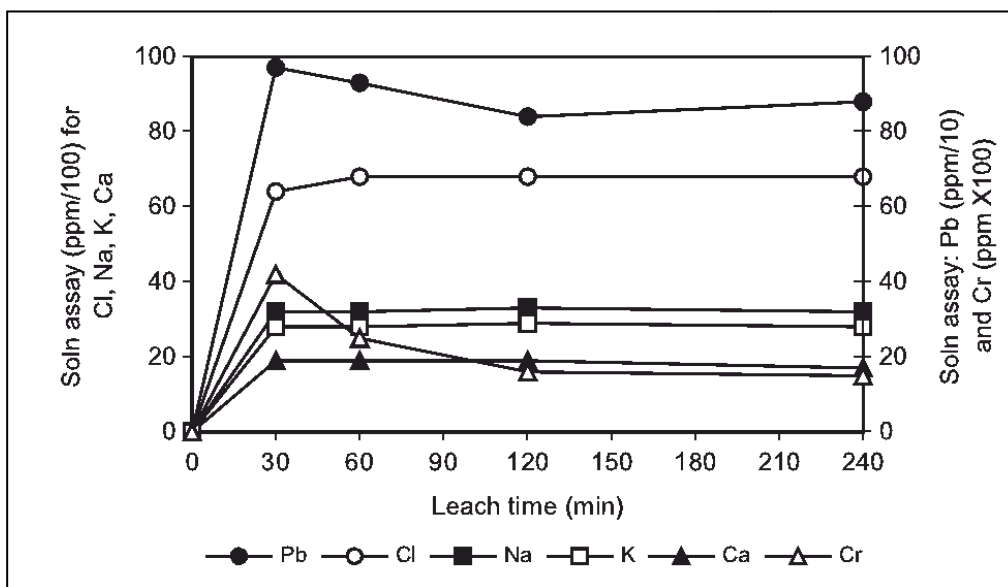
Jiná literatura uvádí jako oxidační činidlo chlornan sodný (NaClO) v 1,2 násobném stechiometrickém přebytku při pH 4 – 5 [13].

2.4.3 Hydrolýza

Kromě toho, že se hydrolýza podílí na vyšší účinnosti při extrakci zinku, jak je popisováno výše (viz 2.3.2 Alkalické zpracování), má hydrolýza také vliv na odstranění některých prvků, které by mohly následně zkomplikovat zpracování, nebo by mohly svou přítomností znečišťovat výsledný produkt.

Při hydrolýze dochází k rozpuštění některých sloučenin obsažených v ocelářenském odprachu. Hydrolýza má vliv na odstranění zejména chloru (Cl), draslíku (K), síry (S), sodíku (Na), olova (Pb) a vápníku (Ca). Při teplotě 25 °C a 4 hod působení vody na odprach v poměru 1:3 [cm³:g], může dojít k celkovému odstranění chloru a k téměř celkovému odstranění draslíku z roztoku. Současně dochází k značné extrakci síry a sodíku, v menším množství je extrahován i vápník a olovo. Rovněž dochází k zanedbatelné extrakci jiných prvků, jako je zinek, železo a mangan [15].

Obrázek č. 9 znázorňuje účinek hydrolýzy na extrakci prvků.



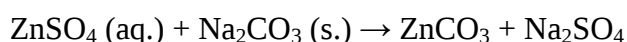
Obrázek č. 9: graf závislosti extrakce prvků na době hydrolýzy [15].

2.5 Zpracování na využitelné produkty

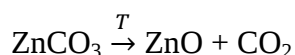
Následným zpracováním roztoku získaného po loužení odprachu v roztoku kyseliny nebo hydroxidu můžeme získat rozmanité produkty. Provedeme-li třeba odpaření, precipitaci pomocí určitého srážedla, či elektrolýzu, můžeme zpracováním roztoku získaného loužením odprachu získat např. síran zinečnatý (ZnSO_4), uhličitán zinečnatý (ZnCO_3), hydroxid zinečnatý (Zn(OH)_2), oxid zinečnatý (ZnO), zinek (Zn) nebo oxid manganičitý (MnO_2).

Krystalický ZnSO_4 připravíme odpařením vody z roztoku ZnSO_4 . Využívá se jako mořidlo při potisku tkanin, při výrobě hedvábí, při penetraci dřeva, při galvanickém pokovování. Je součástí krmení pro zvířata, případně se využívá k přípravě jiných sloučenin zinku [16].

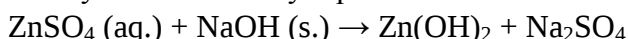
ZnCO_3 připravíme precipitací z roztoku síranu zinečnatého uhličitánem sodným podle rovnice:



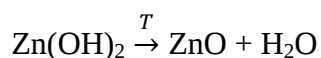
Používá se při výrobě keramiky, jako přísada pro pryže a plasty, kde má funkci retardéru hoření. Přidává se do krémů, mastí a kosmetiky, případně se používá jako lokální antiseptikum. Rovněž by se dal tepelným rozkladem využít pro přípravu ZnO podle následující rovnice [16]:



Zn(OH)_2 můžeme připravit buď odpařením vody z roztoku ZnOH , nebo precipitací z roztoku síranu zinečnatého hydroxidem sodným podle rovnice:



Hydroxid zinečnatý nemá zvláštní využití. Může ovšem sloužit k přípravě jiných sloučenin zinku, zejména ZnO podle rovnice:



Oxid zinečnatý se využívá jako bílý pigment, při přípravě smaltů, neprůhledných brýlí. Pro pryže se používá jako retardér hoření a pro plasty jako UV absorbent. Také bývá součástí baterií [16].

Čistý zinek můžeme připravit elektrolyticky z roztoku ZnSO_4 , nebo roztoku ZnOH_2 . Používá se jako ochrana jiných kovů před korozi. Je součástí různých slitin s hliníkem, případně mědí a hořčíkem. Tyto slitiny nacházejí uplatnění především v automobilovém a elektronickém průmyslu [16].

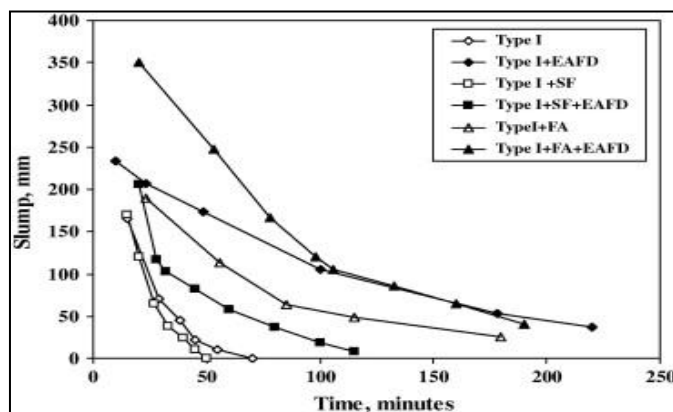
MnO_2 vzniká při čištění roztoků od manganu oxidačním srážením. Přidává se do alkalických baterií [16].

Kromě samotných produktů vzniká při zpracování celá řada odpadů jak ve formě pevných částic, tak ve formě roztoků. Jedná se především o zbytek odprachu po loužení, filtrát po hydrolýze, filtrát po oxidačním srážení a sraženina po cementačním srážení. Pro svůj obsah těžkých kovů musí být s těmito odpady náležitě nakládáno.

2.6 Přísada betonu

Kromě toho, že se dá odprach využít jako sekundární zdroj významných kovů, dá se tento odprach využít alternativním způsobem a to jako aditivum do betonu. Experimenty ukázaly, že nahrazením 2 % obyčejného portlandského nebo směsného cementu může vylepšit mechanické vlastnosti a trvanlivost betonů. Přídavek zajišťuje zpracovatelnost betonu díky prodloužení retenční doby poklesnutí. To by mělo mít především vliv při práci v horké a suché oblasti [17].

Vliv odprachu na retenční dobu poklesnutí je uveden v obrázku č. 10.



Obr. č. 10: závislost sednutí na čase různých směsí [17].

Odprach z ocelářských pecí má také vliv na absorpci vody, dochází ke snížení absorpce v rozsahu od 11– 14 %. Omezuje i propustnost chloridových iontů v rozsahu 11 – 52 % v závislosti na typu cementu a složení směsi. Nízká propustnost chloridů zaručuje delší odolnost vůči korozi ocelí vyztužených betonů. Takovýto vliv odprachu může zajistit betonu delší životnost [17].

2.7 Metody

2.7.1 Rentgenová fluorescenční analýza

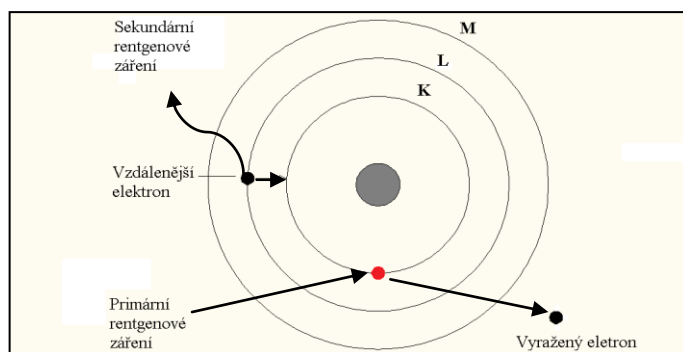
Rentgenová fluorescenční analýza (x-ray fluorescence – XRF) je vhodná pro kvalitativní a zároveň kvantitativní elementární analýzu prvků. Jedná se o nedestruktivní formu testování. Námí prováděná XRF analýza byla provedena pomocí přístroje XENOMETRICS EX-6600 SSD, jenž je uveden na obrázku č. 11.



Obrázek č. 11: XENOMETRICS EX-6600 SSD, na kterém byla prováděna XRF analýza [18].

2.7.1.1 Princip metody

Metoda je založena na sledování sekundární emise rentgenového záření vzorku. Primárním rentgenovým zářením dochází k vyrazení elektronu z nižších hladin atomu a vzniku mezery, která je následně zaplněna elektronem z některé vyšší energetické hladiny atomu. Množství emisní energie je pak dáno energetickým rozdílem hladin, mezi kterými se uskutečnil přesun elektronu. Tento rozdíl určuje vlnovou délku emitovaného fotonu charakteristického záření [19]. Na obrázku č. 12 je znázorněno vyrazení elektronu a vznik sekundárního záření.



Obrázek č. 12: schéma vyrazení elektronu a vznik sekundárního záření.

2.7.1.2 Zdroj primárního záření

Zdrojem rentgenového záření je rentgenová lampa – rentgenka. Ta je v klasické konstrukci tvořená evakuovanou nádobou s výstupním okénkem tvořeným z berylia se dvěma elektrodami – katodou a anodou. Katoda bývá většinou wolframová a anoda je většinou tvořena z destičky kovu, jehož záření je použitelné pro analytické účely (Ag, Mo, Rh, Au). Mezi těmito elektrodami se udržuje vysoký potenciálový spád (až desítky kV). Elektrony produkované žhavenou katodou jsou urychlovány v elektrickém poli s vysokým napětím (řádově desítky až stovky kV). V místě dopadu elektronů na anodu vzniká charakteristické rentgenové záření. Jako alternativa rentgenky se taky používají radioizotopy nebo se využívá techniky buzení polarizovaným rentgenovým zářením [20].

2.7.1.3 Detektory

Pro detekci rentgenového záření se používají tři základní typy detektorů, jejichž úkolem je přenést dopadající fotony rentgenového záření na napěťové pulsy, které vyhodnocuje elektronika. Mezi detektory patří: plynově proporcionální detektory, scintilační detektory a polovodičové detektory [20].

2.7.1.4 Zpracování výsledků

Pro zpracování výsledků se používá buď metoda využívající standardů, nebo metoda absolutní, jenž vychází ze vztahů mezi naměřenou intenzitou a koncentrací prvku. Metoda při svých výpočtech využívá tzv. *fundamentální parametry*.

Pro lepší porozumění těchto výpočtů vycházíme z předpokladu, že ve vzorku probíhá pouze primární fluorescence. Výpočet je založen na období Lambert-Beerova zákona, kde je počáteční záření (I_0) vstupující do vzorku oslabeno vlivem absorpce vzorku. Výsledné záření (I) je pak dáno vztahem:

$$I = I_0 - dI$$

Absorbované záření (dI) i -tého prvku, jenž způsobuje jeho excitační stav, je popsáno rovnicí:

$$dI_i = I_0 \cdot (c_i \cdot \mu_i \cdot \rho \cdot dx) \cdot e^{(-\mu_s \cdot \rho \cdot x)},$$

kde c_i je koncentrace i -tého prvku, μ_i je hmotnostní absorpční koeficient i -tého prvku, μ_s je hmotnostní absorpční koeficient, ρ je hustota vzorku a x je tloušťka vzorku.

Při výpočtech se ovšem musí počítat i s dalšími faktory ovlivňující výsledek. Jedním z těchto faktorů je *excitační faktor* (Q), který je dán následující rovnicí:

$$Q = J_K \cdot g_{K\alpha} \cdot \omega_K$$

Excitační faktor v sobě zahrnuje pravděpodobnosti fotoionizační emise. První pravděpodobnost je, že dojde právě k emisi z hladiny K než z hladiny L nebo M. Tato pravděpodobnost je dána tzv. *absorbčním skokovým poměrem* (J_K) a je popsána rovnicí:

$$J_K = \frac{(r_K - 1)}{r_K}$$

Koeficient r_K představuje poměr hmotnostního absorpčního koeficientu k absorpční hraně K.

Druhá pravděpodobnost, zahrnutá v excitačním faktoru, je *pravděpodobnost přechodu* ($g_{K\alpha}$), která nám určuje, s jakou pravděpodobností dojde k emisi z hladiny K_α než z jiných hladin K. Pravděpodobnost přechodu je popsána rovnicí:

$$g_{K\alpha} = \frac{I \cdot K_\alpha}{I \cdot K_\alpha + I \cdot K_{\alpha\beta}}$$

Třetí pravděpodobnost, že dojde k záření z K_{α} hladiny a ne vyražení Augerového elektronu, je popsána *fluorescenčním výtěžkem* (ω_K).

Cestou k detektoru může dojít k oslabení fluorescenčního záření (E_i), změna je zahrnuta v následujícím členu rovnice:

$$e^{(-\mu_{s,E_i} \cdot \rho \cdot x)}$$

Do výpočtů je zahrnován i poměr úhlu (Ω) vstupujícího záření do detektoru k celkovému úhlu 4π .

Výsledný vzorec intenzity i -tého prvku zahrnující primární fluorescenci má tvar:

$$I_i = \frac{I_0 \cdot c_i \cdot \mu_i \cdot Q \cdot \Omega}{4 \cdot \pi \cdot (\mu_s + \mu_{s,E_i})} \cdot (1 - e^{-\rho \cdot h \cdot (\mu_s + \mu_{s,E_i})})$$

Při konečném výpočtu se však používá korekce na tlustou nebo tenkou vrstvu vzorku. Tento výpočet, jak bylo na začátku uvedeno, je uveden pro primární fluorescenci, ovšem nemůžeme opomenout ani sekundární fluorescenci, která může probíhat až v 50 % případech, zatímco terciární fluorescenci probíhá maximálně v 2 – 3 %. Ovšem korekce pro sekundární či terciární fluorescenci jsou velice náročné [21].

2.7.1.5 Matriční efekt

Vlivem matričního efektu dochází k záměně spektrálních čar za spektrální čaru blízkého prvku, který je rovněž obsažen v matici. Nebo se může jednat o záměnu spektrálních čar jiné série. Vlivy matričního efektu můžeme rozdělit na dvě kategorie, a to na fyzikální a chemické.

Fyzikální interference mohou být způsobeny např. skupenstvím, granulometrií.

Mezi dominující chemické interference patří *sekundární absorpce*. Jedná se o absorpci vybuzeného charakteristického záření analyzovaného prvku A matričním prvkem M. Pro tento případ platí, že protonové číslo prvku M je menší než protonové číslo prvku A. Dalšími významnými interferencemi mohou být *primární přibuzování* a *primární absorpce*. Při primárním přibuzování dochází k buzení prvku A charakteristickým zářením matričního prvku M. Musí platit, že protonové číslo prvku M je větší než prvku A. Primární absorpce je způsobena absorpcí primárního záření maticí, dochází tak ke snížení účinnosti buzení analyzovaného prvku A [22].

2.7.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (x-ray diffraction – XRD) je nedestruktivní metodou, zjišťující fázové složení vzorku. Námi prováděná XRD analýza byla provedena za pomoci přístroje EMPYREA, který je uveden na obrázku č. 13.



Obrázek č. 13: DIFRAKTOMETR – EMPYREA, na kterém byla prováděna XRD analýza [23].

2.7.2.1 Princip metody

Metoda využívá rentgenového záření z toho důvodu, že vlnová délka rentgenových paprsků je řádově shodná s meziatomovými vzdálenostmi v pevných látkách. Při interakci monochromatického rentgenového záření (záření jedné vlnové délky) se zkoumaným vzorkem dochází k interakci záření s elektrony atomů tvořící vzorek, které jsou následně rozkmitány na frekvenci zdrojového primárního záření vybuzeného z rentgenky. Tyto rozkmitané elektrony se pak stávají zdrojem pružně rozptýleného sekundárního záření, které má shodnou vlnovou délku s primárním zářením. Během rozptylu, jenž je způsoben trojrozměrnou krystalickou strukturou, dochází k interferenci vln záření, kdy může nastat zesílení, zeslabení nebo zánik těchto vln. Tento proces je nazýván difrakcí. Aby došlo k samotné difrakci v určitém směru, musí být splněna *Braggova difrakční podmínka*, kde je difrakce paprsku připodobňována k reflexi primárního paprsku, jenž musí dopadnout na soubor rovnoběžných mřížkových rovin (hkl) s mezirovinovou vzdáleností d_{hkl} právě pod úhlem Θ , aby došlo k jeho odrazení. Tato podmínka je popisována vztahem:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\Theta,$$

kde n udává řád reflexe a λ je vlnová délka primárního rentgenového záření. Výsledkem difrakčního procesu je vznik tzv. difrakčního obrazu. Studium difrakčního obrazu pak zjistíme jeho vnitřní strukturu a složení vzorku [24].

2.7.2.2 Zdroj primárního záření

Zdrojem primárního záření je stejně jako při XRF analýze rentgenka, která je popsána výše (viz 2.7.1.2 Zdroj primárního záření).

2.7.2.3 Detektory

Mezi detektory patří: plynově proporcionální detektory, scintilační detektory a polovodičové detektory [19].

2.7.3 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

Tato technika kombinuje indukčně vázané plazma (ICP – inductively coupled plasma), které slouží jako zdroj iontů, a hmotnostního spektrometru (MS – mass spectrometry), který slouží pro detekci těchto částic. ICP-MS je technika sloužící k prvkové analýze. Výhodou této techniky je dosažení nižších detekčních limitů než u jiných technik. Detekční limit se pohybuje od $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ – $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nižších detekčních limitů je zejména dosaženo při detekci těžkých kovů [25].

Námi prováděna ICP-MS analýza byla provedena na přístroji THERMO XSERIES 2, který je zobrazen na obrázku č. 14.



Obrázek č. 14: THERMO XSERIES 2 [26].

2.7.3.1 Princip metody

Do plazmového hořáku je přiváděn vzorek ve formě aerosolu, který vzniká díky zmlžovači v mlžné komoře a inertního plynu (Ar). V indukčně vázaném plazma, jehož teplota se zpravidla pohybuje mezi 7 000 – 8 000 K, vzniká pára, následné atomy a ionty. Plazma je buzeno a udržováno díky indukční cívce [25].

Mezi ICP a MS je umístěna expanzní komora, která je ohraničena dvěma kužely. Tzv. vzorkovacím kónusem a skimmer kónusem. Expanzní komora slouží k přechodu mezi atmosférickým tlakem, ve kterém pracuje ICP, a evakuovaným prostředím (10^{-5} Pa), ve kterém pracuje MS. Vzniklým tlakovým spádem jsou ionty urychlovány do hmotnostního analyzátoru rychlostí překračující rychlost zvuku [20].

Před samotným hmotnostním analyzátozem je umístěna iontová optika, sloužící k odstranění rušivých fotonů a následnému usměrnění toku iontů do hmotnostního analyzátoru [25].

Urychlené ionty vstupují do kvadrupólu, který je tvořen čtyřmi tyčovými elektrodami, na které je přiváděno stejnoměrné napětí a radiofrekvenční pole. Konkrétní nastavení těchto veličin umožňuje pohyb jen iontům s určitou hodnotou m/z . Ionty s jinou hodnotou m/z neprojdou. Nastavení kvadrupólu se postupně mění a umožňuje zachytit různé ionty obsažené v analyzovaném vzorku [19].

2.7.3.2 Detektory iontů

Mezi detektory ICP-MS metody patří iontové detektory, které převádějí proud dopadajících iontů na proud elektronů. Patří zde elektronové násobiče, Faradayova miska a detektor s konverzní dynodou a fotonásobičem [20].

2.7.4 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovacího elektronového mikroskopu (scanning electron microscopy – SEM) se využívá při studiu povrchu pevných látek. Námi provedená analýza byla provedena na přístroji JEOL JSM-7600F, který je uveden na obrázku č. 15.



Obrázek č. 15: přístroj JEOL JSM-7600F, na kterém byla prováděna SEM-EDS analýza [27].

2.7.4.1 Princip metody

Při interakci primárního elektronového paprsku s analyzovaným vzorkem vzniká řada signálů, jejichž detekcí získáváme informace o analyzovaném vzorku. *Sekundární elektrony* – vznikají vyražením z atomu primárními elektrony. Jejich detekce je stěžejní pro zobrazování mikrostruktury povrchů vzorků. *Zpětně odražené elektrony*, původně primární elektrony, které jsou odraženy od vzorku. Zpětně odražené elektrony mají nepatrně nižší energii než primární elektrony. Jejich detekcí se získává kontrast vzorků. Rozlišovací schopnosti SEM jsou přímo závislé na průměru elektronového paprsku. K jeho zmenšení slouží několik čoček, které jsou umístěny mezi katodou a anodou. Výsledný elektronový paprsek tak může nabýt průměru nižšího jak 10 nm. *Augerovy elektrony a rentgenové záření*, jejich detekcí získáváme informace o kvalitativním a kvantitativním složení vzorků. Rentgenové záření vzniká zaplněním vzniklé díry po vyraženém elektronu elektronem z vyšší hladiny. Dochází pak k vyzáření energie. Buď to je tato energie vyzářena ve formě rentgenového záření, nebo je tato energie zdrojem pro uvolnění elektronu z vyšší slupky. Takto uvolněné elektrony se označují jako Augerovy elektrony. *Katodoluminiscence*, jedná se o světelné záření, které nám může poskytnout obecné informace o prvcích velmi malé koncentrace ($10^{-6} - 10^{-3}$). Vzniká aktivacími atomy nebo malým zářením vzniklým rekombinací [28, 29].

2.7.4.2 Zdroje elektronů

Elektrony mohou být emitovány pomocí termoemisního zdroje (wolframové vlákno, krystal LaB_6) nebo pomocí autoemisního zdroje, kde je emise elektronů vyvolána silným elektrickým polem – nízkoteplotní autoemisní trysky (studené wolframové vlákno leptané do hrotu), či působením teploty a elektrického pole – termoautoemisní zdroje (TF W(100)). Kromě toho se využívá i jiných typů emisí elektronů jako je například Schottkyho emise [29].

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je pro teoretickou část literární rešerše dosavadních poznatků o zpracování a využití ocelářenských odprachů z elektrických obloukových a indukčních pecí. Cílem praktické části je připravit zpracováním ocelářského odprachu produkty bohaté na zinek. To obnáší optimalizaci pracovních postupů s ohledem na jejich účinnost, čistotu produktu a ekonomickou náročnost technologie.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Charakterizace materiálů

Výroba oceli v elektrické obloukové peci je členěna do několika technologických kroků. Jedním z kroků výroby je i odsávání prachu, aby tyto prachové částice neznečišťovaly okolí. Námi zpracovávaný odprach pocházel z firmy PILSEN STEEL s.r.o. a dělíme jej na tři základní skupiny:

1. odprach z cyklonu
2. odprach z rukávcového filtru
3. odprach s vysokým obsahem zinku

Pro naši práci jsme měli k dispozici dvě série odprašků:

1. série odebrána v březnu – menší množství, které sloužilo pro analýzu odprašků.
2. série odebrána v srpnu – větší množství, které sloužilo pro samotné testování.

Pro prvkovou analýzu bylo použito XRF analýzy s vyhodnocením pomocí funkce *fundamental parameters* (viz 2.7.1.4 Zpracování výsledků). Nutno zdůraznit, že se jedná o semikvantitativní analýzu. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 3 a č. 4.

Tabulka č. 3: XRF analýza odprašků 1. série odebrané v březnu [hm. %].

Druhy odprašků:	Zn	Fe	Ca	Mn	Cr
Cyklon	7,19	74,88	11,36	5,03	1,54
Rukávcový filtr	37,04	44,60	9,93	7,30	1,13
Bohaté na Zn	96,76	3,24	-	-	-

Tabulka č. 4: XRF analýza odprašků 2. série odebrané v srpnu [hm. %].

Druhy odprašků:	Zn	Fe	Ca	Mn	Cr
Cyklon	7,49	72,86	12,53	5,20	1,92
Rukávcový filtr	32,96	50,25	7,88	7,50	1,41
Bohaté na Zn	96,53	3,27	0,11	0,09	-

Jak je vidět z XRF analýzy, tak prvkové složení jednotlivých typů odprachů v závislosti na datu odběru, je velice podobné. Při výrobě oceli tak nevzniká pokaždé jiné složení odprachu.

Jako příklad XRF analýzy uvádíme v obrázku č. 16 spektrum pro odprach z rukávcového filtru.

Rentgenovou difrakční analýzou bylo zjištěno fázové složení jednotlivých typů odprašků. Výsledky složení odprašků jsou uvedeny v tabulce č. 5.

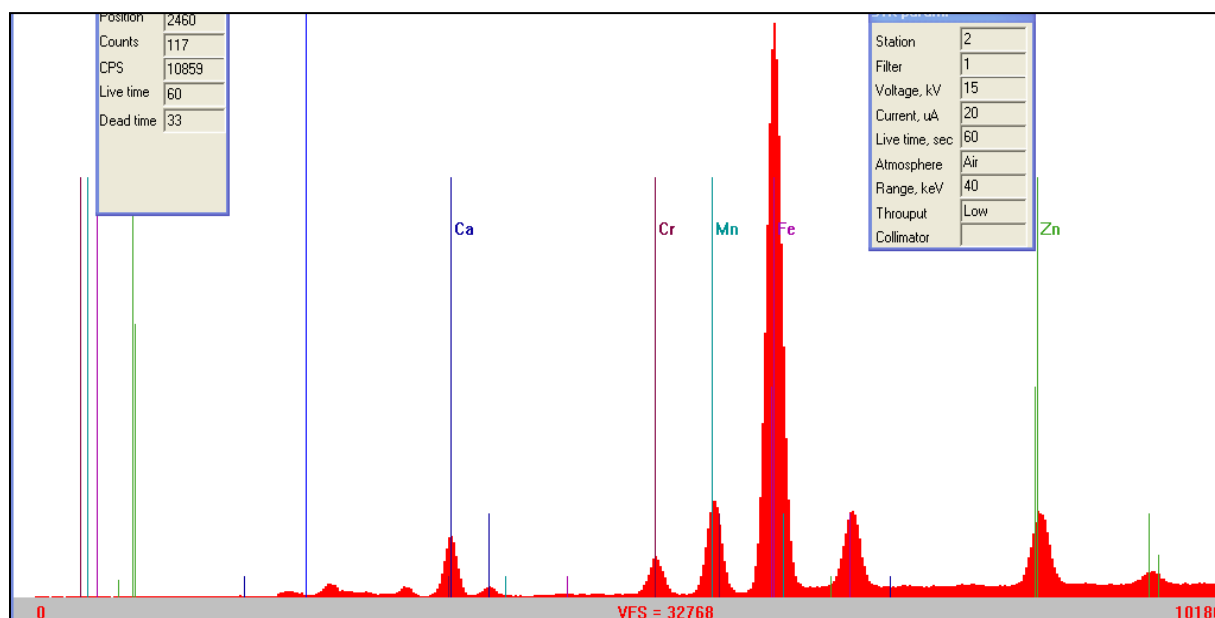
Příklad výsledku XRD spektra pro cyklon je znázorněn v obrázku č. 17.

Tabulka č. 5: XRD odprachu [%].

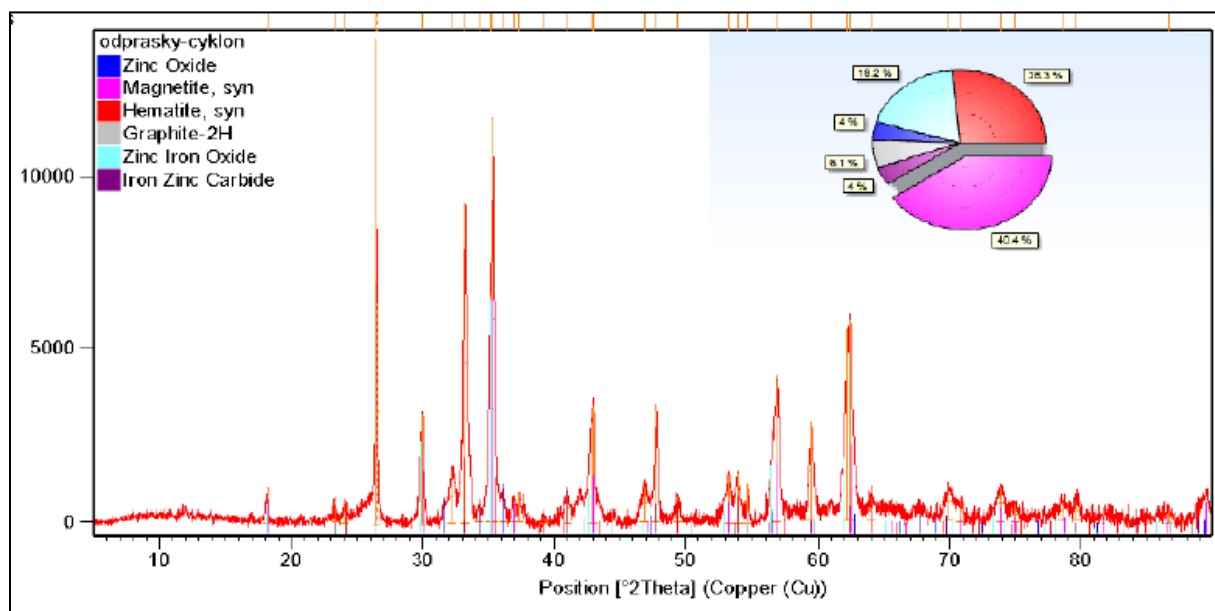
	Zincit	Magnetit	Hematit	Grafit	Franklinit	Karbid železa a zinku
Cyklon	4,0	40,4	28,3	5,1	18,2	4
Ruk. Filtr	17,8	14,8	11,9	5,0	48,5	2
Boh. Zn	92,9	3,0	2,0	1,0	1,0	-

Námi testovaný odprach převážně tvořil zinec (ZnO), magnetit (Fe_2O_3), hematit (Fe_3O_4), a franklinit (ZnFe_3O_4). V menším množství obsahoval i grafit a karbid železa a zinku.

Důležitou vlastností franklinitu a magnetitu je jejich spinelová struktura, která zaručuje těmto látkám vysokou chemickou a mechanickou odolnost, což se projevilo na zpracování těchto odprašků.

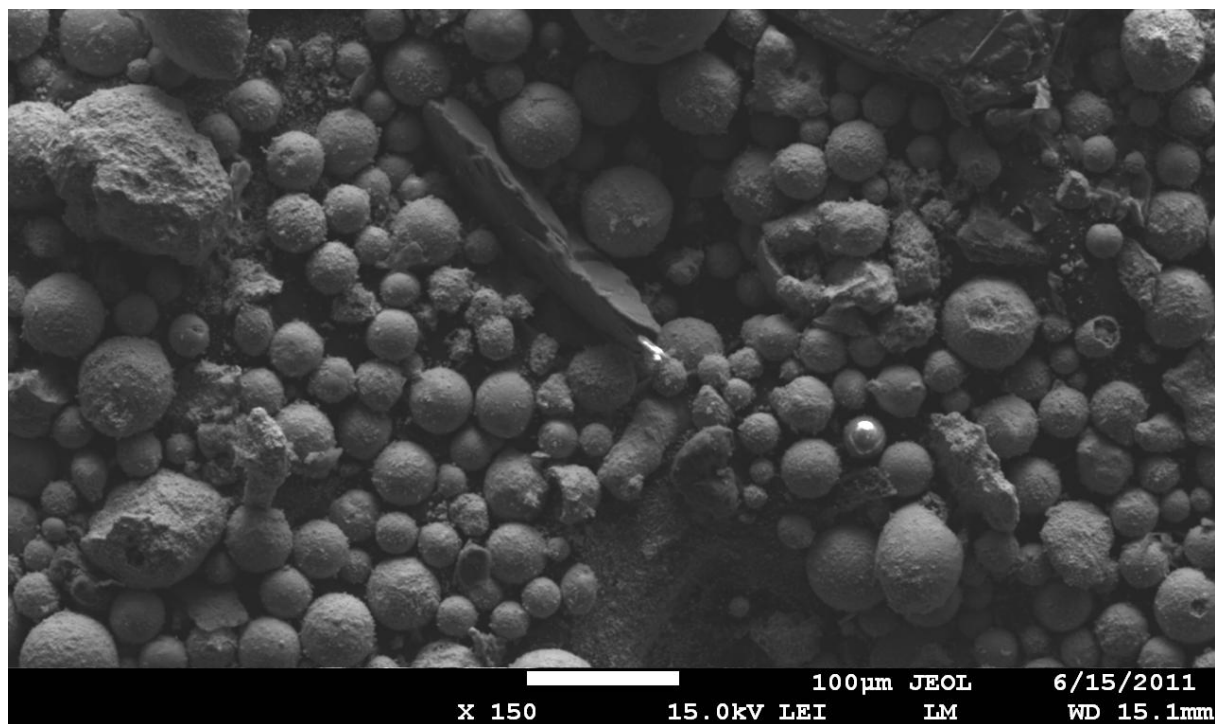


Obrázek č. 16: XRF analýza odprašků z rukávového filtru, kde jsou vidět píky jednotlivých prvků obsažených v odprachu. Vodorovná osa představuje energii [keV] a svislá osa představuje počet částic dopadajících na detektor (CPS – counts per second).

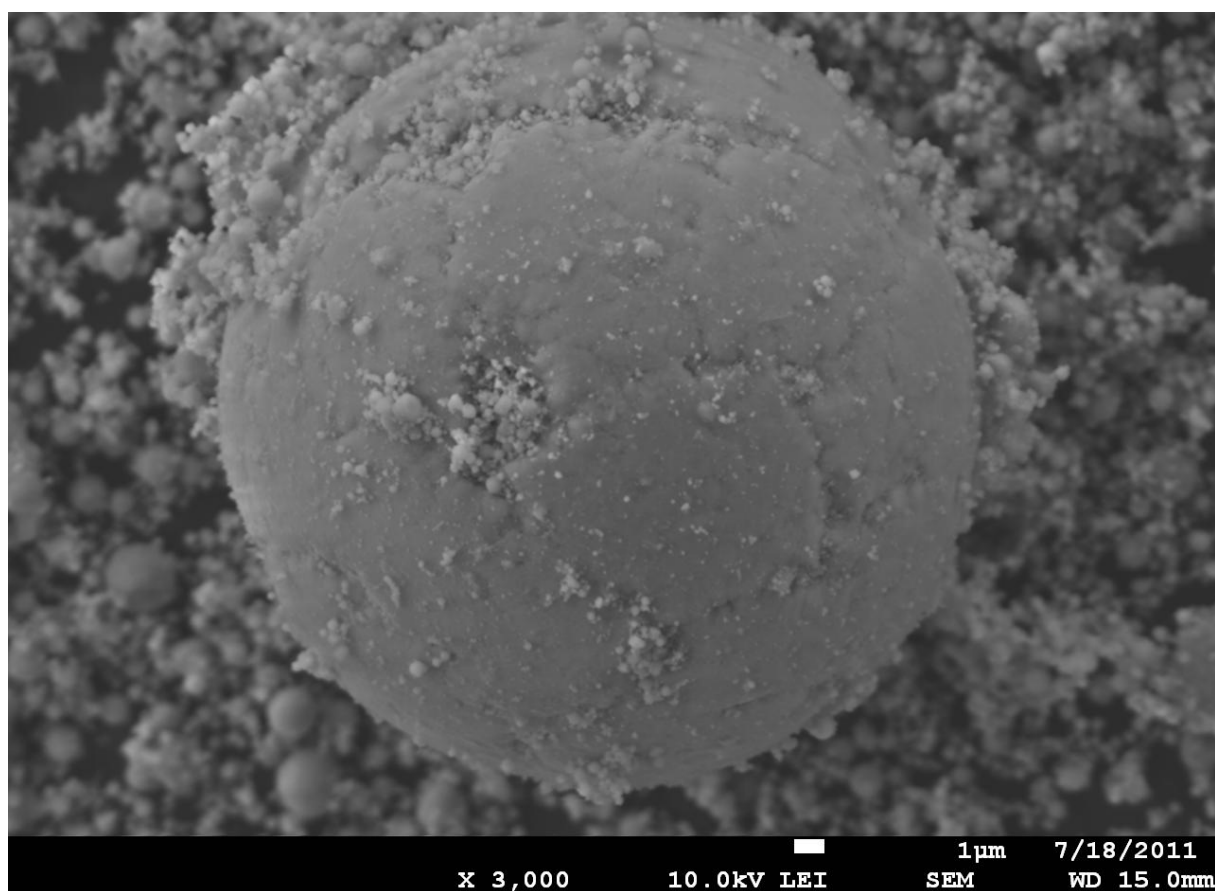


Obrázek č. 17: XRD analýza odprašků z cyklonu.

Povrchová struktura byla zachycena pomocí SEM. Na obrázku č. 18 je zobrazen odprach z cyklonu, na obrázku č. 19 je znázorněn odprach z rukávcového filtru.



Obrázek č. 18: obrázek odprachu z cyklonu pořízený SEM.



Obrázek č. 19: obrázek odprachu z rukávcového filtru pořízený SEM.

4.2 Postupy

Při naší práci byl vypracován určitý pracovní postup, při němž dochází ke zpracování odprachu s téměř žádným využitím k vytvoření průmyslově využitelných látek.

V případě kyselého loužení byly odprašky louženy v požadovaném poměru v kyselině sírové o požadované koncentraci. Byla zkoušena různá délka loužení. Nakonec byla délka loužení vymezena na 25 min. Následovala filtrace na Büchnerově nálevce. Filtrace byla prováděna nejdříve přes hrubší filtr pro rychlou filtraci a poté přes jemnější filtr pro pomalou filtraci. V případě, že filtrát obsahoval stále viditelné množství jemných částic, byla provedena ještě filtrace přes membránový filtr.

Stejně se postupovalo při alkalickém loužení v roztoku hydroxidu sodného, kde se rovněž filtrovalo nejdříve přes hrubší filtr a dále přes jemnější filtr, případně bylo použito membránového filtru.

Po filtraci byl získán čirý roztok, který se upravoval několika způsoby. Jedním z možných způsobů zpracování bylo odpařování na varné desce. Odpařením veškeré kapaliny byl získán krystalický produkt síranu zinečnatého v případě kyselého loužení. Odpařením kapaliny z filtrátu po alkalickém loužení byly získány krystaly hydroxidu sodného.

V případě kyselého loužení byl uplatněn i jiný způsob zpracování filtrátu. Jednalo se o srážení a to za pomoci hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného. Pro srážení bylo používáno stále stejné množství různého srážedla – 6 g. Tímto množstvím srážedla byl z roztoku vysrážen výtěžek ve formě hydroxidu zinečnatého nebo uhličitanu zinečnatého. Vysrážený produkt byl odfiltrován a usušen v sušárně.

Při zpracování odprachu se uplatňovaly i další kroky pro optimalizaci přípravy produktů jako je hydrolýza, která probíhala v daném poměru vody k odprachu po určitou dobu. Před alkalickým loužením probíhala hydrolýza 4 hod, před kyselým loužením probíhala hydrolýza 24 hod. Nakonec byl odprach ze vzniklé suspenze odfiltrován a následovalo loužení.

Pro odstranění manganu z filtrátu po loužení bylo použito Savo (komerční produkt), jehož aktivní složka je chlornan sodný. Tímto oxidačním srážením vznikala sraženina oxidu manganičitého, která musela být před dalším zpracováním z filtrátu odfiltrována.

V případě postupů, kde bylo určováno pH roztoku, bylo využito pH papírku, na který bylo naneseno malé množství roztoku. Výsledné pH bylo určeno vizuálně, porovnáním zabarvení pH papírku se stupnicí na obalu.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Separace na základě rozdílných fyzikálních vlastností

5.1.1 Magnetická separace a separace vodou

Tyto separace byly prováděny jak na odprašcích z cyklonu, tak na odprašcích z rukávového filtru.

Snahou magnetické separace bylo oddělit magnetem částice obsahující větší množství železa. V případě, že by byly částice železa a zinku zvlášť, oddělilo by se železo a zůstaly by částice zinku.

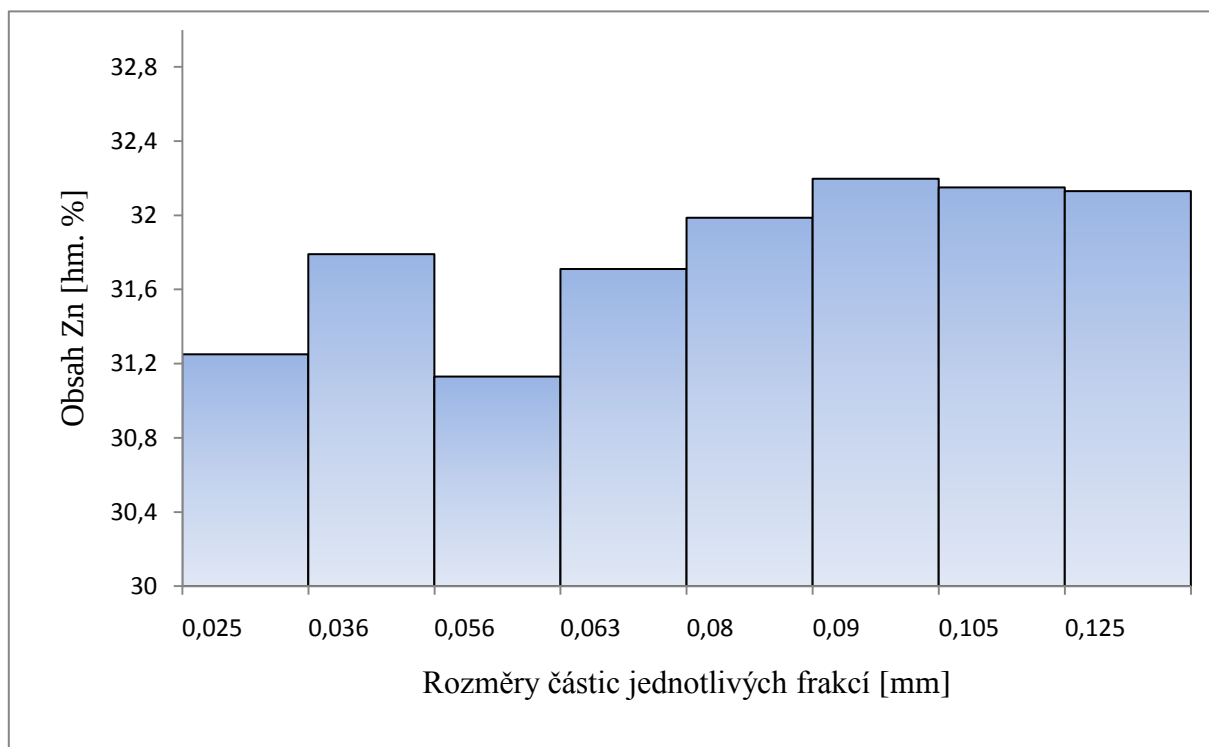
Separace vodou měla poukázat na to, zda nedojde k oddělení některé frakce v závislosti na hustotě. Těmito metodami nebylo dosaženo požadované separace.

5.1.2 Sítová analýza

Sítovou analýzu jsme prováděli za účelem zjištění, zda některá z frakcí nebude obohacena na zinek. Bylo zjištěno, že nedochází k tomu, že by některá z frakcí obsahovala větší množství zinku než ostatní.

Rozdíly obsahu zinku v jednotlivých frakcích odprašků z cyklonu byly minimální, proto v grafu č. 1 uvádíme výsledky z rukávového filtru, které jsou o něco málo znatelnější.

U této analýzy je navíc nutno zdůraznit, že nikdy nelze provést homogenní vzorkování.



Graf č. 1: Obsah zinku v jednotlivých frakcích stanoven pomocí XRF. Obsah zinku v podsítném, byl mnohem nižší než u ostatních frakcí – 18 %.

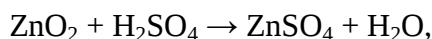
Jak je vidět z grafu, tak rozdíly v obsahu zinku v jednotlivých frakcích nejsou až tak veliké. Výraznější změny, u frakcí s menším rozměrem částic, mohou být způsobeny podílem různých prachových částic, které se k odprachu dostaly z okolního prostředí. Při sítové analýze budou tyto prachové částice spíše náležet k frakcím s menší velikostí.

5.2 Hydrometalurgické separace

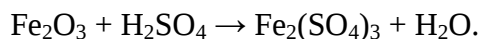
Současná literatura poukazuje na zpracování odprašků z elektrických obloukových pecí za použití vhodného média, které dokáže převést požadované kovy do roztoku a následnou úpravou je získat ve formě průmyslově použitelné sloučeniny.

5.2.1 Loužení v kyselině sírové

Některé publikace uvádějí jako vhodné médium kyselinu sírovou [1, 2]. Proto jsme námi testovaný odprach rovněž vystavili působení kyseliny sírové. V nejjednodušším případě bude loužení v kyselině sírové probíhat podle následující rovnice:

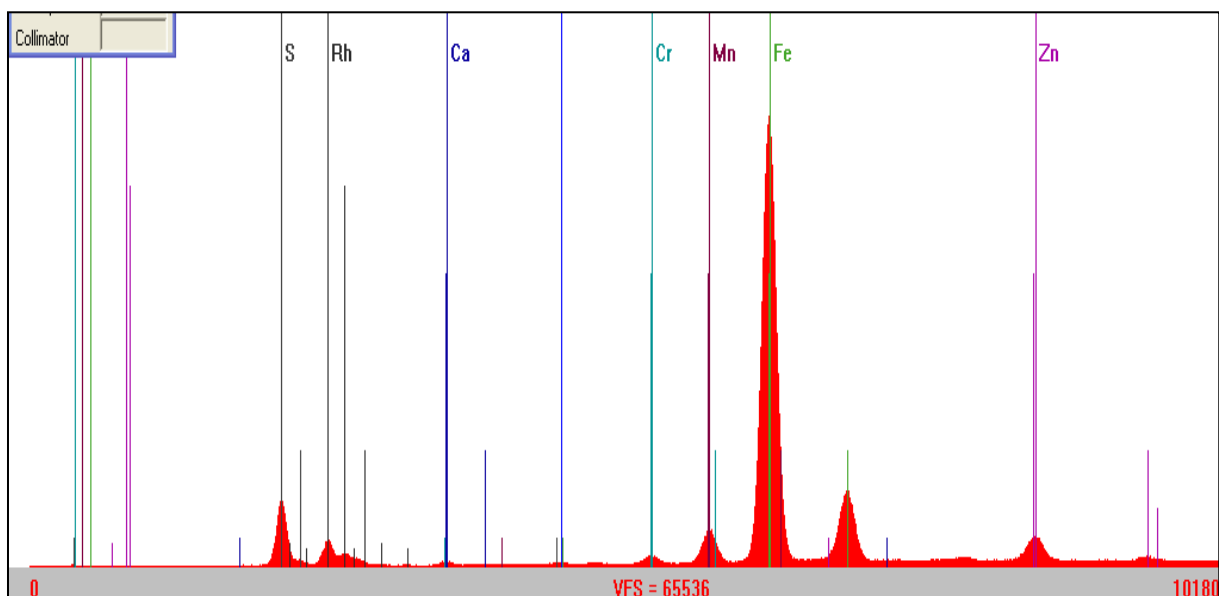


případně bude do roztoku přecházet železo podle reakce:



Získané filtráty byly poté podrobeny XRF analýze. Jako příklad uvádíme v obrázku č. 20 XRF spektrum pro filtrát z louženého odprachu z cyklonu v koncentrované kyselině sírové.

Výsledky XRF analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 7 a č. 8.



Obrázek č. 20: XRF spektrum filtrátu získaného po loužení odprachu z cyklonu v koncentrované H_2SO_4 . Jak je ze spektra patrné, tak filtrát obsahuje značné množství železa.

Tabulka č. 7: XRF analýza filtrátu – odprach z cyklonu [hm. %].

	Zn	Fe	Ca	Mn	Cr
Konc. Kyselina	11,94	80,87	0,84	5,33	1,02
Zřed. Kyselina	19,88	29,91	22,23	27,02	0,96

Tabulka č. 8: XRF analýza filtrátu – odprach z rukávového filtru [hm. %].

	Zn	Fe	Ca	Mn	Cr	K	S
Konc. Kyselina	18,09	20,75	0,44	3,21	0,47	0,28	56,77
Zřed. Kyselina	74,27	-	0,59	1,73	-	1,79	21,63

Výsledky v tabulce napovídaly tomu, že pro zpracování odprašků je vhodnější použít zředěnou kyselinu sírovou a to z důvodu, že do roztoku přechází větší množství zinku než v případě použití koncentrované kyseliny sírové, kdy do roztoku přechází vysoké množství železa.

Při loužení odprachu z cyklonu přecházelo do roztoku malé množství zinku, což je způsobeno tím, že je zde většina zinku vázána ve formě spinelu. Proto jsme se tímto odprachem nadále nezabývali. Ovšem tento odprach se dá přidávat zpátky do elektrické obloukové pece, jelikož obsahuje značné množství železa.

5.2.2 Zpracování odprachu z rukávcového filtru – stanovení vhodné koncentrace kyseliny a poměru odprach:kyselina

Pro separaci zinku z odprachu z rukávcového filtru bylo potřeba najít vhodnou koncentraci kyseliny sírové a zároveň vhodný poměr odprašků ke kyselině, aby efekt extrakce byl co nejúčinnější. Pro tato měření byl odprach loužený v kyselině sírové o koncentraci 1, 2 a 4 mol·dm⁻³. Pro stanovení výtěžku bylo použito hydroxidu sodného, kterým byl zinek vysrážen.

Při použití odprachu v menším poměru než 80 g na 100 ml byly získány velmi malé výtěžky. Tabulka č. 9 udává výsledky měření pro poměr odprachu vůči kyselině 100 g na 100 ml, 120 g na 100 ml, 140 g na 100 ml.

Tabulka č. 9: Hmotnosti výtěžků [g].

H ₂ SO ₄ [mol·dm ⁻³]	1	2	4
100:100	1,2	3,3	0,5
120:100	0,4	1,2	2
140:100	bez výtěžku	0,7	1

Hodnoty obsahu zinku ukázaly, že nejlepší extrakce je dosaženo použitím 2 mol·dm⁻³ kyseliny sírové, což odpovídá literatuře [10].

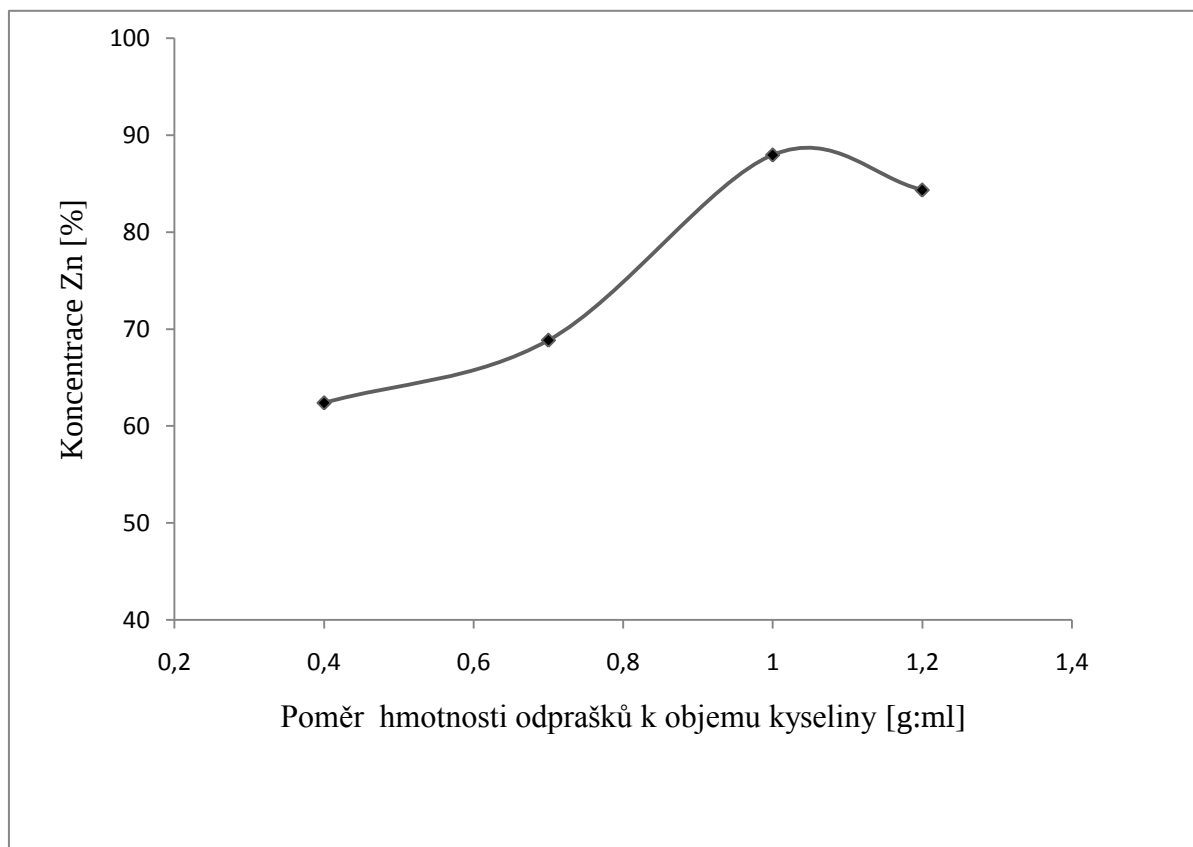
Při použití kyseliny sírové nižší koncentrace než 1 mol·dm⁻³ byly výtěžky velice malé, nebo dokonce žádné. Naopak loužením odprachu v koncentrovanější kyselině sírové způsobovaly prudkou reakci s odprašky, která vedla k tvorbě hrudek, což stěžovalo filtrování. Výsledný produkt byl navíc značně žiravý, docházelo k prožírání filtru. Pro další práci byla zvolena H₂SO₄ koncentrace 2 mol·dm⁻³.

Jako vhodný poměr pro další práci byl zvolen 100 g odprachu na 100 ml kyseliny. Při menším poměru byly výtěžky nízké. S vyšším poměrem jako je 140 g na 100 ml se špatně pracovalo, protože odprach z roztoku šel špatně odfiltrovat.

Pro zvolení vhodné koncentrace kyseliny byla stejným způsobem proměřena grafická závislost extrakce zinku v závislosti na poměru odprašků ke kyselině. Výsledky jsou znázorněny v grafu č. 2.

Tyto výsledky potvrdily, že nejvyšší množství zinku přechází do roztoku při poměru 100 g odprachu na 100 ml kyseliny. Při vyšším i nižším poměru dochází ke snížení obsahu zinku v roztoku.

U filtrátu bylo naměřeno pH cca 5, což se ukázalo jako vhodné pH, protože při něm do roztoku přecházelo minimální množství železa.



Graf č. 2: Závislost extrakce zinku na zvoleném poměru loužení v $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselině sírové.

5.2.3 Alkalické loužení odprachu z rukávcového filtru

Některé publikace [10] uvádí jako vhodné médium $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztok hydroxidu sodného pro převedení zinku do roztoku, na rozdíl od kyseliny sírové. Jako vhodný poměr odprašků k hydroxidu byl v literatuře uveden poměr 1:3 [$\text{g} \cdot \text{cm}^3$], kde byl také uveden pozitivní vliv hydrolýzy na zvýšení extrakce zinku z odprachu v poměru 1:1 [$\text{g} \cdot \text{cm}^3$].

Paralelně byly prováděny dva testy:
před alkalickým loužením byla použita hydrolýza odprachu (viz dále)
alkalické loužení probíhalo bez předchozí hydrolýzy odprachu

Získané filtráty po loužení byly následně odpařeny. Prvkové složení získaných hydroxidů je uvedeno v tabulce č. 10.

Tabulka č. 10: XRF analýza hydroxidů [hm. %].

	S	Zn	Mn	Cr	K	Cl	Fe
Bez hydrolýzy	2,27	84,62	0,17	1,35	6,61	4,93	0,05
S hydrolýzou	2,09	95,13	0,16	1,26	1,22	-	0,14

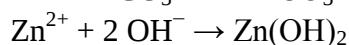
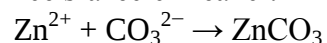
Ačkoliv zpracování odprašků alkalickou cestou poukázalo na vysokou extrakci zinku, byly tyto výtěžky velmi žíravé a manipulace s nimi byla problematická. Hydroxidy měly hydroskopické vlastnosti a namísto bílého zabarvení byly výtěžky lehce nazelenalé, jak je vidět na obrázku č. 21. Navíc z ekonomického hlediska by náklady na výrobu těchto produktů byly vyšší než samotná cena výrobku.



Obrázek č. 21: hydroxid zinečnatý.

5.2.5 Zpracování na ZnSO_4 , ZnCO_3 , Zn(OH)_2

Při zpracování filtrátu po loužení byly zvoleny dvě cesty a to odpařování a srážení. Odpařováním byl získán ZnSO_4 . Pro srážení byl použit Na_2CO_3 a NaOH . Výhodou srážení byla snadnější manipulace s výtěžkem na rozdíl od odpařování, kde byly krystaly pevně přilepeny ke stěnám kádinky. Rovnice srážecích reakcí:



Pro stanovení čistoty těchto látek byla použita metoda XRF, aby byla zjištěna přítomnost nežádoucích kovů či jiných prvků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 11.

Tabulka č. 11: XRF analýza [hm. %].

	S	Zn	Mn	Ca	K	Cl
ZnSO_4	16,78	71,55	4,11	0,57	4,56	2,43
ZnCO_3	14,26	77,18	2,17	0,61	5,80	-
Zn(OH)_2	10,15	76,86	3,76	2,32	4,24	2,67

Z analýzy je patrné, že ve všech sloučeninách byla přítomna vysoká koncentrace manganu a draslíku. Produkty srážení navíc obsahovaly velké množství síry. Takovéto produkty jsou značně znečištěné a je zapotřebí tyto produkty pro další použití vyčistit od nežádoucích látek.

5.2.6 Hydrolýza

Literatura uvádí pozitivní vliv na účinnost extrakce zinku do roztoku a odstranění některých prvků, zejména chloru (viz 2.4.3 Hydrolýza).

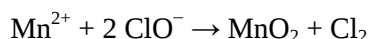
Z výsledků uvedených v tabulce č. 12 je patrné, že hydrolýza měla výrazný pozitivní vliv při srážení zinku uhličitanem sodným a hydroxidem sodným. Došlo k výraznému snížení koncentrace síry a draslíku a úplnému odstranění chloru. Ovšem nadále v produktech zůstává vysoká koncentrace manganu.

Tabulka č. 12: XRF analýza [hm. %].

	S	Zn	Mn	Ca	K	Cl
ZnSO ₄	17,9	72,11	4,43	0,93	2,91	1,72
ZnCO ₃	2,23	92,35	4,25	0,83	0,35	-
Zn(OH) ₂	5,72	89,17	3,64	0,99	0,49	-

5.2.7 Oxidační srážení

Slouží k odstranění manganu z filtrátu po loužení. Vhodné provádět v oblasti pH 4 – 5 reakčním činidlem chlornanem sodným [13]. V našem případě bylo srážení prováděno Savem (komerční produkt obsahující NaClO jako aktivní složku), které obsahuje méně než 5% NaClO, což znamená, že se jedná přibližně o 0,067 mol · dm⁻³ roztok chlornanu sodného. Působením NaClO na čirý filtrát po loužení docházelo vysrážení manganatých iontů ve formě burelu (MnO₂). Rovnice oxidačního srážení:



Výsledek XRF analýzy produktů srážení je uveden v tabulce č. 13. a č. 14.

Tabulka č. 13: XRF analýza produktů [hm. %].

	S	Zn	Mn	Ca	K	Cl
ZnSO ₄	12,45	85,54	0,28	0,57	1,16	-
ZnCO ₃	6,40	89,15	0,20	1,61	0,42	2,22
Zn(OH) ₂	13,69	84,93	0,02	1,36	-	-

Tabulka č. 14: XRF analýza burelu [hm. %].

	S	Zn	Mn	Ca	K
MnO ₂	11,05	31,34	56,54	0,27	0,81

Jak je vidět z tabulky č. 14, tak sraženina vzniklá oxidačním srážením obsahuje stále značné množství zinku. Navzdory tomu se ukázalo, že je oxidační srážení vhodné použít při přípravě různých produktů, protože tyto produkty obsahují minimální množství nebo žádný mangan.

U některých produktů byla navíc provedena ICP-MS analýza pro zjištění přítomnosti těžkých kovů, jejichž přítomnost je v produktech nežádoucí. Tabulka č. 15 uvádí hodnoty pro produkty, při jejichž výrobě bylo použito oxidačního srážení. Tabulka č. 16 uvádí hodnoty pro produkty bez oxidačního srážení.

Tabulka č. 15: výsledky ICP-MS pro produkty s využitím oxidačního srážení [hm. %].

	Fe	Mn	Cr	Cu	Cd	Pb	Sb
ZnSO ₄	0,010	0,071	0,018	0,036	0,055	0,026	0,001
Zn(OH) ₂	0,062	0,106	0,011	0,175	0,083	0,007	0,006
ZnCO ₃	0,103	0,067	0,024	0,100	0,044	0,012	0,002

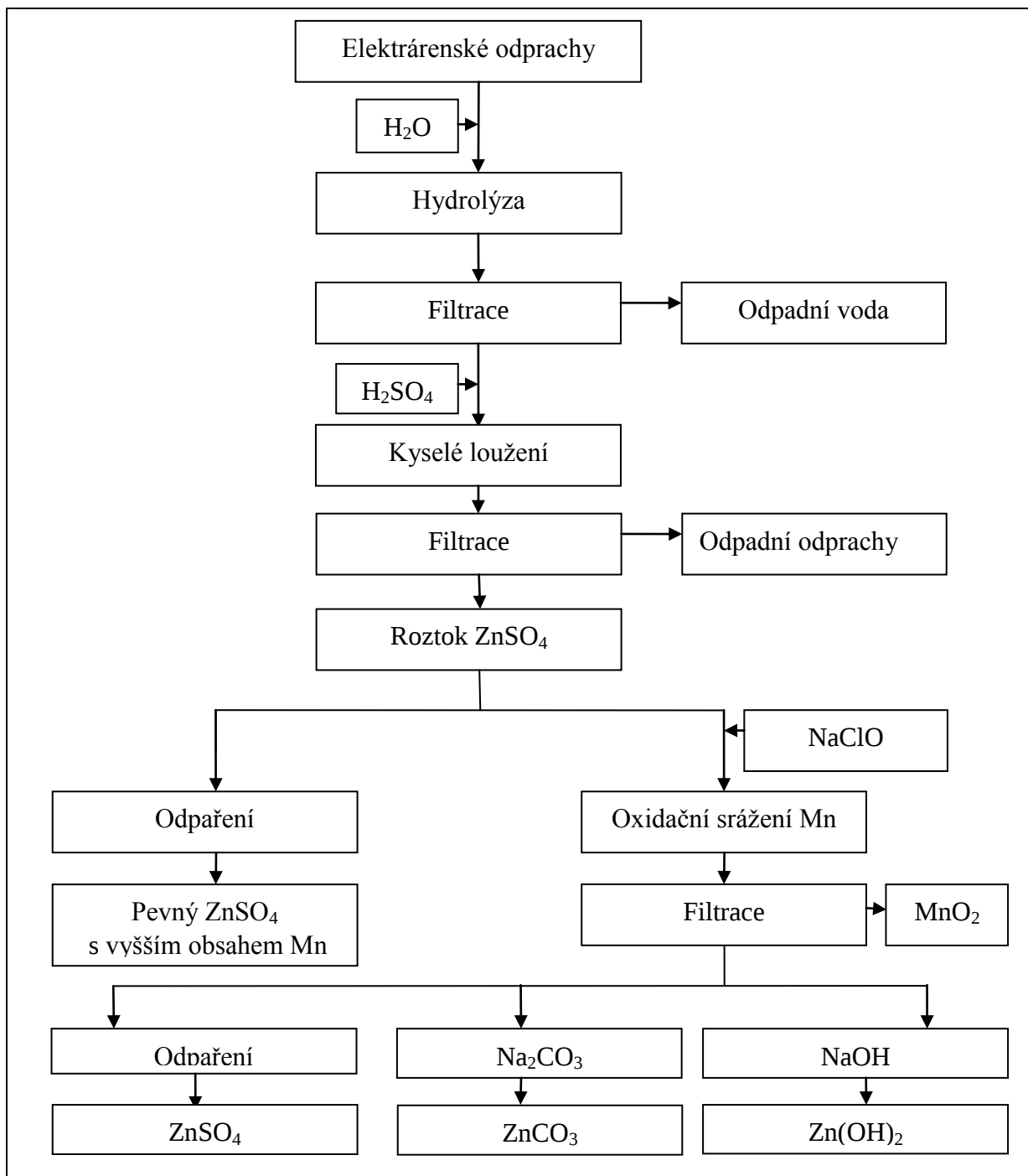
Tabulka č. 16: ICP-MS pro produkty bez využití oxidačního srážení [hm. %].

	Fe	Mn	Cr	Cu	Cd	Pb	Sb
ZnSO ₄ bez hydrolyzy	-	1,016	0,002	0,023	0,035	0,005	-
ZnSO ₄ s hydrolyzou	0,006	1,271	0,006	0,030	0,040	0,010	0,001

Jak je z tabulek č. 15 a č. 16 vidět, tak veškeré produkty obsahují minimální množství těžkých kovů.

5.3 Cenová bilance

Stanovit přesnou cenu výroby je vždy velmi obtížné. Zejména z toho důvodu, že je velký cenový rozdíl mezi odběrem v malém a větším množství. Pro zjištění přesné ceny a celkové náročnosti (nejen ekonomické) by bylo potřeba převést veškeré testy z laboratoře do poloprovozu. Ekonomická bilance provedená v této práci je z tohoto důvodu pouze orientační a slouží pouze k prvnímu seznámení s ekonomickou náročností provedených experimentů. Pro lepší orientaci a představivost uvádíme jednoduché schéma výroby v obrázku č. 22.



Obrázek č. 22: schéma výroby.

5.3.1 Stanovení ceny 1 litru H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

V případě H_2SO_4 byla zjištěna cena při velkoodběru z podniku Precheza Přerov. Tento podnik prodává čistou H_2SO_4 (koncentrace minimálně 96 %) za cenu 2 000 Kč za 1 t bez DPH. S DPH činí cena 2 400 Kč za 1t. Udávaná hustota je $1,832 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (20°C).

Koncentrace 96% H_2SO_4 :

$$c_{96\%} = \frac{0,96 \cdot 1832}{98,08} = 17,93 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Potřebné množství 96% H_2SO_4 na přípravu 1 litru H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$):

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{2 \cdot 1000}{17,93} = 111,54 \text{ ml}$$

Přičemž víme, že 1kg 96% H_2SO_4 stojí 2,4 Kč a na přípravu 1 litru $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 je zapotřebí 111,54 ml 96% kyseliny sírové, což je 0,20 kg.

1 kg 96% H_2SO_4 2,4 Kč

0,2 kg 96% H_2SO_4 x Kč

$$x = \frac{0,2 \cdot 2,4}{1} \cong 0,50 \text{ Kč}$$

Cena 1 litru $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 je přibližně 0,50 Kč.

5.3.2 Cena odparu 1 litru vody.

Současný trh nám nabízí různé typy odparek. Avšak pro ekonomickou bilanci nás především zajímá jejich spotřeba energie na odpar 1 litru H_2O .

Při průměrné ceně 4,6 Kč za 1 kWh jsme stanovili cenu pro odpařování, která je uvedena v tabulce č. 17, použitím 2 typů odparek vyráběnými firmou INTREL a.s.

Tabulka č. 17: ceny odparu pro různé typy odparek.

Typ	Spotřeba energie [kWh·l ⁻¹]	Cena odpaření 1l vody [Kč]
E 700	0,2	1,0
RW 2000	0,02	0,1

Použitím výkonnější, i když dražší odparky, můžeme výrazně ovlivnit výši nákladů na výrobu produktů metodou odpařování.

5.3.3 Produkty bez oxidačního srážení

5.3.3.1 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnSO_4

Pokud chceme stanovit cenu jednoho 1 kg ZnSO_4 , pak musíme přepočítat hodnoty výtěžku, laboratorně připraveného loužením 100 g odprachu v 100 ml H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Pro stanovení celkové ceny potřebujeme znát objem H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro loužení a obsah vody ve filtrátu pro odpar, z něhož připravíme 1 kg ZnSO_4 . Při výpočtech jsme vycházeli z výtěžku o hmotnosti 17 g (bylo dosaženo i vyšších výtěžků, tato hodnota je hodnota průměrná).

Výpočet potřebného množství H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro přípravu 1 kg ZnSO_4 :

17 g ZnSO_4 0,1 dm^3 H_2SO_4

1 000 g ZnSO_4 x dm^3 H_2SO_4

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0,1}{17} \cong 5,9 \text{ dm}^3$$

Je zapotřebí 5,9 l H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro loužení odprachu. Hmotnost filtrátu při přípravě 17 g ZnSO_4 byla 130 g.

Potřebné odpaření H_2O :

17 g ZnSO_4 113 g H_2O

1 000g ZnSO_4 x g H_2O

$$x = \frac{1\,000 \cdot 113}{17} \cong 6\,647 \text{ g} \cong 6,7 \text{ kg} \cong 6,7 \text{ l}$$

Pro přípravu 1 kg ZnSO_4 je zapotřebí odpařit 6,7 dm^3 H_2O . Cenu námi připraveného ZnSO_4 shrnuje tabulka č. 18.

Tabulka č. 18: cena přípravy ZnSO_4 .

	H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Typ odparky		Celková cena (E 700/ RW 2000)
		E 700	RW 2000	
ZnSO_4	3 Kč	6,7 Kč	0,7 Kč	9,7 Kč/ 3,7 Kč

5.3.3.2 Stanovení ceny výroby 1 kg Zn(OH)_2

Pro NaOH byla zjištěna cena 10 Kč za 1,5 kg 50% NaOH, který byl získán prostřednictvím firmy ŽPSV, která tento hydroxid odbírá. V laboratorních testech bylo použito 100% NaOH. Proto v případě použití 50% NaOH by bylo potřeba dvojnásobné množství. Když víme, že 1,5 kg 50% NaOH stojí 10 Kč, tak předpokládáme, že 1,5 kg 100% NaOH stojí 20 Kč.

Stanovení ceny 1 kg 100% NaOH:

1,5 kg 100 NaOH 20 Kč

1 kg NaOH x Kč

$$x = \frac{1 \cdot 20}{1,5} \cong 13,3 \text{ Kč}$$

Při výpočtech jsme vycházeli z výtěžku Zn(OH)_2 o hmotnosti 26,3 g, který byl připraven srážením získaného roztoku ZnSO_4 pomocí 6 g 100% NaOH.

Výpočet potřebného množství H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro přípravu 1 kg $\text{Zn}(\text{OH})_2$:

26,3 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 0,1 dm^3 H_2SO_4

1 000 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ x dm^3 H_2SO_4

$$x = \frac{1\,000 \cdot 0,1}{26,3} \cong 3,8 \text{ dm}^3$$

Je zapotřebí 3,8 dm^3 H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro loužení odprachu.

Potřebné množství 100% NaOH pro srážení:

26,3 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 6 g 100% NaOH

1 000 g $\text{Zn}(\text{OH})_2$ x g 100% NaOH

$$x = \frac{1\,000 \cdot 6}{26,3} \cong 228 \text{ g}$$

Na přípravu 1 kg $\text{Zn}(\text{OH})_2$ je zapotřebí 3,8 litrů H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pro loužení a 0,23 kg 100% NaOH pro srážení. Tabulka č. 19 uvádí ceny při výrobě $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Tabulka č. 19: cena výroby 1 kg $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

	H_2SO_4	NaOH	Celková cena
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1,9 Kč	3,1 Kč	5 Kč

5.3.4 Produkty s oxidačním srážením

Stanovení ceny oxidačního srážení není v tomto případě jednoduché. Je zapotřebí zjistit obsah manganu ve filtrátu. Pro zjednodušení vycházíme z předpokladu, že všechny prvky ve filtrátu jsou ve formě rozpuštěných síranů. Na základě toho jsme dopočítali hmotnostní koncentraci jednotlivých prvků, přičemž jsme vycházeli z XRF analýzy ZnSO_4 vzniklého odpařením filtrátu (viz tabulka č. 13).

Chlor, jsme zanedbali, a to z důvodu, že jeho přítomnost nebyla přímo prokázána, případně mohlo jít o záměnu s píkem rhodia pocházejícím z rentgenky. Pro demonstraci uvádíme přepočít koncentrace pro zinek.

Nejdříve jsme přepočítali koncentraci zinku s tím, že jsme zanedbávali přítomnost chloru. Součet hmotnostních koncentrací prvků přítomných ve vzorku je roven 100 hm. %. Jedná se o hmotnostní koncentrace, které jsme získali funkcí fundamentálních parametrů při XRF analýze. Odečteme-li od celkových 100 hm. % koncentraci chlóru (1,7195 hm. %), kterou zanedbáváme, dostaneme hodnotu 98,28 hm. % a k této hodnotě musíme zohlednit koncentraci ostatních prvků přítomných v námi připraveném ZnSO_4 (hydrolýza odprachu – loužení – odpar)

72,11 hm % Zn 100,00 hm. %

x hm. % Zn 98,28 hm. %

$$x = \frac{72,11}{98,28} \cdot 100 = 73,37 \%$$

Přepočítaná koncentrace zinku je 73,37 hm. %. Celkový přehled koncentrací jednotlivých prvků je uveden v tabulce č. 20.

Tabulka č. 20: koncentrace prvků v ZnSO₄ po zanedbání chlóru [hm. %].

Zn	S	Mn	Ca	K
73,37	18,20	4,50	0,95	2,96

Dále jsme předpokládali přítomnost všech látek ve filtrátu ve formě síranů. Proto jsme koncentraci ostatních prvků rozšířili o koncentraci síry (18,20 hm. %). Výpočet je založen na stejném principu jako výše při zanedbání chlóru.

73,37 hm. % Zn 100,00 hm. %

x hm. % Zn 81,80 hm. %

$$x = \frac{73,37}{81,80} \cdot 100 = 89,70 \%$$

Přepočítaná koncentrace zinku je 89,70 hm. %. Celkový přehled koncentrací jednotlivých prvků je uveden v tabulce č. 21.

Tabulka č. 21: koncentrace prvků v ZnSO₄ při korekci na sírany [hm. %].

Zn	Mn	Ca	K
89,70	5,50	1,16	3,62

Stanovení hmotnosti ZnSO₄:

$$M_r \text{ Zn} = 65,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_r \text{ ZnSO}_4 = 161,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Stanovení hmotnosti ZnSO₄ při předpokladu, že je ve vzorku obsaženo 89,70 % Zn.

65,38 g·mol⁻¹ 89,70 g

161,45 g·mol⁻¹ x g

$$x = \frac{89,70 \cdot 161,45}{65,38} = 221,51 \text{ g}$$

Hmotnost ZnSO₄ je 221,51 g. Celkový přehled hmotnostní jednotlivých síranů je v tabulce č. 22.

Tabulka č. 22: hmotnosti jednotlivých síranů [g].

ZnSO ₄	MnSO ₄	CaSO ₄	K ₂ SO ₄	Celkem:
221,51	15,12	3,94	8,07	248,64

Hmotnostní zlomek Zn:

$$\text{Zn} = \frac{89,70}{248,64} = 36,07 \%$$

V tabulce č. 23 jsou uvedeny hmotnostní zlomky jednotlivých prvků obsažených v námi připraveném ZnSO₄.

Tabulka č. 23: hmotnostní zlomky jednotlivých prvků v ZnSO₄ [hm. %].

Zn	Mn	Ca	K
36,07	2,21	0,47	1,46

5.3.4.1 Cena oxidačního srážení

Z hmotnostních procent vidíme, že 1 kg ZnSO_4 obsahuje 22,1 g manganu. ZnSO_4 zbavený od manganu má hmotnost 977,9 g. Pro oxidační srážení potřebujeme znát hmotnost manganu pro přípravu 1 kg ZnSO_4 bez manganu.

977,9 g výtěžku 22,1 g Mn

1 000 g výtěžku x g Mn

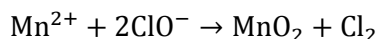
$$x = \frac{1\,000 \cdot 22,1}{977,9} \cong 22,6 \text{ g}$$

Z filtrátu je zapotřebí vysrážet 22,6 g manganu. V laboratorních podmínkách jsme používali pro srážení Savo, což je komerční produkt obsahující NaClO jako aktivní složku. Použitím Sava pro oxidační srážení by bylo ovšem velice drahé. Proto pro výpočet vycházíme z 12% roztoku NaClO od firmy Inchema. Uváděná cena 1 kg 12% roztoku chlornanu sodného je 5,8 Kč bez DPH. S DPH je cena 7,0 Kč za 1 kg. Při hustě $1,25 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ je cena 1 dm^3 12% roztoku chlornanu sodného 8,8 Kč.

Koncentrace 12% NaClO :

$$c_{12\%} = \frac{0,12 \cdot 1250}{74,44} = 2,02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Potřebný objem 12% NaClO pro srážení:



$$n_2 = 2 \cdot n_1$$

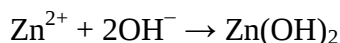
$$n_2 = \frac{2 \cdot 22,6}{54,94} = 0,82 \text{ molů}$$

$$V = \frac{n_2}{c} = \frac{0,82}{2,02} = 0,406 \text{ dm}^3$$

Pro oxidační srážení je zapotřebí $0,406 \text{ dm}^3$ 12% NaClO . Vypočtená cena oxidačního srážení je 3,6 Kč na 1 kg ZnSO_4 .

Pro stanovení ceny oxidačního srážení při přípravě 1 kg Zn(OH)_2 vycházíme rovněž z roztoku ZnSO_4 .

Pro přípravu 1 kg Zn(OH)_2 potřebujeme znát množství zinku v roztoku síranu zinečnatého, které vypočítáme na základě této rovnice:



$$M_r(\text{Zn(OH)}_2) - 99,42 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_r(\text{Zn}) - 65,41 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_2 = n_1$$

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot M_{r2}}{M_{r1}} = \frac{1\,000 \cdot 65,41}{99,42} \cong 658 \text{ g Zn}$$

Pro přípravu 1 kg Zn(OH)_2 potřebujeme filtrát ZnSO_4 , v němž je obsaženo 658 g Zn. Jestliže z hmotnostních zlomků víme, že ZnSO_4 obsahuje 36,07 % Zn, pak můžeme dopočítat potřebné množství ZnSO_4 .

360,7 g Zn 1 000 g ZnSO₄
 658,0 g Zn x g ZnSO₄

$$x = \frac{658 \cdot 1\,000}{360,7} = 1\,824 \text{ g ZnSO}_4$$

Obsah manganu v 1 824 g ZnSO₄:

977,9 g výtěžku 22,1 g Mn

1 824 g výtěžku x g Mn

$$x = \frac{1\,824 \cdot 22,1}{977,9} \cong 41,2 \text{ g}$$

Množství a cenu 12% NaClO pro srážení manganu jsme vypočítali stejně jako pro přípravu 1 kg ZnSO₄. Při přípravě 1 kg Zn(OH)₂ je zapotřebí 0,743 dm³ 12% NaClO. Cena oxidačního srážení bude 6,5 Kč.

Pro stanovení ceny oxidačního srážení při přípravě 1 kg ZnCO₃, postupujeme stejně jako při stanovení ceny oxidačního srážení při přípravě 1 kg Zn(OH)₂. Při přípravě 1 kg ZnCO₃ je za potřeby 0,64 dm³ 12% NaClO. Cena oxidačního srážení bude 5,6 Kč.

5.3.4.2 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnSO₄

Cena byla stanovena na základě výtěžku, při jehož výrobě jsme postupovali podle následujících kroků: hydrolýza – kyselé loužení – oxidační srážení – odpar.

Hmotnost výtěžku byla 7,5 g. Hmotnost filtrátu byla 81 g. Při výpočtech bylo postupováno stejně jako při výpočtu 1 kg ZnSO₄, bez použití oxidačního srážení.

Pro loužení je zapotřebí 13,3 dm³ H₂SO₄ (2 mol·dm⁻³) a je zapotřebí odpařit 9,8 dm³ H₂O. Ceny jsou uvedeny v tabulce č. 24.

Tabulka č. 24: cena přípravy 1 kg ZnSO₄.

	H ₂ SO ₄ (2 mol·dm ⁻³)	NaClO (2 mol·dm ⁻³)	Typ odparky		Celková cena (E 700/ RW 2000)
			E 700	RW 2000	
ZnSO ₄	6,7 Kč	3,6 Kč	9,8 Kč	1 Kč	20,1 Kč/ 11,3 Kč

5.3.4.3 Stanovení ceny výroby 1 kg Zn(OH)₂

Při výpočtu jsme vycházeli z laboratorně připraveného Zn(OH)₂, jehož příprava postupovala podle následujících kroků: hydrolýza – kyselé loužení – oxidační srážení – srážení hydroxidem sodným.

Námi připravený hydroxid vážil 3,6 g. Pro srážení bylo použito 6 g 100% NaOH. Při výpočtech bylo postupováno stejně jako při výpočtu 1 kg Zn(OH)₂, bez použití oxidačního srážení.

Pro loužení je zapotřebí 27,8 dm³ H₂SO₄ (2 mol·dm⁻³) a pro srážení je zapotřebí 1,67 kg 100% NaOH. Ceny jsou uvedeny v tabulce č. 25.

Tabulka č. 25: cena přípravy 1 kg Zn(OH)₂.

	H ₂ SO ₄ (2 mol·dm ⁻³)	NaClO (2 mol·dm ⁻³)	NaOH	Celková cena
Zn(OH) ₂	13,9 Kč	6,5 Kč	22,2 Kč	42,6 Kč

5.3.4.4 Stanovení ceny výroby 1 kg ZnCO_3

Firma Fichema uvádí cenu 39 Kč za 1 kg Na_2CO_3 . Při výpočtu jsme vycházeli z laboratorně připraveného ZnCO_3 , jehož příprava postupovala podle následujících kroků: hydrolýza – kyselé loužení – oxidační srážení – srážení uhličitánem sodným.

Hmotnost výtěžku byla 7,2 g. K srážení bylo použito 6 g Na_2CO_3 . Při výpočtech bylo postupováno jako v předchozích příkladech.

Pro loužení je zapotřebí $13,9 \text{ dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) a 0,83 kg Na_2CO_3 pro srážení. Tabulka č. 26 uvádí ceny při výrobě ZnCO_3 .

Tabulka č. 26: cena přípravy 1 kg ZnCO_3 .

	H_2SO_4 ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	NaClO ($2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Na_2CO_3	Celková cena
ZnCO_3	7,0 Kč	5,6 Kč	32,4 Kč	45,0 Kč

5.3.5 Shrnutí bilance

Pro lepší přehled a možnost porovnání uvádíme v tabulce č. 27 všechny ceny za přípravu 1 kg produktu, jak na základě prakticky naměřených hodnot, tak na základě teoretických výpočtů.

Tabulka č. 27: přehled cen za přípravu 1 kg produktu.

Bez oxidačního srážení	ZnSO_4 (E 700/ RW 2000)	9,7 Kč/ 3,7 Kč
	Zn(OH)_2	5 Kč
S oxidačním srážením	ZnSO_4 (E 700/ RW 2000)	20,1 Kč/ 11,3 Kč
	Zn(OH)_2	42,6 Kč
	ZnCO_3	45,0 Kč

Použitím oxidačního srážení dochází ke snížení výtěžku, zároveň tedy ke zvýšení nákladů na výrobu jednoho 1 kg požadované látky (ZnSO_4 , Zn(OH)_2 , ZnCO_3), na rozdíl od látek připravených bez použití oxidačního srážení.

Odečteme-li náklady na přípravu 1 kg jednotlivých látek od cen uvedených různými prodejci, získáme přibližnou hodnotu zisku, získaného prodejem 1 kg určité látky.

Cena za 1 kg:

ZnSO_4 39 Kč

ZnCO_3 480 Kč

ZnO 148 Kč

Pro Zn(OH)_2 se nám nepodařilo najít žádného prodejce. Jelikož se hydroxid zinečnatý dá dále zpracovat na oxid zinečnatý, proto uvádíme cenu za 1 kg oxidu zinečnatého. V tabulce č. 28 jsou uvedeny přibližné ceny zisku za prodej 1 kg látky.

Tabulka č. 28: přehled zisku za prodej 1 kg produktu.

Bez oxidačního srážení	ZnSO ₄ (E 700/ RW 2000)	29,3 Kč/ 35,3 Kč
	Zn(OH) ₂	143 Kč
S oxidačním srážením	ZnSO ₄ (E 700/ RW 2000)	18,9 Kč/ 27,7 Kč
	Zn(OH) ₂	105,4 Kč
	ZnCO ₃	435,0 Kč

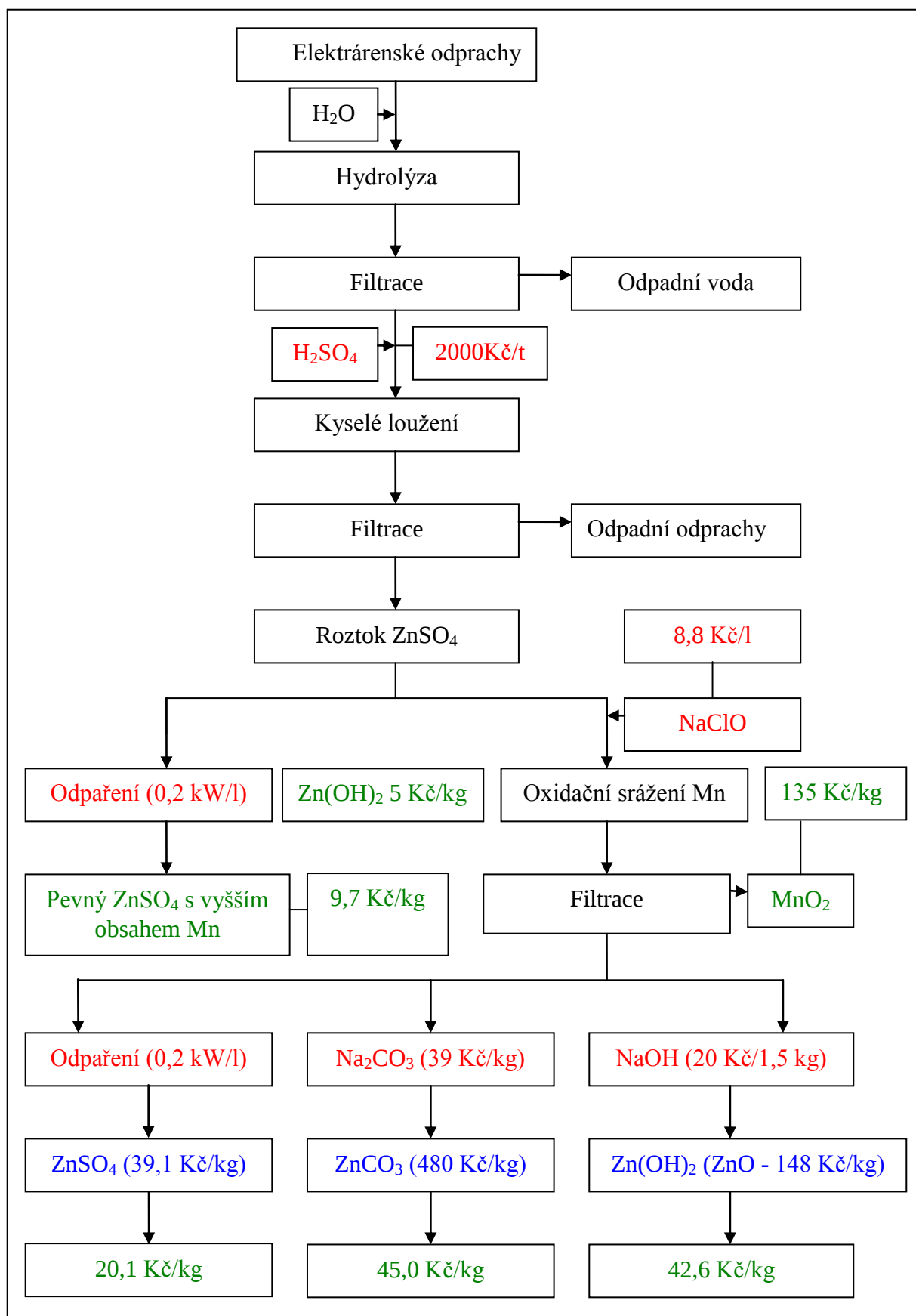
Ačkoliv u všech produktů uvádíme celkovou cenu za přípravu 1 kg, nemůžeme tuto cenu brát za konečnou a to z několika důvodů.

Jedním z nich je, že do ceny nezapočítáváme cenu filtrace, která je při přípravě produktů nezbytně nutná a je jí zapotřebí v několika krocích, v závislosti na vybraném postupu.

Co se týče produktů, které jsou připraveny srážením, je nutno zdůraznit, že jsme pro srážení používali v obou případech stále stejná množství srážedla (6 g). Jelikož nás při práci zejména zajímalo, zda bude samotné srážení pomocí hydroxidu sodného a uhličitanu sodného probíhat. V případě, že bychom chtěli stanovit teoretickou cenu, potřebovali bychom znát přesnou koncentraci zinku ve filtrátu.

To samé se týká stanovení ceny oxidačního srážení, kde bychom potřebovali znát přesnou koncentraci manganu ve filtrátu. S rostoucím výtěžkem by se cena za přípravu 1 kg produktu snižovala. Snížila by se i cena oxidačního srážení, ovšem zároveň by se zvyšovala cena srážení finálního produktu v závislosti na spotřebě srážedla.

Do celkové ceny by se musely rovněž započítat i náklady spojené s likvidací odpadů vzniklých během zpracování odprachu. Těmito odpady jsou: filtrát po hydrolýze, odprašky po loužení, filtrát po oxidačním srážení. Co se týče odprašků, které byly vystaveny působení kyseliny sírové, bylo původně předpokládáno, že extrakcí zinku dojde ke snížení hmotnosti původního odprachu. Ukázalo se, že naopak dochází k nárůstu původní hmotnosti odprachu přibližně o 20 %, což může být způsobeno, vznikem síranů a hydrátů v odprachu.



Obrázek č. 23: schéma výroby. Červenou barvou jsou označeny náklady za chemikálie a odpar, zelená barva označuje náklady na výrobu 1 kg produktu a modrá barva označuje ceny produktů, jako jsou naše, které uvádějí různí prodejci.

6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá zpracováním ocelářenských odprašků z obloukové elektrické pece, zejména využitím tohoto odpadu jako sekundární suroviny pro výrobu zinku a průmyslově zpracovatelných zinkových produktů.

Námi testované odprašky byly tři typů. Odprašky z cyklonu, rukávcových filtrů a odprašky s vysokým obsahem zinku. Odprašky byly podrobeny kvalitativní a kvantitativní analýze pomocí XRF a následně XRD analýze za účelem zjištění jejich fázového složení. Navíc byla u odprašků zachycena jejich povrchová struktura pomocí SEM. Tyto analýzy ukázaly, že odprašky jsou složeny převážně zinkem, železem, vápníkem, manganem a chromem. Přičemž požadovaný zinek byl v odprachu vázán ve formě oxidu zinečnatého, nebo ve formě spinelové sloučeniny franklinitu. Kromě franklinitu bylo železo v odprachu přítomno ve formě oxidu železitého a ve formě hematitu. Jednotlivé odprašky se pak lišily v obsahovém složení těchto sloučenin. Odprach bohatý na zinek je ve své podstatě hotový produkt, proto byly naše experimenty zaměřeny na odprach z cyklonu a rukávcového filtru.

Tyto odprachy byly nejdříve podrobeny zpracování na základě rozdílných fyzikálních vlastností. Byla provedena magnetická separace a separace vodou s cílem oddělit odprachu částice obsahující zinek. Ovšem těmito metodami nebylo dosaženo požadovaného výsledku. Byla provedena i síťová analýza za účelem zjištění, zda některá z frakcí nebude obohacena na zinek. Výsledky analýzy ukázaly, že rozdíl jednotlivých frakcí v obsahu zinku se nijak výrazně neliší.

Dále byly odprachy zpracovávány pomocí loužení v kyselině i hydroxidu. Při loužení v hydroxidu byl získán produkt obsahující velké množství zinku (95 hm. %), ale jeho příprava byla z ekonomického hlediska značně nevýhodná. Z tohoto důvodu se další experimenty zaměřovaly pouze na loužení v kyselině sírové.

Těmito experimenty bylo zjištěno, že je vhodnější použít zředěnou kyselinu sírovou na rozdíl od koncentrované kyseliny sírové. Při použití zředěné kyseliny sírové docházelo u odprachu z cyklonu k menší extrakci železa a v případě odprachu z rukávcového filtru nedocházelo k extrakci železa vůbec.

Odprach z cyklonu se později ukázal jako nevhodný zdroj zinku, jelikož většina zinku je zde vázána ve formě spinelové struktury, ze které je obtížné zinek získat. Tento materiál se dá přidávat, pro svůj vysoký obsah železa, zpátky do elektrické obloukové pece, nebo může být použit jako mikrokamenivo do betonu.

Další pokusy byly prováděny výhradně s odprachem z rukávcového filtru. Pro tento typ odprachu byla stanovena vhodná koncentrace kyseliny sírové. K nejlepší extrakci zinku docházelo při použití $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny sírové. Jako vhodný poměr odprachu ke kyselině byl určen poměr 100 g odprachu na 100 ml kyseliny. Získaný filtrát po loužení byl zpracován odpařením za vzniku síranu zinečnatého, případně srážením. Použitím hydroxidu sodného nebo uhličitanu sodného byl z filtrátu vysrážen hydroxid zinečnatý nebo uhličitan zinečnatý. Veškeré tyto produkty se vyznačovaly vysokým obsahem manganu, draslíku a chloru. Produkty srážení navíc obsahovaly vysoké množství síry.

Vhodným krokem před samotným loužením se ukázala hydrolýza odprachu. Použitím hydrolýzy bylo dosaženo u produktů srážení výrazného snížení obsahu síry, alkálií a k úplnému odstranění chloru. Při přípravě síranu zinečnatého neměla hydrolýza žádný výrazný vliv na kvalitu produktu.

Pro odstranění manganu jsme zvolili oxidační srážení filtrátu pomocí chlornanu sodného. Mangan byl z roztoku vysrážen ve formě nerozpustného oxidu manganičitého. Analýza

výsledných produktů ukázala, že došlo k téměř úplnému vysrážení manganu. Mimo jiné se ukázalo, že tyto produkty obsahují minimální množství těžkých kovů.

Pro takto připravené produkty byla provedena cenová bilance. Produkty bez použití oxidačního srážení sice mají menší náklady na přípravu, ale obsahují vysoké množství manganu. Oproti tomu produkty, při jejichž výrobě bylo použito oxidačního srážení, mají vyšší náklady na přípravu, ovšem jsou kvalitnější. Ceny, které byly námi vypočítané, nejsou konečné. Nezahrnují cenu spojenou s likvidací odpadů vzniklých během zpracování odprachu, ani cenu filtrace.

Dalšími experimenty by mohlo dojít k optimalizaci postupů a následnému zefektivnění přípravy, čímž by došlo ke snížení nákladů. Pro konečnou cenu by bylo zapotřebí stanovit cenu filtrací a zpracování odpadů spojených s touto přípravou.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ANTREKOWITSCH, J. ANTREKOWITSCH, H. Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dusts. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*. 2001, roč. 53, č. 12, s. 26–28.
- [2] SEDLÁKOVÁ, Z. ORÁČ, D. HAVLÍK, T. Hydrometalurgické spracovanie úletov elektrickej oblúkovej pece železiarne Podbrezová, a.s., Slovensko, *Acta Metallurgica Slovaca*. 2006, roč. 12, s. 338–345.
- [3] YOUCAI, Z. STANFORTH, R. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*. 2000, roč. 80, č. 1–3, s. 223–240.
- [4] GUÉZENNEC, A. G. HUBER, J. C. PATISSON, F. SESSIECQ, P. BIRAT, J. P. ABLITZER, D. Dust formation in Electric Arc Furnace: Birth of the particles. *Powder Technology*. 2005, roč. 157, č. 1–3. 2005, s. 2–11.
- [5] SOFILIĆ, T. RASTOVČAN-MIOČ, A. CERJAN-STEFANOCIĆ, Š. NOVOSEL-RADOVIĆ, V. JENKO, M. Characterization of steel mill electric-arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2004, roč. 109, č. 1–3, s. 59–70.
- [6] KLIKORKA, J. HÁJEK, B. VOTINSKÝ, J. *Obecná a anorganická chemie*. 2., nezměněné vyd. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989, 592 s.
- [7] PICKLES, C. A. Thermodynamic modelling of the formation of zinc–manganese ferrite spinel in electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, roč. 179, č. 1–3, s. 309–317.
- [8] JHA, M. K. KUMAR, V. SINGH, R. J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Conservation and Recycling*. 2001, roč. 33, č. 1, s. 1–22.
- [9] ORHAN, G. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*. 2005, roč. 78, č. 3–4, s. 236–245.
- [10] SHAWABKEH, R. A. Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy*. 2010, roč. 104, č. 1, s. 61–65.
- [11] HAVLÍK, T. TURZAKOVA, M. STOPIC, S. FRIEDRICH, B. Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*. 2005, roč. 77, č. 1–2, s. 41–50.
- [12] DUTRA, A.J.B. PAIVA, P.R.P. TAVARES, L.M. Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*. 2006, roč. 19, č. 5, s. 478–485.
- [13] KROČA, L. KUNICKÝ, Z. PISTULKA, P.: Využití odpadní kyseliny z olověných baterií k loužení zinku z odpadů. In: *Odpadové fórum 2011, Kouty nad Desnou*, 13. – 15. dubna 2011. *Sborník* [online]. 2011 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <<http://www.odpadoveforum.cz/OF2011/dokumenty/prispevky/061.pdf>>.
- [14] ZHANG, W. CHENG, Ch. Y. Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes. *Hydrometallurgy*. 2007, roč. 89, č. 3–4, s. 178–188.
- [15] BRUCKARD, W. J. DAVEY, K. J. RODOPOULOS, T. WOODCOCK, J. T. ITALIANO, J. Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts. *International Journal of Mineral Processing*. 2005, roč. 75, č. 1–2, s. 1–20.
- [16] PATNAIK, P. *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill, 2003.
- [17] MASLEHUDDIN, M. AWAN, F. R. SHAMEEM, M. IBRAHIM, M. ALI, M. R. Effect of electric arc furnace dust on the properties of OPC and blended cement concretes. *Construction and Building Materials*. 2011 roč. 25, č. 1, s. 308–312.

- [18] Rentgenový fluorescenční spektrometr [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-chemickych-analyz/rentgenovy-fluorescencni-spektrometr/>>
- [19] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s.
- [20] ČERNOHORSKÝ, T. JANDERA, P. *Atomová spektroskopie*. 1. vyd. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. 218 s.
- [21] THOMSEN, V. Basic fundamental parameters in x-ray fluorescence. *Spectroscopy*. 2007, roč. 22, č. 5 s. 46–50.
- [22] ČERNOHORSKÝ, T. POUZAR, M.: *Úvod do XRF spektrometrie* [online]. [cit. 2012-04-10]. Dostupné z: <http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_17.pdf>.
- [23] *Laboratoř chemických analýz* [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-chemickych-analyz/>>.
- [24] KRATOCHVÍL, B. *Chemie a fyzika pevných látek I*. 2. vyd. Praha: VŠCHT, 1994. 233 s.
- [25] MIHALJEVIČ, M. STRNAD, L. ŠEBEK, O. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, roč. 98, č. 3, s. 123–130.
- [26] DIVIŠ, P. *Co nám mohou kovy říci o víně* [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <<http://www.chempoint.cz/co-nam-mohou-kovy-rici-o-vine>>
- [27] *Skenovací elektronový mikroskop* [online]. 2012 [cit. 2012-04-16]. Dostupné z: <<http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-strukturnich-analyz/skenovaci-elektronovy-mikroskop/>>.
- [28] REIMER, L. Scanning electron microscopy – presente state and trends. *Scanning*. 1978, roč. 1, s. 3–16.
- [29] ECKEROVÁ, L. FRANK, L. *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. 1. vyd. Praha: Academia, 1996, 379 s.