



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE

INSTITUTE OF MANUFACTURING TECHNOLOGY

MOŽNOSTI ODSTRAŇOVÁNÍ OLOVA A DALŠÍCH ŠKODLIVÝCH PRVKŮ Z ODPADŮ METALURGICKÝCH PROCESŮ

POSSIBILITIES OF REMOVING LEAD AND OTHER HARMFUL ELEMENTS FROM WASTE FROM METALLURGICAL PROCESSES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Veronika Jedličková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Libor Čamek, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav strojírenské technologie
Studentka:	Ing. Veronika Jedličková
Studijní program:	Slévárenská technologie
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	doc. Ing. Libor Čamek, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma diplomové práce:

Možnosti odstraňování olova a dalších škodlivých prvků z odpadů metalurgických procesů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce se zabývá popisem vzniku hutních odpadů vznikajících v metalurgickém procesu se zaměřením na směs vysokopecních a ocelářenských kalů. Dále popisuje způsoby nakládání s těmito odpady a jejich využití pro další průmyslová odvětví jakožto sekundární suroviny anebo ekologickou likvidaci. Práce zahrnuje v rámci základního výzkumu literární rozbor odstraňování olova a dalších škodlivých prvků ze směsi vysokopecních a ocelářenských kalů pomocí termických procesů.

Cíle diplomové práce:

Cílem práce je pomocí provedeného literárního rozboru navrhnout experimentální ověření způsobu odstranění olova a dalších škodlivých prvků ze směsi vysokopecních a ocelářenských kalů s využitím termických procesů. V rámci základního výzkumu se v experimentální části zaměřit na praktické ověření navrženého způsobu odstraňování olova a dalších škodlivých prvků z kalů pomocí termických procesů.

Seznam doporučené literatury:

BLAHŮŠKOVÁ, V., J. VLČEK, D. JANČAR. Study connective capabilities of solid residues from the waste incineration. Journal of Environmental Management. Elsevier, 2019, 231(1. February 2019), s. 1048 - 1055. ISSN 0301-4797.

VLČEK, J., J. FIEDOR. Průmyslové odpady: strusky z výroby železa a oceli. Ostrava: ECOFER, 2015. ISBN 978-80-260-7775-6

ŠVRČINOVÁ, R., J. VLČEK, M. TOPINKOVÁ, M. KLÁROVÁ. Material utilization of metallurgical waste. In: ISDM 2014: [XXI. International Students' Day of Metallurgy: March 15 - 17th, 2014, Technische Universität Clausthal, 2014, s. 84 - 88. ISBN 978-3-00-045996-2.

PETRŮ, J., M. VAVRO, V. TOMKOVÁ, J. VLČEK. Application of industrial iron and steel metallurgy waste in geopolymer systems. In: International Multidisciplinary Conference 8th Edition. Nyiregyhaza: Colledge Of Nyiregyhaza, 2009, s. 287 - 294. ISSN 1224-3264.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

Ing. Jan Zouhar, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce popisuje přehled jednotlivých variant zpracování a recyklace metalurgických odpadů. Z pohledu ekonomického, a především ekologického se možnost skládkování tohoto odpadu jeví jako velice nevyhovující. V současnosti je na skládkách uloženo značné množství materiálu z dřívější výroby. Přítomnost nebezpečných prvků v těchto odpadech zároveň představuje určité riziko pro životní prostředí. Mezi nežádoucí prvky patří Zn, Pb, Cd a další. V rámci experimentální části byly pozorovány změny chemického složení vysokopecního kalu se zaměřením na změnu koncentrace olova a zinku ve formě oxidů. Kal byl zahříván v rotační peci na různé teploty a při různých atmosférách. Bylo dokázáno, že oxid olovnatý při oxidační atmosféře je účinně odstraňován, zatímco koncentrace oxidu zinečnatého je účinně snižována při redukční atmosféře.

Klíčová slova

výroba surového železa, vysokopecní kal, recyklace metalurgických odpadů, odstranění olova, odstranění zinku, termický proces

ABSTRACT

The work describes an overview of individual variants of processing and recycling of metallurgical waste. From the economic and especially ecological point of view, the possibility of landfilling this waste seems to be very unsatisfactory. Currently a considerable amount of material from previous production is stored in landfills. The presence of hazardous elements in this waste means a certain risk to the environment. Undesirable elements include Zn, Pb, Cd and others. In these experiments, changes in the chemical composition of blast furnace sludge were observed with a focus on changing the concentration of lead and zinc in the form of oxides. The sludge was heated in a rotary kiln to different temperatures and under different atmospheres. Lead oxide has been shown to be effectively removed in oxidizing atmosphere, while zinc oxide concentration is effectively reduced in reducing atmosphere.

Key words

ironmaking process, blast furnace sludge, recycling of metallurgical waste, removing of lead, removing of zinc, thermic process

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

JEDLIČKOVÁ, Veronika. *Možnosti odstraňování olova a dalších škodlivých prvků z odpadů metalurgických procesů* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-04-29]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/140402>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav strojírenské technologie. Vedoucí práce Libor Čamek.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Možnosti odstraňování olova a dalších škodlivých prvků z odpadů metalurgických procesů vypracovala samostatně s využitím uvedené literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího práce doc. Ing. Libora Čamka, Ph.D.

V Brně, dne 20. 5. 2022

.....
místo, datum

.....
Veronika Jedličková

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce panu doc. Ing. Liboru Čamkovi, Ph.D. za veškeré rady při vypracování diplomové práce a za poskytnutí možnosti pracovat ve spolupráci se společností MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o. v Ostravě. Dále děkuji MMV a všem zaměstnancům za vřelé přijetí na jejich pracovišti a umožnění zpracování diplomového projektu. Velké poděkování patří Ing. Vladislavu Kurkovi Ph.D. za cenné rady, připomínky a podporu při vypracování práce. Ráda bych poděkovala chemické laboratoři MMV za vyhodnocení zhotovených experimentálních vzorků. Na závěr velké poděkování patří mé rodině, tatínkovi, mamince a sestřám, příteli a všem kamarádům za jejich podporu.

OBSAH

ÚVOD	9
1 ODPADY Z HUTNÍHO PRŮMYSLU	10
1.1 Výroba surového železa	10
1.1.1 Vysoká pec	10
1.1.2 Přímá redukce železa (DRI)	15
1.1.3 Tavná redukce (SRI).....	15
1.2 Výroba oceli	15
2 VEDLEJŠÍ PRODUKTY HUTNÍ VÝROBY	17
2.1 Rozdělení vedlejších produktů	17
2.1.1 Úlety a kaly.....	20
2.1.2 Okuje a okujové kaly.....	23
2.1.3 Vysokopeční a ocelářenská struska	23
2.1.4 Mořirenské kaly	23
2.1.5 Odpadní plyny	24
2.2 Hodnocení odpadů.....	24
2.3 Škodlivé prvky	29
2.3.1 Zinek a jeho sloučeniny	30
2.3.2 Olovo a jeho sloučeniny	31
2.3.3 Kadmium a jeho sloučeniny	31
2.4 Skládkování odpadu	32
3 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ	36
3.1 Pyrometalurgické procesy zpracování.....	36
3.1.1 Waelzova pec.....	38
3.1.2 Pec s rotační nístějí (RHF - Rotary hearth furnace)	38
3.1.3 Chlorace.....	40
3.2 Hydrometalurgické procesy.....	41
3.3 Kombinované procesy	41
3.3.1 Mikrovlonné louhování	42
3.4 Jiné varianty	42
3.4.1 Použití ve stavebním materiálu.....	42
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	43
4.1 Použitá zařízení	44
4.1.1 Zařízení pro analýzu chemického složení	44
5 VYHODNOCENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ	46
5.1 První část experimentu	46
5.2 Druhá část experimentu.....	49
5.3 Třetí část experimentu	52
5.4 Shrnutí experimentu	55
ZÁVĚR.....	59
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	60
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	66

ÚVOD

Hutní průmysl zahrnující výrobu surového železa a následnou výrobu oceli je významným zdrojem znečištění a vytváří několik druhů odpadů. Jejich zpracování je důležité nejen z hlediska ekonomického, možnosti použití jako sekundárního zdroje, ale také z hlediska ekologického. Vysokopecní a ocelářské kaly jsou řazeny mezi nebezpečný odpad. Po dlouhou dobu spočívala jejich likvidace v podobě skládkování. Opětovnému zpracování jako druhotné suroviny bránil vysoký obsah nežádoucích prvků a nižší náklady pro jeho likvidaci prostřednictvím skládek.

Česká republika se řadí mezi zpracovatelské státy. Z důvodu absence surovinových zdrojů je tak využití kovonosných odpadů ekonomicky velice významné. Řešení v podobě ukládání těchto odpadů na skládku je v současnosti velice diskutováno s ohledem na životní prostředí. Obsah škodlivých látek, těžkých kovů představuje značné riziko. Především prvky jako jsou Zn, Pb, Cd, Na a K. Výzvou je aplikace takové technologie, aby nerecyklovatelný odpad bylo možné zpracovat, neboli odstranit nežádoucí prvky a zamezit nutnosti skládkování. Materiál s vysokým obsahem železa by se mohl vrátit do hutní prvovýroby a získané těžké kovy by se dále zpracovaly. [1]

1 ODPADY Z HUTNÍHO PRŮMYSLU

Hutní výroba se řadí mezi jedny z největších producentů odpadů a znečišťovatelů životního prostředí. V rámci komplexní výroby surového železa až po navazující jeho zpracování v ocelárnách vzniká na jednotlivých zařízeních a v jednotlivých provozech značné množství odpadů (odprašky, úlety, kaly atd.). Významná část těchto odpadů je znovu začleněna do výroby jako druhotná surovina. [1]

V ocelárnách je možné využít několika technologických postupů a kombinací výrobních zařízení:

- ◁ vysoká pec (VP) a kyslíkový konvertor (KK),
- ◁ přímá redukce a elektrická oblouková pec (EOP),
- ◁ tavná redukce a KK, nebo EOP,
- ◁ tavení šrotu v EOP. [3]

Výroba pomocí vysokých pecí a kyslíkových konvertorů činí celosvětově cca 65 %. Většina vytěžená a zužitkovaná železná ruda je použita pro výrobu surového železa a následnou produkci oceli. [4]

1.1 Výroba surového železa

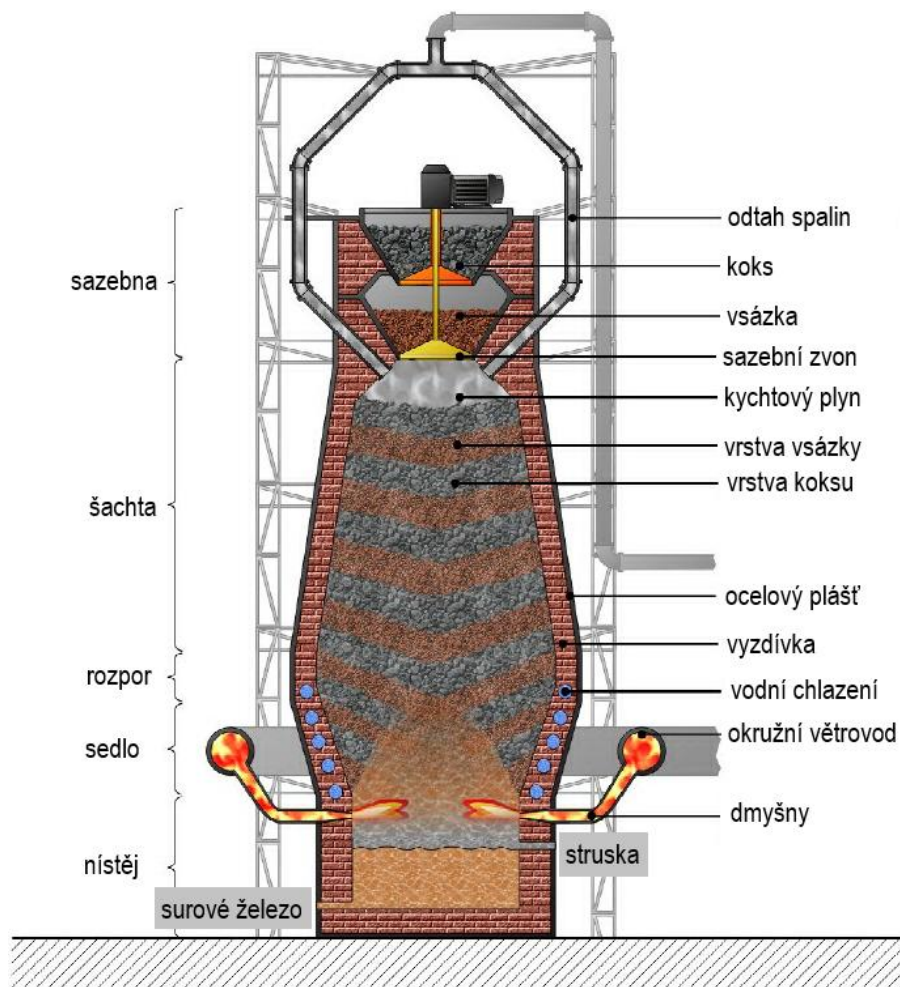
Surové železo se získává pomocí redukce železných rud několika technologiemi. Mohou se dělit například na surové železo ocelářské, které je určené k zpracování na ocel a surové železo slévárenské později použita pro výrobu litiny.

1.1.1 Vysoká pec

Vysokopeční závod zahrnuje řadu přípravných a pomocných provozů, zajišťující vsázkový materiál, následující zpracování tekutého kovu, strusky atd. Samotný odpich vysoké pece je doprovázen vývinem velkého množství plynů obsahujících pevné úlety (**obr. 1**), které se zachytávají ve filtračních jednotkách. Vysoká pec představuje protiproudou šachtovou pec, která využívá uhlík především ve formě koksu pro redukci a tavení vsázky. Samotný profil je přizpůsoben technologii procesu (**obr. 2**). Novodobé vysoké pece mají průměr nístěje 14-15 m a výšku 35 m. Vnitřní objem je přibližně 4500 m³, pec dokáže vyrobit až 10 tisíc tun horkého kovu za den. Provoz se skládá z periodického zavážení pece a odpichu tekutého kovu a strusky. Z okružního větrovodu je do horní části nístěje přiváděn vysokopeční vítr, často obohacený přídatným palivem. V průběhu tavby je neustále odváděn vznikající kychtový plyn a prach, který je dále čištěn a dospalován v rekuperátorech za účelem ohřevu dalšího vysokopečního větru. Takto získané surové železo obvykle obsahuje 4 až 5 % C, 0,3 až 1 % Si, dále Mn, S, P a další prvky. Konkrétní složení se řídí složením vsázky a průběžnou teplotou ve vysoké peci. [3; 4; 5]



Obr. 1: Odpich tekutého surového železa z vysoké pece [2]



Obr. 2: Schéma vysoké pece [6]

Vsázka je tvořena rudnou částí a struskotvornými přísadami. Součástí rudné části jsou hlavně železné rudy a koncentráty. Dále to mohou být manganové rudy a různé druhy odpadů obsahujících železo. Zavážené jsou ve formě aglomerátu, pelet či kusové rudy. Nejčastěji zastoupeným oxidem železa ve vsázkovém materiálu je hematit Fe_2O_3 (krevet) a ojediněle magnetit Fe_3O_4 (magnetovec). V závislosti na konkrétní VP může vsázka obsahovat více či méně druhů oxidů. [3]

Některé průmyslové odpady vzhledem k svému chemickému složení mohou doplňovat kovovou vsázku, případně struskotvorné přísady. Nejvíce používané druhotné suroviny jsou ocelový odpad, ocelářské strusky a okuje, odprašky a kaly z hutní výroby. Jejich podíl závisí na obsahu a přítomnosti škodlivých a nežádoucích látek. Veškeré jemnozrné materiály nelze přímo zpracovat v metalurgickém výrobním agregátu. Jejich přítomnost může vést k snížení propustnosti, zhoršuje využití proudícího plynu, snižuje účinnost paliva a narušuje celý proces. Z tohoto důvodu je potřeba tyto materiály nejprve upravit. [3; 4]

Aglomerace – jedná se o spékání prachové aglomerační směsi složené z rudy, paliva, struskotvorných přísad a dalších drobných surovin. Samotná směs se nejdříve promíchá a předpeletizuje za účelem snížení podílu jemnozrných částic a zvýšení prodyšnosti. Takto připravená vrstva směsi se zapálí a díky nasávanému vzduchu se pásmo hoření a spékání pohybuje směrem k roštu, kde proces aglomerace končí. Pásmo hoření dosahuje teplot v rozmezí 1300 až 1500 °C. Dochází zde k natavení povrchu jednotlivých zrn a tvorbě kapalinových můstků mezi zrny. Vzniká tak pórovitý a pevný aglomerát. Ten se dále drtí, třídí, chladí a dopravuje do zásobníků vysokých pecí. Při drcení dochází k vzniku drobných až prachových frakcí tzv. vratného aglomerátu, který je opětovně vrácen do aglomerační směsi. Za účelem recyklace jsou přidávány do aglomerační směsi také odpady z jiných částí hutního procesu. Největší množství škodlivin vnáší do aglomerační směsi právě recyklované železonošné odpady především okuje, kaly a odprašky. Škodlivé prvky obsažené v jednotlivých komponentech přecházejí v průběhu spékání do aglomerátu, plynných a pevných emisí. Právě bilance Zn a Pb v průběhu aglomerace byly sledovány v pracích [7]. Jejich bilanční rozdíl před a po provedení aglomerace činil asi 20 %. [4; 8]

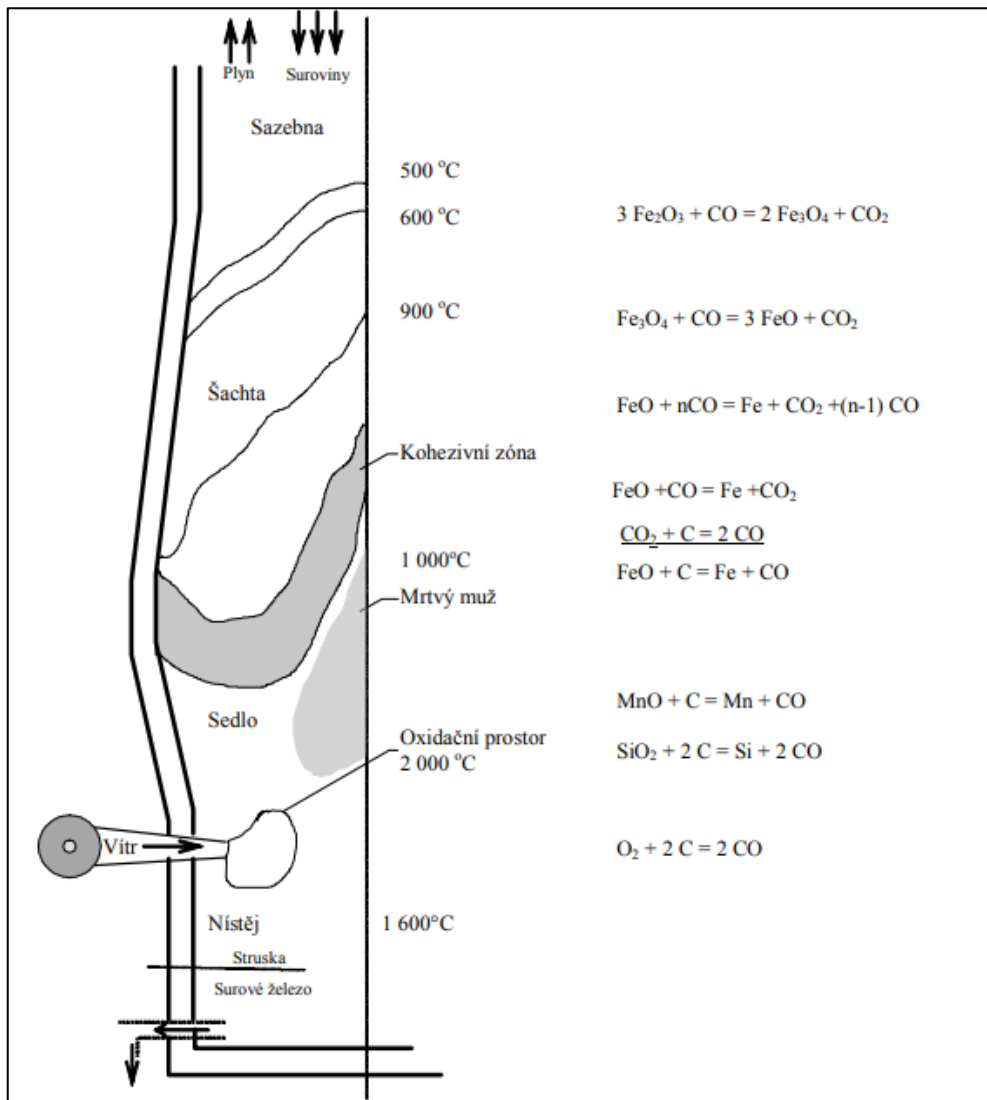
Peletizace – představuje úpravu jemnozrného prachového podílu při úpravě rud o velikosti zrn menších než 1 mm na pelety o průměru asi 10 až 15 mm. Pomocí sbalování do tvaru kuliček dochází k výrazné změně vlastností materiálu. Peletizovaná směs neobsahuje palivo. Proces se skládá z výroby surových pelet, a poté nastává jejich vytvrzení. Vytvrzeny mohou být za vysokých teplot, vypalováním nad teplotou 1000 °C nebo při nižších teplotách, chemicko-katalyticky pomocí pojiv. Podstatný význam pro vaznost pelet mají kapilární síly a vazné síly pojiva [4]. Vysokopecní pelety musí mít typicky pevnost v tlaku za studena více než 2450 N na peletu, aby vydržely tlakové zatížení pece [9; 10].

Struskotvorné přísady – zahrnují zejména tavidlo, které je tvořeno bazickými přísadami CaCO_3 (vápenec), MgCO_3 (magnezit) nebo $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (dolomit). Přidáváno je za účelem chemického složení a úpravy požadovaných vlastností vysokopecní strusky, která zajišťuje také odstranění kyselé hlušiny a dalších nežádoucích příměsí. [4]

Palivo – při výrobě tekutého surového železa je základním palivem vysokopecní koks, který je reaktivní za vysokých teplot a odolný proti drcení v oblasti dna pece, což je podstatné pro jeho funkci „nosné kostry“. Zajišťuje rovnoměrné proudění plynu vsázkou. Jeho spalováním vzniká většina potřebného redukčního plynu a teplo. Část koksu lze nahradit injektovanými palivy (zemní plyn, prachové uhlí) do proudu vysokopecního větru intenzifikovaným kyslíkem. Schéma plnění pece je popsáno poměrem *vsázka/koks*. Příprava samotného vysokopecního koksu probíhá v koksovně, která je většinou součástí vysokopecního závodu. Proces spočívá ve vysokoteplotní karbonizaci směsi koksovatelného uhlí. Při vysokých teplotách dochází k vypařování nežádoucích příměsí např. síry a zvyšování obsahu uhlíku.

Z ekonomických důvodů však nelze odstranit všechnu síru, která poté částečně přechází do surového železa. [3; 4; 11]

Na **obr. 3** jsou znázorněny nejdůležitější reakce probíhající v jednotlivých technologických zónách vysoké pece a jejich popis je uveden v **tab. 1**.



Obr. 3: Technologické oblasti vysoké pece [4]

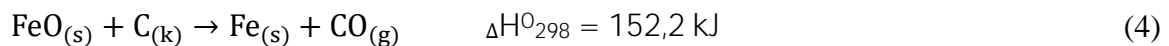
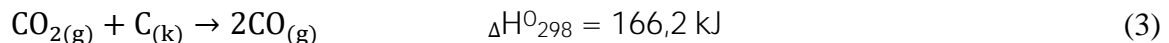
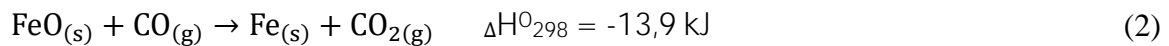
Tab. 1: Reakční zóny vysoké pece [3]

Technologická oblast	Reakce
Redukční zóna	Předehřev vsázkového materiálu a nepřímá redukce oxidů železa.
Kohezivní zóna	Směrem ke spodní hranici zóny dochází k měknutí a tání částečně redukované vsázky. Struktura zóny zajišťuje propustnost a distribuci plynu.
Zóna překapávání (zóna aktivního koksu)	Tekutý kov a struska klesají přes koksové lože.
Mrtvý muž	Shromažďování tekutého kovu, koksové lože je stlačováno dolů do kapaliny proti vztlakové síle.
Oxidační prostor	Částečné spalování koksu a přídavného paliva v předehřátém vzduchu. Vznikají redukční plyny jako oxid uhelnatý a vodík.

Přímá a nepřímá redukce oxidů železa – je součástí procesů probíhajících ve vysoké peci. Mezi hlavní redukovadla patří oxid uhelnatý, vodík a uhlík. Obtížnost redukce jednotlivých oxidů závisí na aktuální hodnotě jejich disociačního napětí. Při teplotách vyšších než 570 °C redukce probíhá dle uvedeného pořadí (1), při teplotách nižších 570 °C je FeO termodynamicky nestálý a samovolně se mění na Fe₃O₄ a železo. [4]:



V případě nepřímé redukce se jedná o redukci plynnými redukčními činidly. Podíl na redukci má CO(g) 40 až 60 % a H₂(g) 3 až 20 %. Podíl vodíku stoupá při přidání uhlovodíkových paliv. Díky neustálému odtahu produktů redukce nedochází k zpětné reoxidaci. Samotná reakce může mít endotermický, nebo exotermický charakter. Konečná tepelná bilance záleží na tepelném zabarvení termické disociace oxidu a oxidace redukčního činidla. Oproti tomu přímá redukce (4) je vždy endotermická, protože ji lze sestavit jako lineární kombinaci nepřímé redukce (2) a reakce Boudouardovy (3), která je silně endotermická. Při teplotách do 800 °C probíhá nepřímá redukce, v rozmezí 800 °C až 1100 °C probíhají obě redukce a nad 1100 °C pouze redukce přímá.[4; 12]



Podmínkou správného chodu – je plynulý pokles vysokopecní vsázky za neustálého proudění redukčních plynů v protisměru. Síly působící na vsázku musí být větší než síly působící proti jejímu poklesu. Rozhodující vliv na výrobní proces má kinetická energie plynů. Rychlost vhaněného vzduchu také ovlivňuje rychlost samotné redukce. Horký vzduch přiváděný z okružního větrovodu je předehřán na teplotu 930 až 1330 °C. [4]

Způsoby chodu vysoké pece – změna granulometrie složení vsázky může být důvodem nerovnoměrného rozložení rychlosti proudění plynů a nerovnoměrného poklesu vsázky. Podle charakteru nerovnoměrnosti existují tři různé typy samotného chodu vysoké pece [4]:

- < periferní,
- < centrální,
- < pravidelný.

Vedlejšími produkty VP – jsou struska a kychtový plyn. Proudící plyn strhává jemné částičky materiálu a v průběhu jeho čištění jsou získávány odprašky a kaly. Veliký význam na celý proces má samotná vysokopecní struska. Její chemické složení je například 30 – 40 % SiO₂, 5 – 15 % Al₂O₃, 35 – 15 % CaO, 5 – 15 % MgO, 0.1 % Na₂O + K₂O a 1 – 2,5 % S. Nejdůležitější chemickou vlastností strusky je její bazicita, která se pohybuje například v rozsahu 0,9 až 1,2. Mezi další její důležité vlastnosti patří tavitelnost, viskozita a entalpie. V průběhu poklesu se složení a vlastnosti strusky mění, konečná struska však musí plnit základní požadované funkce:

- < odstranění oxidů hlušiny SiO₂ a Al₂O₃,
- < nauhličení kovu,
- < samoregulace viskozity,
- < regulace Si v kovu,
- < dokonalá redukce oxidů železa a manganu,
- < absorpce K₂O a Na₂O,
- < absorpce S.

Uvedené reakce mohou být ovlivněny zmíněnou zásaditostí strusky, teplotou tání a rychlostí redukce oxidů železa. Při odpichu tekutého surového železa se struska poměrně snadno odděluje, vzhledem k její nižší hustotě. [3; 4]

1.1.2 Přímá redukce železa (DRI)

Pomocí přímé redukce je získáván vysoce metalizovaný železný produkt, který stále obsahuje hlušinové minerály. Proces výroby spočívá v redukcí surovin v pevném stavu při teplotách nižších, než je teplota tání železa. Oxidy železa jsou redukovány v přítomnosti redukčních činidel (uhlovodíky, uhlíkové suroviny). Jako palivo je použit zemní plyn nebo uhlí či jiná paliva. Samotný produkt je velice porézní oproti původním surovinám, proto je často označován „železná houba“. Je vhodný jako součást vsázky pro výrobu oceli nebo v jiných technologiích. Např. ve vysoké peci je použit pro zvýšení prodyšnosti vsázky. Procesy přímé redukce železa se stávají stále důležitějšími kvůli zvyšování jejich poptávky v rámci výroby oceli, představují flexibilnější výrobní zařízení. Příkladem pro DRI je technologie Midrex. [3]

1.1.3 Tavná redukce (SRI)

Procesy přímého tavení jsou určeny pro výrobu kovu podobných vlastností tekutému surovému železu získaného z vysokých pecí. Představují alternativu k vysokým pecím. Od DRI se liší tím, že dochází k redukcí a zároveň tavení oxidů železa. Pro odstranění hlusiny ze vstupních surovin se tvoří tavitelná struska. Takto získaný tekutý kov může být použit v kyslíkovém konvertoru či EOP. Mezi výhody této technologie patří:

- ◁ použití široce dostupného nekoksovatelného uhlí,
- ◁ zužitkování zásob oxidů železa nevhodných pro VP či odpadních oxidů,
- ◁ snížení emisí, eliminace pomocných provozů (koksárenský proces, aglomerace, vytvrzování),
- ◁ nižší investiční a provozní náklady,
- ◁ použití jemnozrnných podílů rudy a koncentrátů,
- ◁ flexibilita procesu,
- ◁ efektivnější využití energie a celkově nižší spotřeba vstupních materiálů.

Proces lze dělit podle metody vzniku redukčního plynu. V prvním způsobu je plyn vytvářen ve stejném reaktoru společně s redukcí a tavením surovin. To může zajišťovat jednostupňový agregát jako např. rotační nístějová pec anebo lineární nístějová pec. Nebo dochází ke kompletní redukcí a tavení v lázni roztaveného kovu či strusky. Druhým způsobem je tvorba redukčního plynu zajištěna externě. Mezi technologie SRI patří například Corex a Finex. [13]

1.2 Výroba oceli

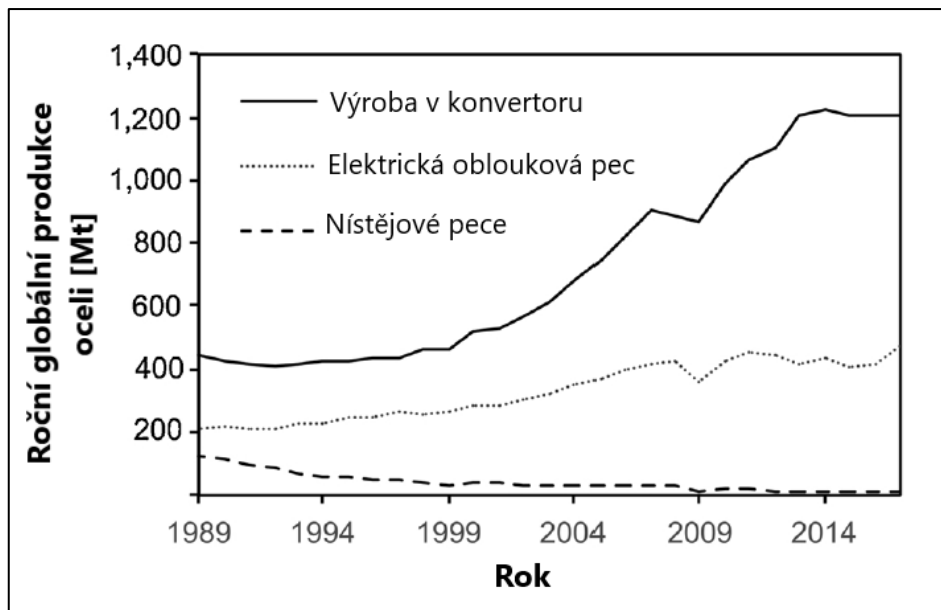
Tekuté surové železo je přepravováno od vysokých pecí v pojízdných mísičích. Zpracování tekutého surového železa může probíhat v rámci závodu v provozu oceláren, případně ve slévárnách v pevném stavu. Pro výrobu oceli je možné použít řadu nejčastěji kyslíkových agregátů, rafinace a zušlechťování oceli jsou zajištěny pomocí sekundární metalurgie. Mezi hlavní výrobní agregáty patří:

- ◁ kyslíkové konvertory (KK),
- ◁ tandemové pece (TP),
- ◁ elektrické obloukové pece (EOP),
- ◁ elektrické indukční pece (EIP).

Mezi stěžejní procesy patří v současnosti KK a EOP. Pomocí KK je produkováno cca 66 % celkové surové oceli, 31 % poté prostřednictvím EOP. Výběr zařízení je ovlivněn samotnou vsázkou. Výroba oceli v kyslíkových konvertorech při dostupnosti obrovských objemů kyslíku velice rychle nahradila nístějové pece (**obr. 4**). Výroba pomocí konvertorů je produktivnější a nevyžaduje žádný externí přívod tepla díky extrémně exotermické povaze chemického procesu [14]. Množství tekutého surového železa z vysoké pece tvoří přibližně 75 % vsázky [15]. Celkový objem záleží především na teplotě a chemickém složení tekutého surového železa, dále na tepelném stavu vyzdívky a jakosti vyráběné oceli. Během výroby jsou z taveniny odstraňovány prvky více nebo méně nežádoucí prvky. [3]

Elektrické obloukové pece fungují jako tavící jednotky, jsou široce používány. S vysokou účinností přeměňují elektrickou energii na tavící teplo. Vsázka může být zcela tvořena ocelovým šrotem, někdy však je přidán významný podíl redukováného železa z procesu DRI. Výhodou je možnost výroby různé kvality oceli bez ohledu na zvolenou vsázkou. [5; 10]

Ocel je nejvíce recyklovaným materiálem globálně [16]. Aby byla výroba oceli skutečně udržitelná, musí být recyklována také galvanizovaná ocel. Pokud by na začátku procesu byla do vsázky šrotu zahrnuta jakákoliv galvanizovaná ocel, veškerý přítomný zinek se po přidání surového železa téměř kompletně odpaří. Prach z EOP má podstatně vyšší obsah zinku, spolu s dalšími prvky, jako je olovo, kvůli povaze vsázky standardně 100 % šrotu [17]. Konstrukční prvek, který má podstatný vliv na chemii prachového produktu, je zda se jedná o uzavřený nebo otevřený design krytu pece. Uzavřený typ je používán v případě oceláren se zavedenou rekuperací jako zdroj energie. [14]

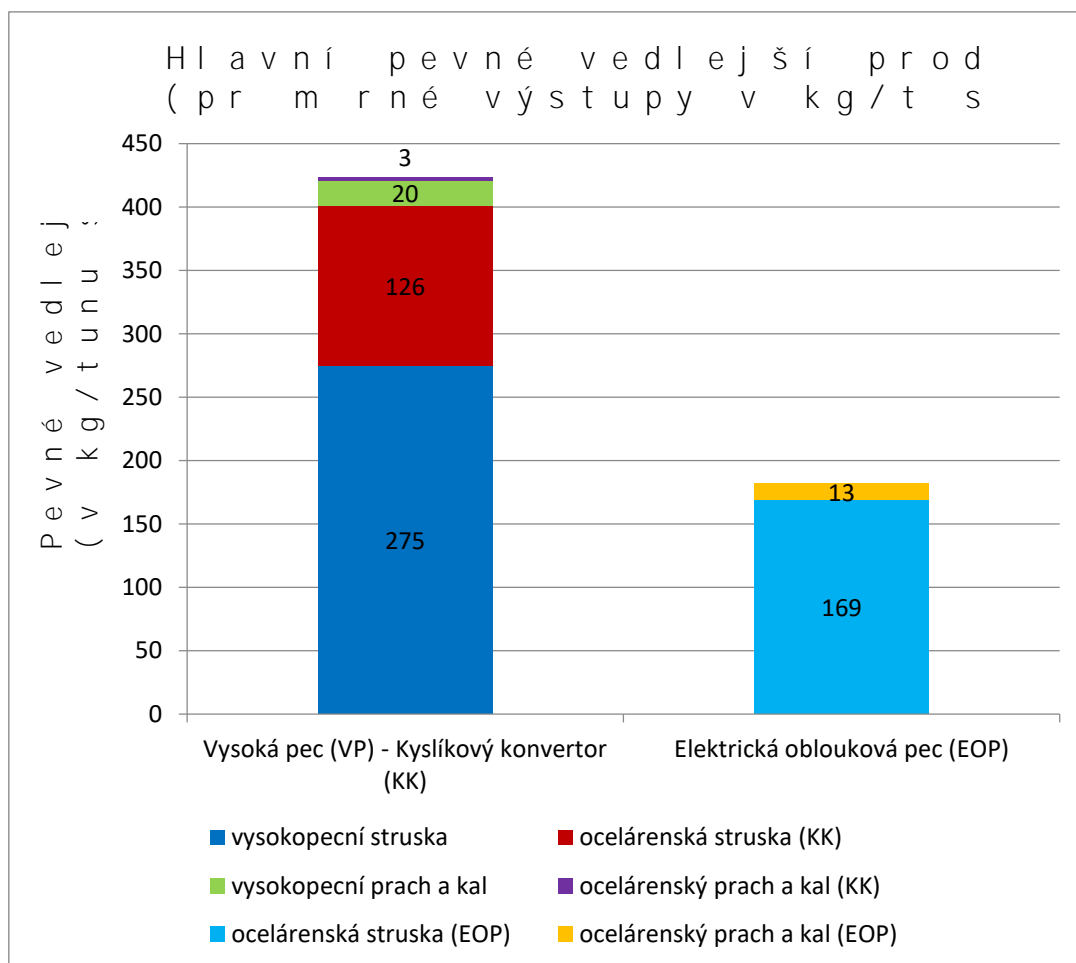


Obr. 4: Vývoj celosvětové produkce oceli jednotlivých zařízení [14]

2 VEDLEJŠÍ PRODUKTY HUTNÍ VÝROBY

Součástí hutní výroby je i značná produkce nežádoucích vedlejších produktů. Vznikající odpady vyžadují účinné zpracování. Možnost jejich ukládání na skládky je ekonomicky nevýhodná a zároveň s ohledem na životní prostředí nežádoucí. Dlouhodobá tendence vede k využití stále vyššího podílu odpadů. Následné zpracování nejen eliminuje skládkování, ale také šetří energii a přírodní zdroje, významně snižuje emise CO₂. Mohou být opakovaně začleněny do postupu výroby oceli nebo prodávány do jiných průmyslových odvětví. Díky prodeji těchto druhotných surovin je generován určitý příjem pro výrobní podniky a přispívá tak k oběhovému hospodářství.

Hlavními tuhými vedlejšími produkty vznikajícími při výrobě surového železa a následně oceli jsou strusky, odprašky a kaly. Plynnými produkty jsou pak odtahy spalin jednotlivých pecí. Obecný přehled průměrných množství odpadů je uveden v **obr. 5**. [18]



Obr. 5 Přehled průměrného množství odpadů při výrobě oceli [18]

2.1 Rozdělení vedlejších produktů

Vedlejší produkty lze dělit podle množství a formy přítomnosti železa a dalších kovů na tři hlavní kategorie:

- ◁ **Kovový odpad** – kde převážná část sledovaného kovu se vyskytuje v původním stavu samostatně nebo ve slitinách a s proměnlivým množstvím dalších složek. Pro jejich oddělení se zejména uplatňují postupy založené na rozpojování a třídění, případně formování do vhodných tvarů.

- ◁ **Kovonosný odpad** – v těchto substrátech se kovy nacházejí převážně ve formě sloučenin a při jejich získávání se více uplatňují složitější úpravárenské postupy, případně v méně obvyklých obměnách. Některé materiály této skupiny mohou též obsahovat určitý podíl kovů v původní formě.
- ◁ **Nekovový odpad** – představuje suroviny, které vznikají při výrobě a přepracování kovů, případně v doplňkových procesech a obsahují poměrně malé množství kovů. Vzhledem k velkým objemům však může být získávání kovů ekonomicky účinné a dále nekovové podíly představují využitelné složky pro další průmyslová odvětví.

Je zřejmé, že množství přítomného kovu je klesající od kovového po nekovový odpad. Pro jednotlivé kategorie se mohou uplatnit jednodušší či náročnější procesy úpravy. Přehled hutních odpadů z hlediska skupenství je uveden v **tab. 2**. [19]

Tab. 2: Přehled hutních odpadů [19]

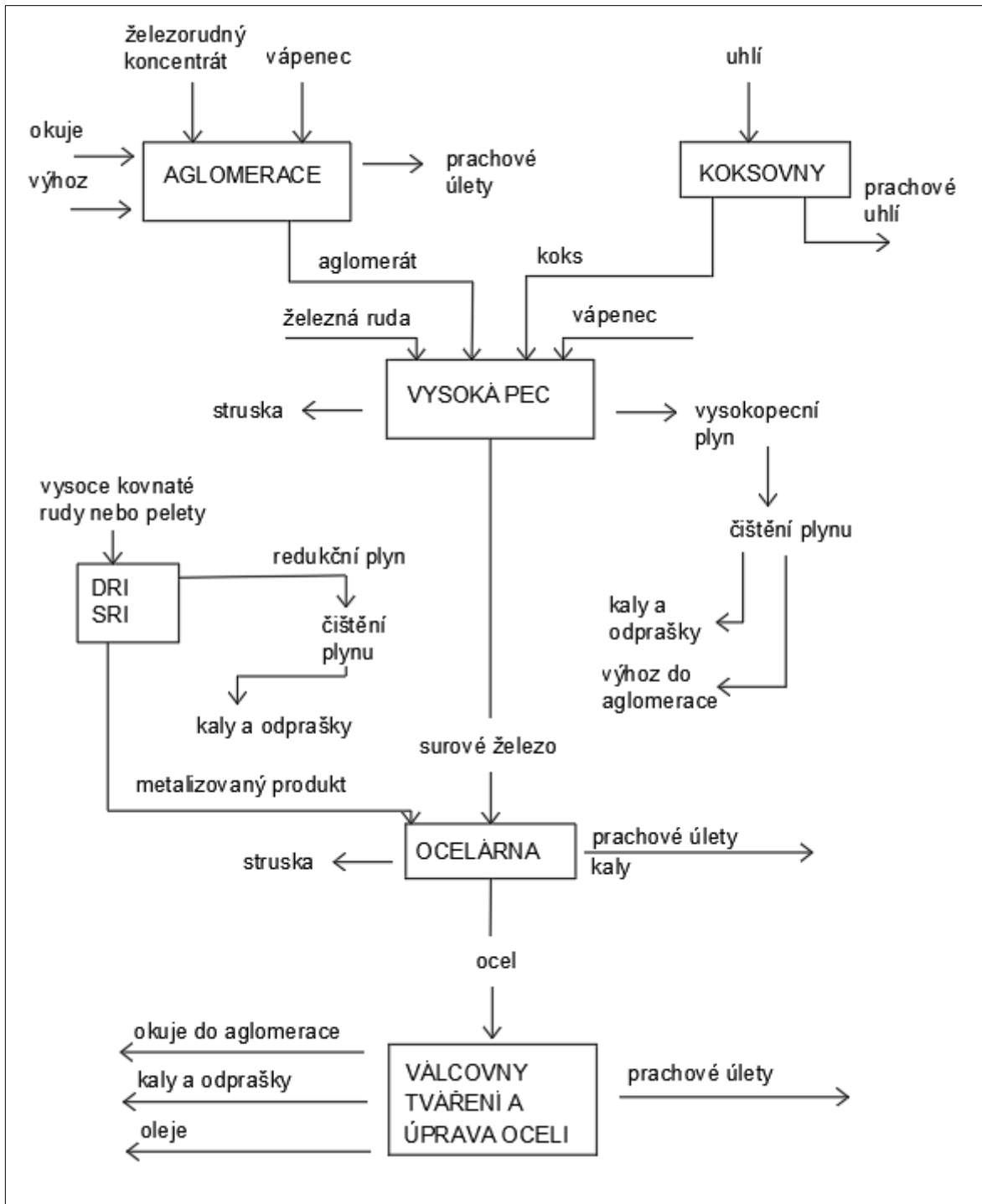
Pevné	Kapalné	Plynné
strusky	kaly	spaliny
úlety	vody	exhalace
okuje	oleje	
vratný ocelový odpad	louhy	
použitý žáruvzdorný materiál		

Další členění odpadních surovin z hutní výroby lze uvést podle jejich využitelnosti:

- ◁ **Přímo vratné** – materiály, které lze vracet bez úpravy do hutního cyklu, např. ocelový odpad.
- ◁ **Vratné po úpravě** – kovonosné substráty, které je nutno před zpětným zpracováním fyzikálně-chemicky upravit, např. úlety a kaly.
- ◁ **Hutnicky nevratné** – suroviny, které jsou zužitkovatelné v jiných průmyslových odvětvích, např. vysokopecní strusky.
- ◁ **Nevratné** – dosud nezužitkovatelné, většinou pomíchané materiály, např. zbytky gumy, textilu, olejů, vyzdívek atd.

Hlavní druhy kovonosných odpadů vznikají při výrobě železa a oceli v rámci jednotlivých provozů. Schéma vzniku vedlejších produktů při hutní výrobě je zobrazeno na **obr. 6**, jejich produkce je zapříčiněna:

- strháváním jemných částic výchozích surovin nebo částic vzniklých v průběhu hutnického pochodu, které jsou pak v různém stupni zachycovány v odlučovacích zařízeních a vyúsťují v tvorbu kalů nebo suchých prachů (železonošné úlety a kaly, popílky),
- vznikem strusky a škváry, neboli tepelně přepracované hlušinové složky železoručných surovin a paliva,
- oxidací povrchových vrstev oceli,
- tvorbou drobně zrnitého kovového odpadu v průběhu opracování surového železa a oceli (případně s obsahem olejů),
- otěrem vyzdívkového materiálu a opotřebením jiných pevných materiálů,
- vznikem odpadu ze slévárenských hmot a písků,
- soustředěním kalu z čistíren vod, a podobně.



Obr. 6: Schéma vzniku vedlejších produktů při hutní výrobě [19]

Kvůli požadavkům na zvyšování čistoty ovzduší jsou pecní agregáty vybavovány stále účinnějšími odlučovači prachu. Díky tomu se zvýšilo množství zachycených částic s velmi jemnou zrnitostí. Proto také největší podíl tvoří jemnozrné železonosné odpady v prachové nebo ve formě kalu.

Kovonosné odpady z výroby železa a oceli se vyskytují v kondenzované a plynné formě, s čímž souvisí i způsoby jejich zachycování a možnost dalšího zpracování. Do této skupiny odpadů patří následující materiály [19]:

- ◁ kaly a úlety z aglomerace a vysokých pecí,

- < ocelářenské úlety a kaly,
- < kovonosné podíly z přepracování ocelářenských strusek,
- < mořirenské kaly,
- < kaly z čištění vod,
- < odpady z výroby feroslitin.

2.1.1 Úlety a kaly

Úlety představují jemné prachové částice, které jsou zachytávány z odpadních plynů pomocí odlučovačů. Kaly jsou taktéž tvořeny jemnými částicemi s vysokým obsahem vlhkosti z důvodu mokré technologie čištění. Odprašky a kaly jsou shromažďovány ve sběrných zařízeních, která jsou součástí výroby. Vlastnosti těchto odpadů se mohou lišit dle konkrétního provozu a časového období odběru. Především jejich chemické složení, kdy mohou obsahovat výrazně vyšší koncentrace nežádoucích prvků. [19]

Aglomerace

V průběhu procesu aglomerace vznikají dva základní druhy odpadu, a to plynné a pevné emise. Pevné emise jsou často zachytávány pomocí elektrostatických odlučovačů. Spaliny obsahují 1 až 5 g.m⁻³ (výjimečně až 20 g.m⁻³) prachových částic. Výrazný podíl zaujímá frakce o velikosti menší než 0,125 mm. Získaný prach je obvykle přiváděn do kalového hospodářství aglomerace a tvoří řídké kaly. Díky vhodnému chemickému složení jsou vráceny zpět do výrobního cyklu aglomerace, přebytečná voda slouží k vlhčení směsi. Plynné emise obsahují oxid uhličitý, oxidy síry, dusíku a volný kyslík a nezachycenou část prachu s obsahem kovů např. Pb, Zn a Cd. Množství těchto škodlivin je do aglomerační vsázky dosazeno prostřednictvím recyklovaných železonosných odpadů (okuje, vysokopecní kal), ale i ze surové rudy. Přídavek odpadu do spékané vsázky zlepšuje technicko-ekonomické ukazatele výroby a zvyšuje jakost aglomerátu, ale přináší i jisté nevýhody. [19; 20]

Vysoká pec

Kychtový plyn obsahuje okolo 30 g.m⁻³ (někdy až 50 g.m⁻³) prachových částic, což je výrazně více než v procesu aglomerace. Jeho čištění probíhá v několika stupních. Nejprve jsou odděleny hrubé podíly v prašnicích, poté střední podíly v skrubrech a nakonec jemné podíly. Hrubé podíly obsahují jen malé koncentrace zinku, proto jsou zpětně použity ve vsázce aglomerace. [19]

Vysokopecní prach opět zahrnuje významnou část částic menších než 0,1 mm, pouze přibližně 25 hmot. % částic spadá do intervalu 0,1 – 0,5 mm. Po průchodu elektrofiltry se stávají velice hydrofóbními. [19; 21]

Vysokopecní kaly jsou shromažďovány v usazovacích nádržích (dorrech), odkud se periodicky odčerpávají do kalolisů. Kaly jsou tvořeny nejjemnějšími podíly kompletní vsázky (aglomerátu, pelet, přísad, rud a dalších) o velikosti 0,8 – 400 μm s maximem vyjádřeným v objemových % cca 50 μm. Důsledkem jemnozrnnosti je obtížná sedimentace a vysoká prašnost při manipulaci v suchém stavu. Zároveň obsahují 45 - 55 % celkového množství zinku vstupujícího do procesu VP. Zinek tvoří na povrchu jednotlivých zrn jemný povlak, přítomen je v podobě oxidu zinečnatého nebo i v kovové formě. Z poměru povrchu a objemu pro jednotlivé velikosti zrn frakcí vyplývá, že jemnozrnné podíly budou obsahovat více zinku. Nežádoucí složky se v uzavřeném cyklu výhozu vysokých pecí postupně více koncentrují. [1; 8]

Vysokopecní kal i prach obsahují nezanedbatelné množství S, Zn, Pb. Koncentrace Zn dosahují cca 4 hmot. % a Pb až 1 hmot. %. Kondenzují na pevných částicích strhávanými proudem procesního plynu. Odpařený zinek snadno kondenzuje na horních stěnách pece, což

negativně ovlivňuje provoz pece. To vylučuje přímou recyklaci tohoto odpadu zpět do pece. Z hlediska tvořeného množství nejsou zanedbatelné ani prvky v setinách procenta (Sb, Sn, Cr, Cd). Oba odpady jsou vhodné pro recyklaci až teprve po potřebné úpravě, protože obsahují Fe 34 – 39 hmot. %. Vysokopecní prach se často recykluje v aglomeraci, vysokopecní kaly jsou součástí vysokopecní vsázky. [8; 19; 20; 21]

Složení vysokopecních úletů odráží složení použité vsázky, jsou tvořeny úlomkovitými částicemi. Z mineralogického hlediska se u většiny těchto odpadů jejich složení skládá převážně z hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetitu (Fe_3O_4), wüstitu (FeO), uhlíku, kalcitu (CaCO_3) a křemene (SiO_2). Teploty spojené s výrobou ve vysoké peci se blíží přibližně 2000 °C, proto obsahují kaly i těkavé neželezné těžké kovy jako Zn, Pb, Cd, Hg a As. Zrnka SiO_2 tvoří hrubší granulometrický podíl a částice oxidů železa jemnější podíl. V průběhu vysokopecního procesu dochází k absorpci jemných částic do větších zrn SiO_2 s tvorbou specifických agregátů křemičito-železitých oxidů. V místech absorpce se za vysokých teplot a při účasti dalších oxidů vytváří nové mineralogické fáze. [8]

V roce 2020 se celosvětově vyrobilo ~1,3 Gt surového železa [16]. Na tunu surového železa je nashromážděno ~ 6 kg vysokopecního kalu [22]. To představuje ~ 7,8 Mt vysokopecního kalu za rok. Ukládání kalu vytváří ekologickou zátěž, ale také představuje významnou ztrátu surovin ~ 2,2 Mt Fe, ~ 2,2 Mt C a až 310 kt Zn za rok. Proto je potřeba stále více vyvíjet vhodný recyklační proces. [23]

Výroba oceli

Při výrobě oceli, kdy procesy probíhají převážně v oxidačním prostředí, vznikají odprašky a kaly zcela jiného chemického složení oproti výrobě tekutého surového železa. Chemické složení odprašků a kalů je závislé na druhu ocelářského pochodu a na chemickém složení a struktuře vsázky. Tyto odpady obsahují také vyšší obsahy nežádoucích prvků (především Zn, Pb). Odprašky mohou obsahovat až desítky hmot. % Zn, přibližně 5 hmot. % Pb a zanedbatelné obsahy Cd, S, Cu i Cr. Hrubé i jemné ocelářské kaly obsahují 60 – 80 hmot. % Fe. Obsahy škodlivin v ocelářských kalech jsou obvykle nižší než v ocelářských odprašcích. [8; 18; 20]

Hrubé konvertorové kaly obsahují významný podíl železa v kovové podobě s převládajícím podílem části v intervalu 0,1 – 0,5 mm. *Jemné konvertorové kaly* jsou pastovitého charakteru s rozhodujícím podílem frakce do 0,1 mm. Pouze necelých 20 hmot. % částic jsou větší než 0,5 mm. Částice jsou rozdílného složení a převážně kulovitěho tvaru. V případě příliš vysokého podílu neželezných kovů jsou pro následující recyklaci součástí vysokopecní vsázky bez případné úpravy nepoužitelné. Velmi jemné frakce do velikosti 40 μm obsahují nejvyšší koncentrace Zn a Pb a zároveň mají nejnižší koncentrace Fe. Vzorky odebrané při první fázi práce konvertoru obsahují nižší koncentrace Fe a vyšší koncentrace Zn a Pb oproti pozdějším odběrům. Z mineralogického hlediska jsou nejčastěji vázány Zn ve formě zinkitu (ZnO), gehnitu ($\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) a franklinitu (ZnFe_2O_4) a Pb ve formě plumboferitu ($\text{PbO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). [24; 25]

Dle práce [26] je v zachyceném prachu z *elektrických obloukových pecí* až 70 hmot. % Zn vázáno ve franklinitu a 30 hmot. % jako ZnO . Vysokopecní, jemné i hrubé kaly z *konvertorových a tandemových agregátů* byly studovány Kursou a spolupracovníky [27], kdy ve všech typech studovaných kalů byla dokázána přítomnost magnetitu, hematitu, směsné krystaly FeO a MnO . Další fází jsou částice magnetitu s ojedinělými lemy hematitu, struktury oxidu vápenatoželezitého s křemičitanem divápenatým, globule magnetitu s hematitem, struktury magnetitu s oxidem vápenatoželezitým, struktury magnetitu se struskou a grafit. Kaly obsahují částice různého tvaru i složení, přičemž na větších částicích jsou zachyceny nejjemnější podíly, vyplývá z práce [28].

Možné chemické složení vybraných odpadů je uvedeno v **tab. 3**:

Tab. 3: Obsahy některých prvků vybraných odpadů [1]

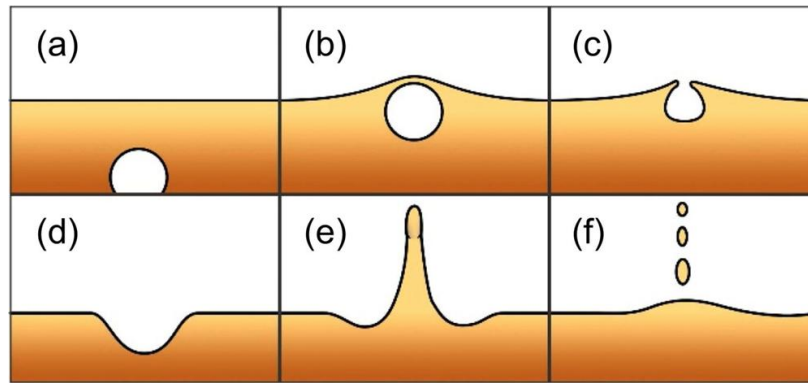
Druh odpadu	Chemické sloužení odpadů [% hm.]					
	Fe	S	Zn	Pb	Cd	As
<i>Aglomerační prach</i>	43,1	0,035	0,013	0,066	0,009	0,001
<i>Vysokopecní výhoz</i>	38,8	0,33	0,03	0,01	0,0004	0,001
<i>Vysokopecní kal</i>	35,3	0,47	0,52	0,13	0,015	0,001
<i>Hrubé kaly KK</i>	82,1	0,052	0,073	0,02	0,0006	0,001
<i>Jemné kaly KK</i>	63,0	0,14	0,38	0,06	0,0015	0,002
<i>Odprašky tandem. peci</i>	17,5	3,05	14,5	2,63	0,18	0,014

Při výrobě oceli v *kyslíkovém konvertoru nebo elektrické obloukové peci* přibývají další možné mechanismy vzniku vedlejších produktů. V důsledku dmýchání kyslíku při vysokých rychlostech i turbulentních podmínkách lázně způsobené uhlíkovým varem je značné množství jemného materiálu odvedeno v odpadním plynu, který je dále čištěn buď pomocí mokré Venturiho pračky, nebo suchými elektrostatickými odlučovači. [14]

Při tvorbě konvertorového prachu jsou ve hře dva konkurenční mechanismy, a to *mechanismus odpařování* a *mechanismus prasknutí bublin* [29]. Bod varu železa je 2861 °C, tudíž se možnost odpařování jeví jako nepravděpodobná. Nicméně Goetz [30] popsal fenomén lokalizovaného „hot spottingu“ v rámci procesu KK. Při kterém extrémně exotermické reakce na rozhraní plyn/kov generují teplo tak rychle, že jej nelze účinně odvádět pryč konvekcí do objemu taveniny. V takovém místě dochází k přehřátí 2400 – 2600 °C, změřenému pomocí optické pyrometrie. Tvorba horkých míst vede k tékání a oxidaci železa ve formě jemného kouře. [14]

Druhým mechanismem je *mechanické vymrštění* kovových kapiček z lázně v důsledku kolapsu tvořených bublin CO. Tvorba bublin CO zajišťuje výborné míchání ocelovou lázní. Ze zkoumání zmíněných mechanismů vyplývá, že existuje vztah mezi obsahem uhlíku v lázni taveniny a objemem vytvářených výparů. Je zřejmé, že existuje mnoho závislých procesních proměnných, které mohou ovlivnit složení prachu KK, včetně výšky přívodní trubky, tlaku dmýchaného kyslíku a objemu strusky. [31; 32]

Druhý mechanismus je uveden na **obr. 7**, znázorňující (a) bublinu CO vytvořenou v horkém kovu, (b) dosažení povrchu, který se ztenčuje, (c) uvolnění z kapaliny a únik do atmosféry, kde (d) výsledný vysoký tlak na okrajích vytváří proud (e), který vyvrhne kapičky roztaveného železa uvolněné z taveniny (f). [14]



Obr. 7: Schéma mechanismu praskání bublin při tvorbě prachu [14]

2.1.2 Okuje a okujové kaly

Okuje vznikají chemickou reakcí železa a doprovodných prvků nebo legujících přísad s kyslíkem jako produkt působení plynné oxidační atmosféry v ohřívacích nebo žíhacích pecích. Jejich vlastnosti se opět liší podle druhu zpracování. [19]

Okujové kaly představují velmi vhodný železonosný materiál pro zpracování v ocelárnách, vysokých pecích nebo aglomeracích. Zahrnují vysoký obsah oxidů železa a nízký podíl cizích příměsí. Lehce zpracovatelný odpad představují hrubé okuje pro použití v pecích jako oxidační přísada. Jemné okuje shromažďovány v okujových kalech jsou výrazně hůře využitelné kvůli obsahu příměsí a procesních kapalin. Jemné okujové kaly mohou být zpracovány v procesu aglomerace jako součást rudné vsázky. Ovšem pouze v případě aglomerací, které nejsou vybaveny elektrostatickými odlučovači prachu. Přítomnost organických nečistot může způsobit požár těchto odlučovačů. Nevratná část tohoto odpadu je vyvážena a skládkována. [19; 20]

2.1.3 Vysokopecní a ocelářská struska

Ročně je vyprodukováno více než 400 milionů tun strusky. Tvorba strusky zajišťuje odstranění možných nečistot zanesených z vsázkového materiálu. Zároveň chrání hladinu kovu před oxidací a zabraňuje nadměrnému sálení tekutého kovu.

Dle typu chlazení lze *vysokopecní strusku* rozdělit na tři prodávané kategorie (chlazená vzduchem, granulovaná a peletizovaná). Vzduchem chlazená struska je velice tvrdá a hustá. Vhodné použití je v podobě kameniva ve stavebnictví, například betonové výrobky, vozovky a povrchy, různé výplně, štěrk atd. Granulovaná struska tvoří skelné částice velikosti písku, slouží jako náhrada cementu. Vývoj pevnosti je pomalejší než při použití pouze cementu, dlouhodobější pevnosti však mohou být lepší a další zajímavé vlastnosti jsou sledovány. Peletizovaná nebo také expandovaná struska má strukturu jako vulkanická hornina, používá se jako lehké kamenivo. Jemně mletá má také vlastnosti cementu.

Ocelářská struska je chlazená vzduchem, podobně jako bylo zmíněno u vysokopecní. Tato struska má však odlišné chemické vlastnosti podle druhu vyráběné oceli. Jedna z hlavních překážek recyklace může být vysoký obsah volného vápna. Proto je zásadní jeho separace. Následné jejich uplatnění se nachází interně v peci pro výrobu oceli či aglomerací nebo externě ve stavebnictví primárně při stavbě silnic. [18; 19]

2.1.4 Mořirenské kaly

Tyto kaly jsou generovány při odstraňování oxidů železa z povrchových vrstev kovů v kyselém prostředí. Podle druhu zpracovávaného materiálu je volena vhodná kyselina. Pro

uhlíkové oceli je nejčastěji používána kyselina chlorovodíková (HCl), popř. v současnosti už méně kyselina sírová (H₂SO₄). Moření vysoce legovaných, tzv. antikoročních ocelí probíhá ve směsné kyselině tvořené roztokem kyseliny dusičné (HNO₃) a kyseliny fluorovodíkové (HF).

Likvidace lázně s kyselinou chlorovodíkovou nebo dusičnou neutralizací vápenným mlékem (popřípadě roztokem hydroxidu sodného) pak zatěžuje životní prostředí. Většina dnes používaných regeneračních postupů je zaměřena hlavně na získání této volné, nespotřebované kyseliny z vymořených lázní a jejich navrácení do procesu. Úplným několikanásobným procesem lze však získat i železnou složku ve formě oxidů.[19]

2.1.5 Odpadní plyny

Vznikající plyny při výrobě železa a oceli jsou čištěny a použity interně k výrobě páry a elektřiny, díky čemu je poptávka externě dodávaných energií nižší. Mohou poskytnout dokonce více než 60 % potřebné energie. Lze je také prodávat k následné výrobě energie. Čištěním *koksárenského plynu* jsou získávány cenné suroviny jako síran amonný, BTX, dehet a naftalen. [19; 20]

Část odpadů, která nelze z určitých důvodů takto zpracovat, lze opět prodat pro jiné průmyslové aplikace od portlandského cementu po jádra elektromotorů. Probíhá neustálý vývoj za účelem dosažení stále většího podílu využití všech vedlejších produktů, zároveň i díky snaze o zlepšení kvality získaných materiálů. Současné technologie mohou přiblížit požadovaný cíl nulové odpadovosti hutní výroby. Dosažení tohoto cíle je částečně podmíněno veřejným a politickým vnímáním. Zásadním předpokladem je pozitivní přístup k nahrazení přírodních surovin druhotnými průmyslovými surovinami, které dosahují stejných nebo i lepších vlastností. [18]

Směrnice 2008/98/ES zavádí novou pětistupňovou hierarchii pro nakládání s odpady, která se skládá z:

1. předcházení vzniku odpadů,
2. opětovné použití,
3. recyklace,
4. využití pro jiné účely (např. energetické),
5. odstranění.

Směrnice zároveň potvrzuje zásadu „znečišťovatel platí“, podle té pak musí náklady spojené s nakládáním odpadů uhradit prvotní původce odpadu. [33]

2.2 Hodnocení odpadů

Problematikou využívání a zneškodňování odpadů se komplexně zabývá zákon o odpadech č. 541/2020 Sb. Vznikající odpady jsou klasifikovány dle stanovených kritérií zákonem. S tímto zákonem dále úzce souvisí vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady č. 273/2021 Sb. a katalog odpadů č. 8/2021 Sb. Zmíněné metalurgické odpady jsou zařazeny v katalogu odpadů s označením 10 02 *Odpady z průmyslu železa a oceli*. [34]

Především se řeší stupeň nebezpečnosti a možných vlivů na životní prostředí. Z pohledu míry rizika pro životní prostředí se odpady, vznikající lidskou činností, dělí na [35]:

- ◁ nebezpečné,
- ◁ ostatní.

Nebezpečný odpad svými vlastnostmi (fyzikálními, chemickými a biologickými) je nebo může být nebezpečný pro životní prostředí.

Odpady, které nevykazují vlastnosti nebezpečného odpadu, se řadí do kategorie *ostatní*. Z hlediska životního prostředí lze také definovat odpad *inertní*. Jedná se o odpad s absencí nebezpečných vlastností a zároveň stabilní při normálních klimatických podmínkách. Kdy u nich nedochází k žádné významné fyzikální, chemické nebo biologické přeměně. Tento odpad nehoří ani jinak chemicky nereaguje, ve vodě se snadno nerozpouští, nepodléhá biologickému ani chemickému rozkladu ani nezpůsobuje rozklad jiných látek způsobem, který by byl nebezpečný pro životní prostředí či lidské zdraví.

Problémem průmyslových odpadů je nalezení obecných pravidel pro možné posouzení jejich dopadu na ekologický systém a zdravotní riziko. Za rizikový odpad se považuje odpad, který díky svým vlastnostem vyžaduje speciální zacházení a může akutně nebo chronicky ohrozit zdraví člověka. Z tohoto pohledu Světová zdravotnická organizace uvedla jako podklad podmínek, při kterých se může odpad stát nebezpečný [8]:

- ◁ kvalitativní určení škodlivin přítomných v odpadech,
- ◁ koncentrace takové škodliviny a její reaktivita,
- ◁ fyzická forma, v jaké se škodlivina nachází,
- ◁ množství a míra tvorby potenciálu rizika,
- ◁ mobilita a perzistence potenciálně rizikových látek v prostředí, ve kterém se nacházejí.

V odpadové legislativě jsou tyto parametry zohledněny. Do kategorie nebezpečného odpadu se řadí ty odpady, které překročí alespoň jedno z následujících kritérií v **tab. 4**:

Tab. 4: Nebezpečné vlastnosti odpadů [35]

Označení	Nebezpečná vlastnost
H1	Výbušnost
H2	Oxidační schopnost
H3-A	Vysoká hořlavost
H3-B	Hořlavost
H4	Dráždivost
H5	Škodlivost zdraví
H6	Toxicita
H7	Karcinogenita
H8	Žíravost
H9	Infekčnost
H10	Teratogenita
H11	Mutagenita
H12	Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny při styku s vodou, nebo kyselinami
H13	Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění (neboli následná nebezpečnost)
H14	Ekotoxicita

Právnická nebo fyzická osoba pověřená Ministerstvem životního prostředí hodnotí vlastnosti označené H1, H2, H3-A, H3-B, H12, H13 a H14. Ostatní vlastnosti hodnotí pověřená osoba Ministerstvem zdravotnictví. [36]

Do kategorie nebezpečného odpadu se řadí i ty, které by při použití dané technologie a surovin mohly nebezpečnou vlastnost získat. Pro eliminaci negativního účinku na životní prostředí je rovněž důležité studium příčin, které generují nežádoucí vlastnosti. Podstata mnohých vlastností může být zapříčiněna daným chemickým složením, vzájemným poměrem obsažených látek a jejich formou. V posledních desetiletích se uplatňují metody sledující i způsob vazby škodlivin. Cílem těchto studií je dopomoci k řešení využití odpadů jako druhotných surovin.

Chemické složení je charakteristika, pomocí které lze odhadnout potenciální nebezpečnost odpadu pro životní prostředí a člověka. V dnešní době je možné sledovat nejen funkci a význam konstitučních prvků, ale zejména tzv. stopové prvky.

Nebezpečnost závisí na míře škodlivosti prvků vstupujících do výrobního procesu. Pro posuzování škodlivosti prvků jsou zásadní tato hlediska [8]:

- ◁ tepelná nestálost (těkavost) prvků v průběhu výroby,
- ◁ koncentrace prvku v materiálu,
- ◁ forma výskytu prvků ve vstupních surovinách,
- ◁ koncentrace a forma výskytu ve výstupních odpadech,
- ◁ biotoxicita konkrétní formy prvku.

Při uplatnění těchto hledisek lze prvky rozdělit do čtyř skupin [37]:

1. Prvky s nejvyšším potenciálem nebezpečnosti: B, C, N, S, As, Se, Mo, Cd, Hg, Pb.
2. Prvky se středním potenciálem nebezpečnosti: V, Cr, Ni, Cu, Zn, F.
3. Prvky s malým potenciálem nebezpečnosti: Ba, Ge, Sr, Br, Cl.
4. Potenciálně nebezpečné prvky, vyskytující se v rudách v zanedbatelných koncentracích: Be, Ag, Sn, Tl.

Dále mohou být **prvky rozděleny dle jejich chování v průběhu spalovacího procesu**. Toto rozdělení bylo navrženo několika na sobě vzájemně nezávislými autory. Nejběžněji se používá rozdělení dle Swaina [38], které je odvozeno ryze od těkavosti prvků. Tzv. *faktor obohacení* (FO) byl navržen pro spalování uhlí v roštových kotlích vztahem [38]:

$$FO = \frac{w_A(X)}{w_S(X)} \cdot \frac{A^d}{100} \quad (2.1)$$

- kde: $w_S(X)$ - koncentrace prvku X v uhlí [hmot. %],
 $w_A(X)$ - koncentrace prvku X v popelu uhlí [hmot. %],
 A^d - obsah popele v uhlí [hmot. %].

Suroviny během metalurgické výroby také prochází vysokými teplotami v oxidačním, nebo redukčním prostředí. Při přijetí určitých pravidel lze však tento faktor uplatnit právě i pro metalurgické odpady. Koncentrace prvku v uhlí a popelu jsou nahrazeny koncentracemi v rudě či přísadě a produktu vzniklém přeměnou dané suroviny. S ohledem na metodu stanovení popelnatosti uhlí může být tato veličina nahrazena obsahem netěkavých složek při zahřátí na teplotu $(815 \pm 15) \text{ }^\circ\text{C}$. Po vymezení významu jednotlivých veličin lze přijmout rozdělení dle Swaina [38] do těchto tří skupin:

Skupina I

Prvky této skupiny během spalování netěkají. Řadí se zde Al, Ca, Ce, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Sc, Sm, Si, Sr, Th, Ti. Faktor obohacení se pohybuje okolo hodnoty 1. Jejich koncentrace v úletech se prakticky nebude lišit od koncentrace v produktech tepelného procesu.

Skupina II

Zde patří prvky sice těkavé, ale jejichž páry kondenzují na částicích úletu ještě během jejich průchodu od místa tepelné úpravy do místa posledního odlučovače. V některém místě technologického zařízení spaliny dosahují teploty kondenzace a kondenzují na povrchu pevných částic. Dle těkavosti se prvky této skupiny dále dělí do tří podskupin. Podskupina IIa vyznačující se stupněm obohacení vyšším než 4 zahrnuje As, Cd, Ge, Mo, Pb, S, Tl, Zn. Prvky podskupiny IIb s hodnotou FO v rozmezí 2,0 až 4,0 jsou Be, Co, Cu, Ni, P, U, V, W. A do třetí podskupiny s FO od 1,3 do 2,0 se řadí Ba, Cr, Mn, Na, Rb.

Skupina III

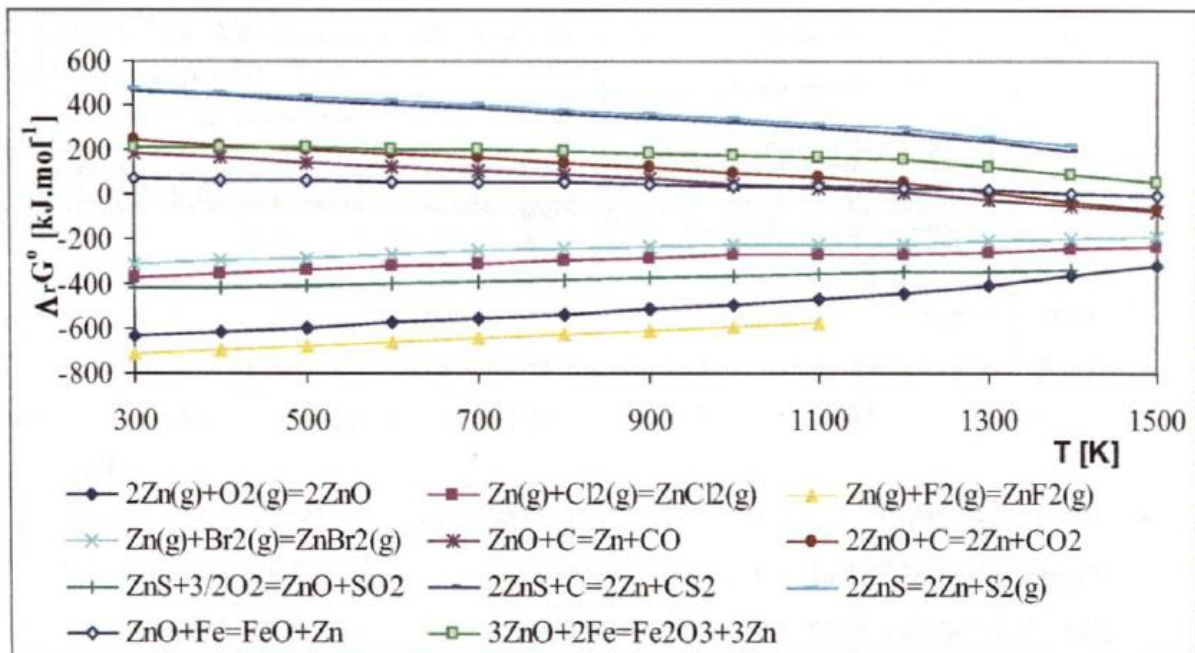
Prvky vyskytující se ve sloučeninách s nízkou teplotou kondenzace, které kondenzují v zařízení jen částečně. Pokud není zařazena jednotka mokrého čištění spalin, větší část nebo celé množství těchto látek odchází do ovzduší. Nejmenší částice, které nejsou zachyceny pomocí aplikované filtrace, mohou mít velmi vysoký faktor obohacení prvky B, Br, C, Cl, F, Hg, I, As, S, Se.

Chování prvků v průběhu spalování a tepelných procesech ovšem není podmíněno jen obecnými vlastnostmi, jako je kondenzační teplota. Výsledné chování je ovlivněno například formou jejich výskytu ve zpracovávané surovině, velikostí částic a charakteristikou zařízení. *Jednoznačně mezi problémové prvky se řadí Zn, Pb a Cd.* Škodlivé prvky (Zn, Pb, Cd) vstupující do výroby skrze vstupní suroviny, kde jsou přítomny ve formě oxidů, sulfidů, nebo halogenidů. Další možný vstup prostřednictvím šrotu do oblasti vysokých teplot předpokládá přítomnost par kovů. Potenciální probíhající chemické reakce jsou vyjádřeny vztahy 5-13. Kdy *Me* představuje obecné vyjádření kovu [8]:



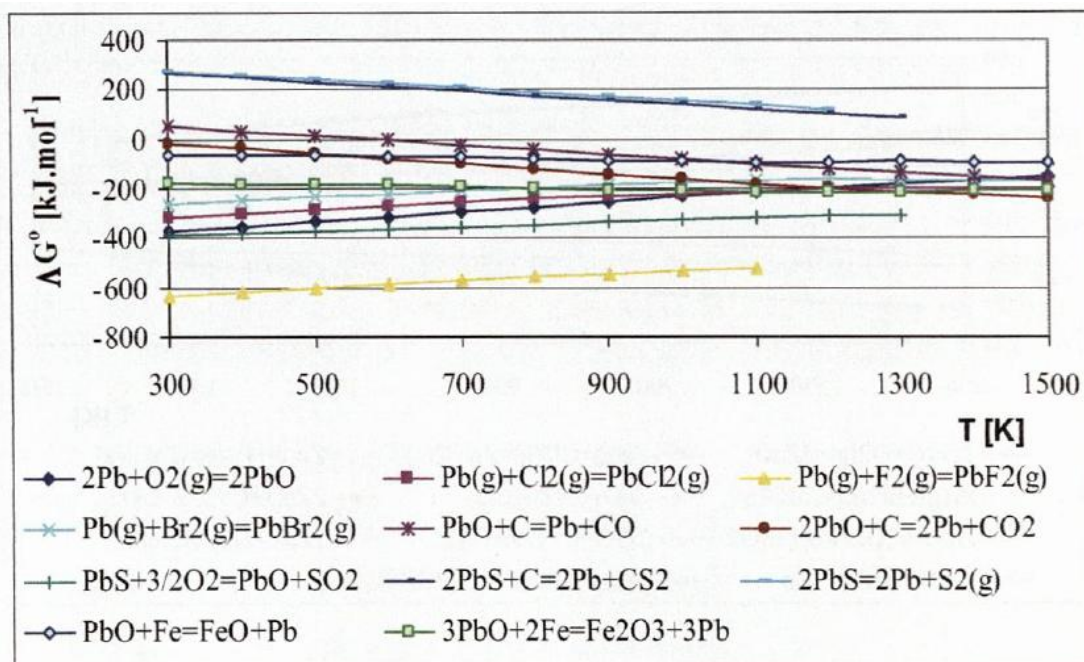
Na základě dat uvedených v tabulkách Barina [39] jsou na **obr. 8** uvedeny průběhy změn Gibbsovy energie dříve zmíněných reakcí 5-13. Je zřejmé, že pokud se v systému nachází kovový zinek, dochází snadno k jeho oxidaci na oxid zinečnatý. Přítomnost chloru, fluoru a bromu vede ke vzniku chloridu, fluoridu a bromidu zinečnatého již při nízkých teplotách. Ty mají nízký bod varu a odcházejí ve formě plynu. Reakce sulfidu zinečnatého s kyslíkem za vzniku oxidu zinečnatého je také pravděpodobná. Avšak reakce zpětné redukce oxidu

zinečnatého jsou velice nepravděpodobné. Redukce pomocí uhlíku je možná při teplotách nad 1300 K. [8; 40]



Obr. 8: Změna standardní Gibbsovy energie vybraných reakcí zinku [8]

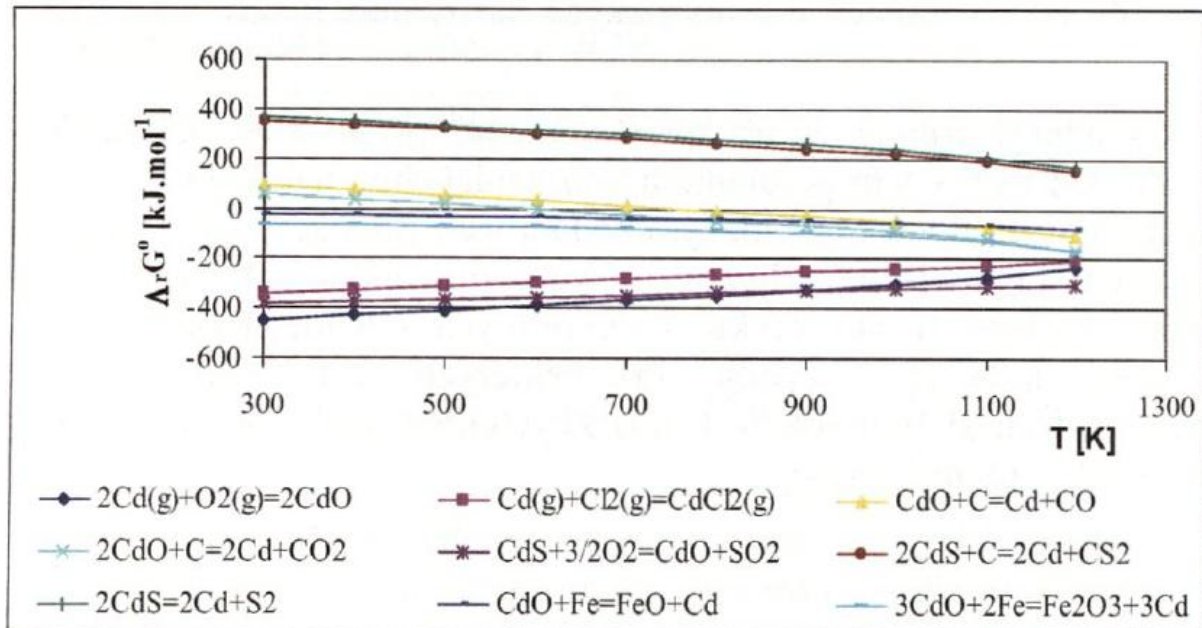
Z **obr. 9** v případě olova vyplývá, že při teplotách do 1400 K nebude probíhat termický rozklad sulfidu olovnatého ani jeho redukce uhlíkem. Při teplotách nižších než 1100 K mohou vznikat z kovového olova oxidy, chlorid, fluorid, bromid olovnatý. Při teplotách okolo 1300 K však oxidaci začíná konkurovat redukce oxidu olovnatého.



Obr. 9: Změna standardní Gibbsovy energie vybraných reakcí olova [8]

Pro případ kadmia jsou uvedeny změny Gibbsovy energie na **obr. 10**. Kadmium snadno reaguje s kyslíkem nebo chlorem za vzniku oxidu, nebo chloridu kadmnatého. Redukce

oxidu kadmnatého pomocí uhlíku je ovšem pravděpodobná od teplot 700 K. Pravděpodobná reakce je i reakce sulfidu kadmnatého s kyslíkem.



Obr. 10: Změna standardní Gibbsovy energie vybraných reakcí kadmia [8]

Uvedené reakce představují pouze zlomek možných reakcí, které probíhají v průběhu zpracování surovin. Je zřejmé, že si redukční a oxidační reakce budou vzájemně konkurovat. [8]

Součástí posuzování dopadu metalurgického odpadu na životní prostředí je také analýza přítomnosti významných organických polutantů. Přítomnost PAU byla sledována v pyrometalurgických provozech a dokázána byla také v aglomeračních odprašcích. Emise PAU vysokopecních a ocelárenských technologií byly hodnoceny dle použitého zdroje energie (uhlí, oleje, elektrická energie). Nejvyšší produkce PAU byla v případě energetického zdroje oleje, nejnižší v případě elektrických obloukových pecí. V emisích EOP byla také pozorována přítomnost PCB. Vysokopeční kalý neobsahují výrazně vysoké koncentrace PCB. I když jsou obsahy PAU a PCB většinou nižší než limitní koncentrace definované odpadovou legislativou, mohou být potenciálními karcinogeny a mutageny. [41; 42]

2.3 Škodlivé prvky

V rámci zpracování rud, přísad a recyklovatelných odpadů patří Zn, Cd i Pb k polutantům anorganického charakteru, které z velké části ve formě par kovu, nebo sloučenin s nízkým bodem varu přecházejí do plynných emisí. Při čištění spalin jsou zachycovány a koncentrují se v úletech a kalech. V případě některých technologií jejich koncentrace mohou dosahovat až 30 hmot. %. Část dokonce uniká v nezachycených částicích. [8]

Důležité je hodnocení vyluhovatelnosti odpadů definováno dle vyhlášky č. 273/2021 Sb. Na základě limitních hodnot obsahu škodlivin ve vodném výluhu jsou odpady zařazovány do tříd vyluhovatelnosti I – III. Kromě látek uvolňujících se v přítomnosti vody je třeba hodnotit i celkový obsah škodlivin v odpadu. Pokud obsahy škodlivin přesahují limitní hodnoty nelze odpad skladovat na skládkách a to ani při vyhovující vyluhovatelnosti. [19]

2.3.1 Zinek a jeho sloučeniny

Zinek se řadí do skupiny těžkých neželezných kovů. Představuje přírodní surovinu, která je obsažená v zemské kůře. Průměrný obsah zinku v zemské kůře je 70 ppm. Přírodní zinek je směsí pěti stabilních izotopů. Výhodou zinku je vysoká recyklovatelnost, opakovaně a kompletně lze roztavit beze ztráty svých vlastností. Při vyšších teplotách je velmi tažný. Z hlediska provozu je důležitá teplota tavení 907 °C. Přibližně polovina vyrobeného zinku se používá na pokovení plechů, drátů a podobně.

Zinek je také vázán na půdní a prachové částice v ovzduší. Prostřednictvím atmosféry může docházet ke kontaminaci vody nebo půdy. Patří také mezi důležité stopové prvky pro živé organismy. Zinku zajišťuje správnou funkci enzymatických systému. Při zvýšeném množství působí toxicky. Velmi toxický je především pro vodní organismy. [43]

Charakteristika zinku a jeho sloučenin je uvedena v **tab. 5**.

Tab. 5: Fyzikální vlastnosti zinku a jeho sloučenin [43]

Sloučenina	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Zn	419,5	907
ZnO (zinkit)	1975	2250
ZnS (sfalerit)	1185	-

Zinek je do vysoké pece zanášen prostřednictvím rud a koksu. Celkový obsah zinku v aglomerátu a peletách je vyšší než v přírodních rudách kvůli opětovné recyklaci metalurgických odpadů, jako jsou odprašky a kaly se zvýšeným obsahem zinku. V těchto odpadech se vyskytuje nejčastěji ve formách franklinitu ($ZnFe_2O_4$), zinkitu (ZnO), nebo sfalerit (ZnS). Detekce jednotlivých fází vzhledem k jejich nízkému množství je však obtížná.

Zinek ve formě oxidu ZnO je redukován ve spodní části pece na páru zinku při teplotách okolo bodu varu většinou dle reakcí (**14** a **15**):



Takto zredukováný zinek se odpařuje a stoupá do vrchní části vysoké pece. Tam opět znovu oxiduje. Takto cirkulující množství zinku se postupně zvětšuje o množství přicházející s novou vsázkou. Samotná redukce a oxidace, odpařování a kondenzace zinku (nebo jiného odpadu) má nepříznivý ekonomický a ekologický dopad. Redukce oxidů zinku a jeho odpařování jsou endotermické děje, které odebírají teplo ve střední části vysoké pece. Teplo se při zpětné oxidaci a kondenzaci v horní části znovu uvolňuje, není již však možné jeho využití, jen dochází k ohřevu vysokopecního plynu odcházejícího z vysoké pece. Tyto procesy zvyšují měrnou spotřebu koksu.

Kondenzovaný zinek brání plynulému poklesu vsázky, což vede k jejímu náhlému pádu. Při pádu je generováno značné množství prachu a může dojít k poškození instalace a pecní vyzdívky. K zajištění správného chodu pece by neměla vstupní koncentrace Zn překročit průměrnou hodnotu 120 g/t surového železa. Suchý kal má však průměrný obsah několik procent Zn, což omezuje jeho přímou recyklovatelnost. V důsledku toho v ocelárnách nechávají jemný prach usadit v nádržích, kde je skladován, dokud nebude k dispozici vhodná technika zpracování. Ovšem možnost vyluhování Zn a Pb může vést k možné kontaminaci podzemních vod. Navíc vládní nařízení netolerují dlouhé termíny skladování odpadů v průmyslových areálech. [40; 44]

2.3.2 Olovo a jeho sloučeniny

Olovo patří mezi těžké neželezné kovy s nízkou teplotou tavení, která je 327,5 °C. Olovo je po železe, mědi, hliníku a zinku pátý nejčastěji používaný kov. Proto je poměrně vysoké riziko ohrožení životního prostředí. Toxicita olova je velmi vysoká. Olovo v organismu narušuje metabolické pochody a má neurotoxické, hematologické a nefrotoxické účinky. Ve většině případů se jedná o profesní expozice. Intoxikace se projevuje častěji chronickými účinky, například bolestmi břicha a hlavy, poruchami zraku a halucinacemi. Přípustný limit olova pro pracující je 0,4 mg/l, příznaky otravy se projevují při 0,5 mg/l.

Olovo se nachází v řadě polymetalických rud spolu s dalšími kovy (např. zinkem, mědí, a další). Minerály obsahující olovo jsou obecně málo rozpustné, do životního prostředí vstupují většinou vlivem lidské činnosti. [45]

Charakteristika olova a jeho sloučenin je uvedena v **tab. 6**.

Tab. 6: Fyzikální vlastnosti olova a jeho sloučenin [46]

Sloučenina	Bod tání [°C]	Bod varu [°C]
Pb	327,5	1749
PbO (lithargit)	886	1472
PbSO ₄ (anglesit)	1170	-
PbS (galenit)	1114	1390

Olovo je do vysoké pece přiváděno z kovanosných materiálů a metalurgických odpadů, roztavením se získá ve formách galenitu (PbS), anglesitu (PbSO₄) a z odprašků nebo kalů především v podobě oxidu olovnatého (PbO).

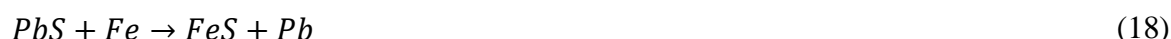
PbO je redukováno dle reakce (16):



PbSO₄ je redukováno při $t > 650$ °C dle reakce (17):



Dále je PbS redukováno železem při 1000 – 1200 °C dle reakce (18):



Olovo není rozpustné v železe a má výrazně vyšší hustotu, proto sestupuje do dolní části nístěje a hromadí se tam. Dosažení kritické hodnoty olova může být důvodem k prosakování přes vyzdívku a její poškození. [47]

2.3.3 Kadmium a jeho sloučeniny

Kadmium patří mezi přechodné kovy a nemá vlastní rudnou základnu. Vyskytuje se jako součást surovin zinku, olova, mědi ve formách CdS, CdSO₄, 2CdO.SiO₂, CdO.Al₂O₃ a CdO.Fe₂O₃ při koncentracích od 0,2 do 0,4 %. Teplota tání kadmia je ještě o něco málo nižší než v případě olova (321 °C). Teplota varu je velmi nízká (767 °C). Bývá legujícím prvkem oceli z důvodu korozní odolnosti a často se používá i v elektrotechnickém průmyslu. Pomocí recyklace kovového odpadu se dostává do výrobního procesu železa. [48]

2.4 Skládání odpadu

Právě mikrobiální aktivity v souvislosti s deponováním odpadů představují potenciální ohrožení životního prostředí. V těchto případech je třeba brát do úvahy společný efekt exogenních i biogenních vlivů na skládkovaný odpad. Vzhledem ke schopnosti některých mikroorganismů převádět kovy na lehce rozpustné formy, lze tyto aktivity související s mikroby úspěšně využít při odstraňování a získávání kovů z metalurgických odpadů. [49]

Před uložením odpadů na skládku musí být zvolen takový způsob úpravy, aby byl zajištěn co možná nejnížší dopad uložených odpadů na životní prostředí a lidské zdraví. V případě nebezpečných odpadů musí být odstraněny jejich nebezpečné vlastnosti, pokud to je technicky možné. Výjimku představují odpady, u kterých má odstranění daných vlastností větší negativní dopad než původní odpad bez úpravy. Přípustné způsoby úpravy jsou uvedeny v příloze vyhlášky. [50]

Skládky se dělí podle technického zabezpečení na následující skupiny:

- ◁ S-inertní odpad (S-IO) je určena výhradně pro odpady tvořené inertním materiálem.
- ◁ S-ostatní odpad (S-OO) je určena pro kategorii odpadu ostatní odpad, dále se dělí na podskupiny:
 - S-OO1 - pro ukládání odpadu s nízkým obsahem organických biologicky rozložitelných látek, odpadů obsahujících azbest a odpadů na bázi sádry,
 - S-OO3 - pro ukládání odpadu kategorie ostatní odpad včetně odpadů s významným obsahem organických biologicky rozložitelných látek, odpadů, které nelze hodnotit na základě vodního výluhu a odpadů obsahujících azbest, na tyto skládky nesmí být ukládán odpad na bázi sádry.
- ◁ S-nebezpečný odpad (S-NO) je určena pro nebezpečný odpad.

Skládka může zahrnovat a zřizovat více uzpůsobených sektorů odpovídajících různým skupinám. Technické provedení jednotlivých sektorů však musí zabránit kontaktu, vzájemnému ovlivnění nebo smíchání uložených odpadů po celou dobu jejich deponace.

Pro skupinu S-IO nesmí být překročen obsah škodlivin ve vodném výluhu třídy I. A nesmí být překročen nejvýše přípustný obsah organických škodlivin v sušině uveden v **tab. 8**. Při stabilizaci odpadu úpravou D9 se dále obsah organických škodlivin v sušině nehodnotí.

Na skládku S-OO1 lze ukládat ostatní odpad splňující třídu vyluhovatelnosti IIa. Celkový obsah organického uhlíku v sušině odpadu nesmí překročit 5 %, při překročení této hodnoty lze odpad uložit, pokud hodnota rozpuštěného organického uhlíku nepřekročí hodnotu 80 mg/l. Opět při stabilizaci odpadu pomocí procesů úpravy D9 se celkový organický uhlík dále nehodnotí.

Na skládku skupiny S-OO3 musí ukládaný odpad splňovat třídu vyluhovatelnosti IIa. Odpady, které nelze hodnotit na základě vodního výluhu, je možné ukládat bez zkoušek. Pokud je překročena nejvýše přípustná hodnota rozpuštěného organického uhlíku, lze odpad uložit za podmínky, že nebude obsahovat vyšší koncentrace organických škodlivin, než je uvedeno v **tab. 9**.

Na skládku S-NO je možné ukládat odpady za splnění podmínek třídy vyluhovatelnosti III. Nesmějí být přijímány odpady, které vykazují ztrátu žíháním vyšší než 10 % sušiny nebo celkový organický uhlík vyšší než 6 %, v případě překročení hodnoty celkového organického uhlíku lze odpad přijmout v případě, kdy hodnota rozpuštěného organického uhlíku nepřekročí 100 mg/l. Pro stabilizovaný odpad úpravou D9 se celkový organický uhlík dále nehodnotí.

Procesy úpravy označení D9 představují fyzikálně-chemické úpravy. Například odpařování, sušení, kalcinace, změna reakce (změna pH – neutralizace), řízené zvlhčování, změna chemického složení, odvodnění, srážení, filtrace, zpevňování (solidifikace), zapouzdření (enkapsulace), zesklenění (vitřifikace) a další, případné kombinace uvedených postupů. Při těchto procesech dochází k úplné nebo částečné stabilizaci odpadu před samotným uložením materiálu na skládku. Tím ovšem náklady na likvidaci metalurgických odpadů narůstají.

Výjimky odpadů, které lze i při překročení přípustných ukazatelů v **tab. 7** kromě pH, skládkovat za určitých podmínek jsou stanoveny vyhláškou.

Odpady, které je zakázáno ukládat od roku 2030 na skládku, protože je možné, je za stávajícího stavu vědeckého a technického pokroku účelně recyklovat mezi, které patří i řada zmíněných metalurgických odpadů. [50]

Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů škodlivin ve vodním výluhu odpadu pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti jsou uvedeny v **tab. 7**.

Tab. 7: Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro třídy vyluhovatelnosti [50]

Výluhová třída	I	IIa	IIb	III
Jednotka	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
DOC	50	80	80	100
Jednosytné fenoly	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	5000
Fluoridy	1	30	15	50
Sírany	100	3000	2000	5000
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	2	30	10	30
Cd	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celkový	0,05	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni	0,04	4	1	4
Pb	0,05	5	1	5
Sb	0.006	0,5	0,07	0,5
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn	0,4	20	5	20
Mo	0,05	3	1	3
RL (rozpuštěné látky)	400	8000	6000	10000
PH	>=6		>=6	

Odpady, které smějí být ukládány na skládky skupiny S-IO, musí splnit nejvyšší přípustné koncentrace škodlivin dle **tab. 8**.

Tab. 8: Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin pro odpady skládek skupiny S-IO [50]

Ukazatel	Limitní hodnota (mg/kg sušiny)
BTEX	6
Uhlovodíky C10 - C40	500
PAU	80
PCB	1
TOC	30 000 (3 %)

Odpady, které nesplňují uvedené nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v **tab. 9**, nesmí být skládkovány na skládkách skupiny S-OO3.

Tab. 9: Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin pro odpady skládek skupiny S-OO3 [50]

Ukazatel	Limitní hodnota mg/kg sušiny
Uhlovodíky C10-C40	750
PAU	80
Benzo(a)pyren	50
EOX	50

Existují však odpady, která je zcela zakázáno skládkovat v rámci všech typů skládek. V tomto případě se jedná o odpady:

- ◁ Kapalný odpad a odpad, který sedimentací uvolňuje kapalnou fázi.
- ◁ Odpady perzistentních organických znečišťujících látek, vymezeny dle předpisu EU.
- ◁ Nebezpečné odpady, které mají některou z nebezpečných vlastností (výbušné, oxidující, hořlavé, infekční, uvolňování akutně toxického plynu).
- ◁ Odpady prudce reagující při styku s vodou.
- ◁ Odpady chemických a biologických látek vznikajících při výzkumné, vývojové nebo výukové činnosti s neznámými účinky na člověka a životní prostředí.
- ◁ Veškerá léčiva, návykové látky a přípravky, makovina a prekursorů drog.
- ◁ Biocidy – zejména pesticidy.
- ◁ Odpady silně zapáchající.
- ◁ Odpady s obsahem plynu pod tlakem rozdílným od tlaku atmosférického
- ◁ Kyselé a hydrolyze podléhající odpady z výroby oxidu titaničitého.

Metalurgické odpady mohou být využity k technickému zabezpečení skládek, uzavírání či rekultivaci skládek. Ovšem limitní hodnoty chemického složení pro rekultivační materiály jsou uvedeny v **tab. 10**. [50]

Tab. 10: Limitní hodnoty chemického složení [50]

Ukazatel	Jednotka	I. Limitní hodnota	II. Limitní hodnota
As	mg/kg sušiny	10	30
Cd	mg/kg sušiny	1	2,5
Cr celkový	mg/kg sušiny	100	200
Hg	mg/kg sušiny	0,8	1
Ni	mg/kg sušiny	65	80
Pb	mg/kg sušiny	100	200
V	mg/kg sušiny	180	180
Cu	mg/kg sušiny	100	170
Zn	mg/kg sušiny	300	600
Ba	mg/kg sušiny	600	600
Be	mg/kg sušiny	5	5
uhlovodíky C ₁₀ -C ₄₀	mg/kg sušiny	200	300
benzen	mg/kg sušiny	0,4	0,7
benzo(a)pyren	mg/kg sušiny	0,005	0,015
PAU	mg/kg sušiny	0,05	-
PCB	mg/kg sušiny	0,05	0,2
EOX	mg/kg sušiny	1	2

3 ZPRACOVÁNÍ ODPADŮ

Přibližně 20 kg prachu a kalů je vyprodukováno na tunu tekuté oceli vyrobené pomocí vysoké pece a kyslíkového konvertoru. Velká část prachu je recyklována v rámci procesu aglomerace vysoké pece. Prach s vysokým obsahem zinku se běžně ukládá na skládky. Hydrometalurgické procesy jako alkalické loužení jsou vhodné pro odstranění právě zinku z prachu z EOP, které dosahují vysokých koncentrací. Na druhou stranu pyrometalurgické zpracování prostřednictvím rotačních nístějových pecí jako technologie FASTMET® patří v současnosti mezi komerčně nejatraktivnější způsoby zpracování a regenerace železných a zinkových jednotek, pokud jsou použity jako součást integrované ocelárny. Získaný surový oxid zinečnatý je vhodný k prodeji do zinkových hutí. Zároveň pomocí přímé redukce se v produktu zpracování nachází vysoký podíl metalizovaného železa. Při jehož použití ve vysoké peci je snižována spotřeba koksu. [14]

Pro zpracování metalurgických odpadů jsou rozhodující tyto činitelé [19]:

- ◁ chemické složení (obsah Fe, obsah dalších kovů, obsah složek hlušiny, alkálií a příměsí)
- ◁ fyzikální vlastnosti (granulometrie, sypná hmotnost, hustota, obsah vody, měrný povrch, apod.)
- ◁ forma výskytu odpadu (suchý prach, kal, filtrační koláč, atd.),
- ◁ místní soustředěnost jemnozrnných odpadů,
- ◁ náklady na manipulaci a zpracování.

Získání a separace kovů z vysokopecního a ocelářského kalu jsou aktuální výzvou pro železářský průmysl. Odpady s vysokým obsahem zinku a dalších škodlivin není možné přímo recyklovat a zároveň je velmi nevhodné s ohledem na životní prostředí ukládat na skládky. Je tedy nutné získat zdravotně nezávadný zbytek, který lze bez problémů recyklovat či skladovat.

Hlavní metody zpracování metalurgických odpadů se mohou řadit do tří hlavních kategorií:

- ◁ pyrometalurgické,
- ◁ hydrometalurgické,
- ◁ kombinované.

Existuje několik nových technik pyrometalurgického odstranění zinku z ocelářského prachu. Nejslibnější je rychlá *mikrovlnná karbotermická redukce*. Mezi její výhody patří rychlé reakční časy a vysoká účinnost.[51]

Hybridní pyrometalurgické/hydrometalurgické techniky byly také studovány. Příkladem je třeba *chlorační pražení následované krokem vyluhování*. Procesy probíhají při nižších teplotách, a tudíž jsou méně energeticky náročné v porovnání s ostatními pyrometalurgickými technikami. Nevýhodami je však špatně zhodnocený železný produkt a poměrně nízké odstranění Zn. Jejich využití není zatím příliš pravděpodobné. [52]

Potřeba přijmout komerční cesty k použití zinkového odpadu získaného těmito technologiemi je součástí širšího úsilí o snížení dopadu hutního průmyslu na životní prostředí [53; 54] a zajištění jeho ekonomické udržitelnosti. [55; 56]

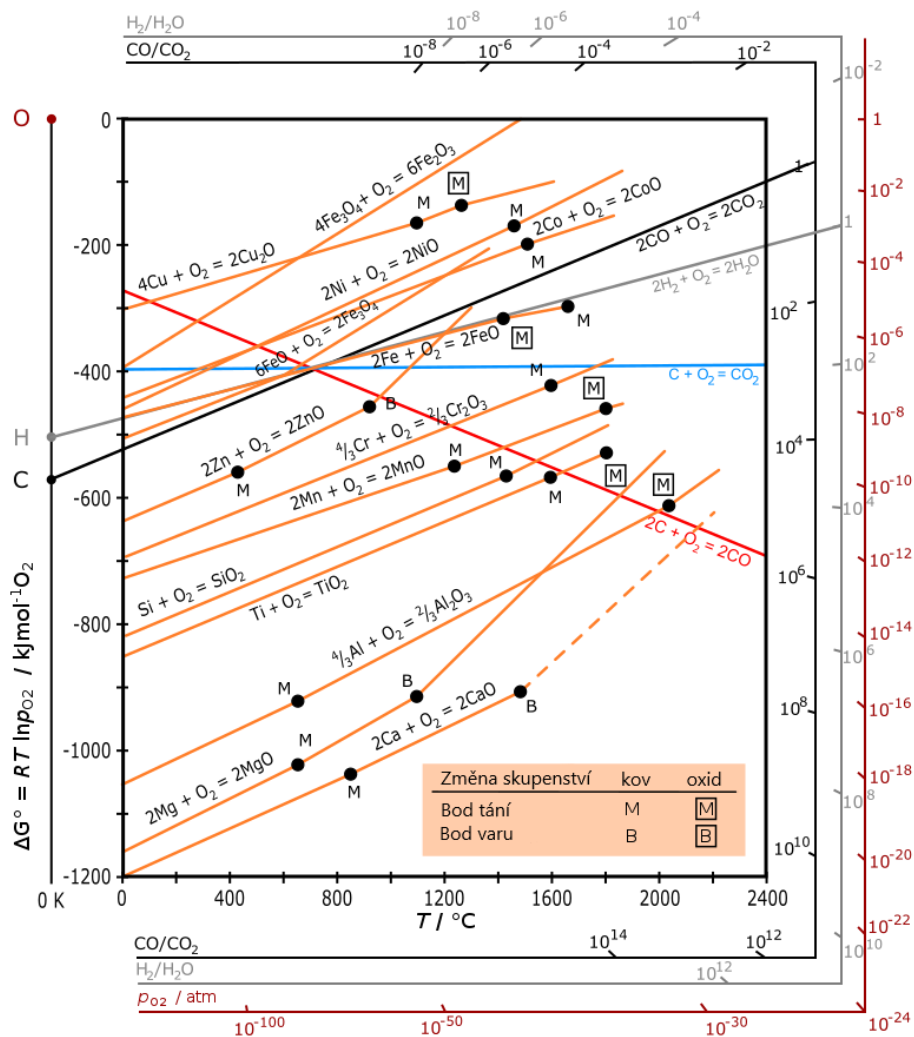
3.1 Pyrometalurgické procesy zpracování

Z důvodu přítomnosti neželezných kovů nelze jemnozrnné hutní odpady recyklovat běžnými metalurgickými postupy. Pyrometalurgické procesy představují odpaření těkavých oxidů

kovů, které jsou spojené s termickou disociací nebo vysokoteplotní redukcí oxidů v plynném stavu v závislosti na složení přítomné atmosféry.

Termická disociace (oxidů neželezných kovů) - jedná se o proces vysokoteplotního rozkladu. Pro většinu kovů na vzduchu je teplota disociace příliš vysoká. Teplota, kdy parciální tlak kyslíku je vyšší než tlak kyslíku v okolní atmosféře. Příslušná teplota se dá snížit v případě snížení obsahu kyslíku v okolní atmosféře.

Vysokoteplotní redukce - podstatou tohoto procesu je redukce za pomoci uhlíku příp. CO při vysoké teplotě. Při zvyšující se teplotě se sloučeniny kovů stávají stále více nestabilními a kyslík se naváží na redukční činidlo. Nad teplotou přibližně 4000 °C jsou všechny oxidy kromě CO termodynamicky nestabilní. Průběh změn Gibbsovy volné energie pro vybrané kovy uvádí známý Ellinghamův diagram na obr. 11.



Obr. 11: Ellinghamův diagram průběhu standardní změny Gibbsovy energie ΔG tvorby oxidů kovů a odpovídající parciální tlak kyslíku v rovnováze [57]

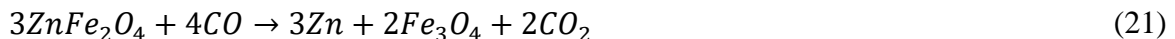
Pyrometalurgické procesy nabízejí řadu atraktivních vlastností, avšak jejich zařízení jsou poměrně kapitálově náročná, s vysokými náklady na samotnou instalaci a energetickou náročností. Průmyslová standardní separace je uskutečňována prostřednictvím karbotermální redukce a separace těkáním. Značnou nevýhodou je produkce CO₂. Vytváří se tak větší uhlíkové emise, již nyní se průmysl potýká s výzvami dekarbonizace [53; 54; 58; 59; 60].

Pyrometalurgické závody také obecně produkují velké množství prachu a hluku. To je také potřeba začlenit při posuzování jejich proveditelnosti. [14]

Relativně vysoká těkavost zinku oproti železu, znamená, že jej lze fyzicky oddělit od konvertorového prachu ohřevem v přítomnosti redukčních podmínek. Uhlík se zplyňuje Boudouardovou reakcí (19) a poté je oxid zinečnatý redukován na páry elementárního Zn oxidem uhelnatým reakcí (20) [14]:



Zinek snadno oxiduje pomocí reverzní reakce opět na ZnO v přítomnosti CO₂. Podobným způsobem se redukuje ferit zinečnatý (franklinit), který reaguje s CO dle reakce (21) nebo tepelným rozkladem (v rozsahu teplot 719 a 1050 °C) dle reakce (22) [61].



Současně za těchto redukčních podmínek a vysokých teplot dochází k redukci oxidů železa. Metalizovaný železný produkt představuje již zmíněné značné výhody při zpracování integrovanou ocelárnou. [62]

3.1.1 Waelzova pec

Patří mezi nejstarší úpravy prachu obsahujícího zinek. Waelzův proces zahrnuje zahřívání prachu dokonale smíchaného s uhlíkovým palivem. Poté je v rotační peci zahřát na více jak 1000 °C. A vypálen hořákem na výstupním konci. Typická Waelzova pec je asi 50 – 70 m dlouhá s průměrem 4 – 5 m. Sloučeniny obsahující zinek se redukují a odpařují. Následně reoxidují v proudu plynu, čímž se oddělují od železného materiálu.

Mezi nevýhody tohoto procesu patří dlouhý retenční čas až 8 hodin, který zapříčiňuje nízkou produktivitu. Tento způsob byl uplatňován pro získávání zinku z prachu EOP nebo zinkové rudy [63]. Z ekonomického hlediska ve Waelzově peci nemohou být zpracovávány materiály s obsahem zinku méně než 10 hmot. %. Často je přidáváno tavidlo, které řídí chemismus strusky, tak aby bylo zabráněno narůstání a vytváření nežádoucích struskových prstenců ve specifických tepelných zónách. [14]

3.1.2 Pec s rotační nístějí (RHF - Rotary hearth furnace)

Proces rotační nístějové pece využívá vysoké reakční rychlosti, kterou poskytuje vypalování samoredukčních kompozitních pelet z oxidu železa a uhlíku. Teplo je dodáváno hořáky na zemní plyn nebo palivem prachového uhlí, ale většina procesního tepla pochází ze spalování zdroje uhlíku v samotné vsázce. Proud plynu je protiproudý k toku materiálu, takže horké procesní plyny mohou předehřívát čerstvě nabitě pelety, což vede k dobré výměně tepla a tepelné účinnosti. [14]

RHF mohou pojmout mnohem širší škálu materiálů než VP, kvůli nedostatku vertikálního zatížení vsázky pece. Jako takové je přípustné vkládat materiály s pevností v tlaku dokonce méně než 40 N na peletu. Existuje mnoho různých komercializovaných procesů pro přímou redukci pomocí RHF, jako jsou FASTMET®, DRyIron® a INMETCO®, ale všechny se řídí velmi podobnými principy procesu. Chemický proces zůstává stejný, zdroj uhlíku v peletách se začne zplyňovat, aby se vytvořila lokalizovaná redukční atmosféra uvnitř a v blízkosti vsázky pece. Pomocí nepřímé redukce se postupně redukují oxidy železa na kovové železo a odpařuje se veškerý přítomný Zn a Pb. K přímé redukci oxidů železa dochází, ale je pomalejší

a mnohem méně významná. Následné spalování CO na CO₂ je exotermická reakce a dodává procesu více tepelné energie pro řízení endotermického zplyňování a redukčních reakcí. Klíčovou výhodou RHF oproti Waelzově peci je zvýšení kvality produktu ZnO díky nižší kontaminaci jemným železným materiálem, díky tomu, že velké pelety se navzájem neobrušují a nevytvářejí nadbytečné železné podíly. Nadměrná kontaminace železa je pro účely přepracování zinku nežádoucí. Přidávání tavidel je obvykle také zbytečné, což umožňuje zvýšenou produktivitu pece a vyšší hodnotu produktu DRI. [14]

FASTMET® - patří k nejvíce komerčně zavedeným procesům na světě, s přibližně milionem tun zpracovatelské kapacity ocelářského odpadu v Japonsku [64]. Pelety se vyrábějí smícháním železného materiálu se stechiometrickým množstvím uhlíku (uhlí, koksový odpad nebo uhlíkatý vratný materiál) s pojivem. Tyto pelety se vkládají v jedné nebo dvou vrstvách na dno topeniště. Kompozitní pelety jsou poté zahřívány na cca 1300–1350 °C a během 8–16 minut jsou zpracovány. Z pece jsou odváděny přes vodou chlazený rotační šnek. Horký DRI je vypouštěn z výstupního konce pece, který může být buď držen v dusíkem propláchnutých kanystrech pro horké plnění do tavby EOP, nebo přeměněn na horké briketované železo (HBI).

Proces INMETCO - je velmi podobný procesu FASTMET® v tom, že také využívá za studena pojené pelety kompozitního materiálu na bázi uhlíku a oxidu železa jako surovinu pro rotační nístějovou pec. Typicky se pro INMETCO jako redukční činidlo používá uhlí s obsahem těkavých látek 20–25 %. Klíčovým bodem rozdílu mezi FASTMET® a INMETCO je počet vrstev pelet vkládaných do pece současně. INMETCO využívá vícevrstvý systém o hloubce přibližně 30 mm, kvůli kterému je doba výdrže materiálu v peci delší, zatímco FASTMET® je provozován na jednovrstvém základě. Více vrstev však může vést k nehomogenitě produktu DRI, protože vrchní vrstvy reagují mnohem rychleji než základní spodní vrstva. Tepelné zatížení je však nižší než v jednovrstvém procesu.

Proces DRyIron™ - je opět velmi podobný FASTMET® a INMETCO. Zásadní rozdíl je v tom, že DRyIron™ je napájen výhradně materiálem briketovaným za studena a našel komerční využití při přípravě DRI z konvertorového prachu a prachu z vysokých pecí. Důvodem příznivosti procesu DRyIron™ pro manipulaci s odpady obsahujícími zinek z integrované ocelárny je to, že procesy studeného briketování mohou využívat výjimečně jemný materiál a produkovat produkt s konzistentní velikostí a hustotou. DRyIron™ také nepoužívá pojivo v procesu briketování, klíčovými výhodami to je snížení nákladů na přípravu a snížení hlušiny v produktu DRI.

ITmk3 - je evolucí procesů FASTMET® a FASTMELT® vyvinutých společností Kobe Steel a je založen na rotační nístějové peci. Zásadní rozdíl mezi ITmk3 a jinými rotačními nístějovými pecemi je v tom, že pec se provozuje mezi 1400–1450 °C a řízením chemie strusky dochází k rychlému tavení železa a tvorbě kapalné strusky. Výsledkem jsou hrudky surového železa bez hlušiny a zcela oddělená struska. Zjevné logistické výhody představují vyrobené železné nugety, které jsou asi o 50 % lehčí a o 90 % kompaktnější než ekvivalentní železná nálož v rudě.

Proces Hi-QIP - vysoce kvalitních železných oblázků je chemicky velmi podobný ITmk3 v tom, že zahrnuje přímé tavení železa za vzniku takzvaných „oblázků“ železa a oddělenou fázi strusky. Klíčový rozdíl je však v použití Hi-QIP neaglomerovaného železného vstupního materiálu smíchaného s tavidlem a redukčním činidlem, obsaženým v dutinách, které jsou mechanicky stlačeny do uhlíkového lože na peci. Tato uhlíková vrstva má čtyři klíčové funkce. Nístěj je chráněna před přímým kontaktem s agresivními roztavenými struskami, snižuje se tepelné zatížení žáruvzdorných materiálů a působí jako pomocné redukční činidlo. Nakonec určuje geometrii železných oblázků prostřednictvím kontroly velikosti dutin.

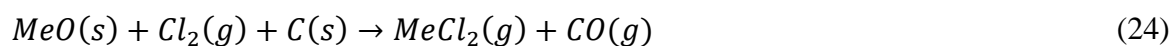
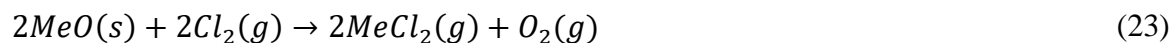
Primárním reaktorem v Hi-QIP je rotační nístějová pec, vyhřívána na cca 1500 °C s dobou výdrže 15–20 min.

Proces COMET - je další variantou procesu RHF vyvinutého Centrem pro výzkum v metalurgii (CRM). Využívá neaglomerovanou směs železné rudy ve střídavých vrstvách s redukčním činidlem a odsiřovacím činidlem, jako je vápenec [65]. Procesní teploty v procesu COMET jsou podobné teplotám v INMETCO a FASTMET®, ale typicky jsou doby výdrže vyšší a produktivita je proto v prvním případě nižší v důsledku neaglomerované vsázky. Po redukčním kroku se DRI vytvoří v plátu o tloušťce asi 10 mm (záleží na tloušťce vrstvy rudy v původní vsázce), který se oddělí od ostatních diskretních vrstev. Neaglomerace poskytuje několik klíčových výhod procesu, které jej mohou učinit atraktivním. Za prvé, odstranění peletizačního kroku odstraňuje prvek provozních nákladů ze zařízení a také odstraňuje potřebu pojiva. Za druhé, jednotlivé vrstvy umožňují zahrnutí odsiřovacího činidla, jako je vápenec, který je oddělitelný od produktu DRI. To je výhoda pro koncová použití DRI citlivých na síru, jako je výroba oceli KK nebo EOP.

DRI z procesu COMET má jednoznačně lepší kvalitu než jiné uhlíkové procesy RHF, pokud jde o obsah síry a hlušiny. Tato výhoda je však zastíněna náklady na produktivitu, materiál v procesu COMET má dobu výdrže přibližně 80 minut, zatímco FASTMET® funguje v době výdrže přibližně 12 minut [66]. Proces COMET musí být ještě převeden na komerční provoz, zdá se však nepravděpodobné, že výhody nižšího obsahu síry a hlušiny v produktu DRI a absence aglomeračního stupně jsou dostatečně podstatné, aby vyrovnaly snížení produktivity. [14]

3.1.3 Chlorace

Obecný přístup pro selektivní chloraci a odpařování těžkých kovů z vysokopecního kalu při oxidačních a redukčních podmínkách za přítomnosti chlóru je založen na reakcích (23 a 24):



Hodnota změny Gibbsovy volné energie se mění pro jednotlivé přítomné formy sledovaných kovů (ZnO, PbO, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄ a CaO). Byl zahrnut i CaO z důvodu podobných hodnot ΔG jako ZnO a PbO. Obecnou pravděpodobnost chemických reakcí lze předpovědět na základě porovnání těchto hodnot změn Gibbsovy energie. Nejvíce záporné hodnoty prezentují nejvíce příznivé reakce. [23]

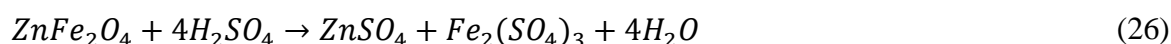
Také lze očekávat redukci oxidů kovu pomocí uhlíku. Pokud dojde k redukci daného oxidu, tak je tato reakce termodynamicky výhodnější anebo je množství chlóru omezené. Redukce oxidů železa je v teplotním rozsahu příznivější než redukce oxidů zinku a olova, proto se dá očekávat, že přednostně reagují s chlórem při tvorbě plynné formy ZnCl₂ a PbCl₂. Následné odstraňování probíhá na základě nízkých bodů varu příslušných chloridů ve srovnání s body varů jejich oxidů. Potlačení chlorace železa je zajištěno omezeným množstvím chlóru a volbou dostatečně vysoké procesní teploty. Proces tohoto zpracování zahrnuje i částečnou až úplnou redukci železa. V práci [23] je uvedena celková účinnost získávání výsledných produktů recyklace a také zhodnocena pomocí odhadovaných faktorů ekonomická proveditelnost, která ukazuje, že proces je ekonomicky proveditelný. *Účinnost tohoto procesu* je vyšší než u většiny hydrometalurgických procesů. Jak modelové výpočty, tak i výsledky získané z laboratorních experimentů naznačují, že selektivní karbochlorace VP kalu s použitými roztoky FeCl₂ z moření oceli může být skutečně vhodná recyklační cesta, která umožňuje selektivní odstranění Zn, Pb a Cd z materiálu. Základní ekonomická analýza dále naznačuje, že ačkoli náklady procesu převyšují náklady na likvidaci VP kalu na skládkách, navrhovaný

proces recyklace je ekonomičtější než ukládání VP kalu a dokonce ziskový. Zaprvé díky zpracování odpadního produktu chloridu a vyhnutím se nákladům na jeho likvidaci. Za druhé kvůli ziskům z opětovného využití zinku a bezolovnatých minerálních zbytků při výrobě oceli. [23]

3.2 Hydrometalurgické procesy

V tomto případě je přechod zinku a olova závislý mimo jiné na chemických formách zmíněných prvků. Pro vysokopecní kaly jsou běžná louhovací činidla použitelná, protože nedochází k vylouhování Fe. Pro ocelářské kaly jsou běžná činidla neúčinná a dochází k nežádoucímu vylouhování Fe. Pomocí hydrometalurgických metod je dosahováno vysoké účinnosti odstraňování až 80–98 % pro Zn a 97 % pro Pb. [23] V případě alkalického loužení nedochází k výraznému rozpouštění železa, vyžaduje tak relativně koncentrované louhovací médium. Oproti tomu v případě kyselého loužení není potřeba tak koncentrovaný roztok, aby nedocházelo k přílišnému rozpouštění železa. [67]

V procesu vyluhování VP kalu je nejdůležitějším krokem selektivní přenos zinku z pevné fáze do roztoku. Běžně používaná činidla pro tento účel jsou kyselina chlorovodíková, sírová, dusičná a z řad zásad hydroxid sodný. Ideálním činidlem pro separaci zinku je dle práce [40] právě kyselina sírová. Extrakce zinku a železa se zvyšuje s koncentrací kyseliny sírové. Zvýšením koncentrace kyseliny ovšem začne také železo přecházet do roztoku, jeho množství výrazně závisí na teplotě. Hlavními charakteristikami loužení je především chování železa a celkové náklady [68]. Během loužení jsou přepokládány tyto chemické reakce (25 a 26) [40]:



Biologické loužení – je speciálním typem hydrometalurgických procesů. Jedná se o jednoduchou a efektivní technologii, která může být použita pro extrakci kovů z metalurgických odpadů. Pro získávání druhotných surovin může být tato technologie ekonomicky atraktivní. Základ získávání kovů ze sulfidických minerálů spočívá v aktivitě bakterií z rodu *Thiobacillus*. Tyto bakterie přeměňují nerozpustné kovové sulfidy na rozpustné sírany. Tyto procesy lze využít při nakládání s odpadními materiály kontaminovanými toxickými kovy. Účinnost procesů závisí na typu odpadního materiálu.

Biologické rozpouštění kovů se v přírodě vyskytuje všude v přítomnosti vhodných podmínek pro růst bakterií. Důležitými faktory ovlivňující výtěžnost kovů jsou teplota, pH, přísun živin, přístup kyslíku, zrnitost materiálu aj. Bakteriální loužení probíhá v kyselém prostředí při hodnotách pH mezi 1,5 – 3 a většina kovů tak zůstává ve výluhu. Lze takto získat buď netoxický zbytek, který může být deponován nebo využit dále ve stavebnictví. Pokud jsou selektivně odstraněny těžké kovy, což je při postupném snižování pH možné, a významná část železa je zachována, může být takto upravený odpad opětovně využit při výrobě surového železa. Investiční a provozní náklady jsou mnohem nižší než v případě klasických konvenčních pyrometalurgických a hydrometalurgických procesů. Ale oproti zmíněným technologiím jeví nevýhody jako dlouhá reakční doba, závislost na vhodném prostředí, toxicita těžkých kovů pro mikroorganismy a možnost průsaku kyselých výluhů. [49]

3.3 Kombinované procesy

Zpracování metalurgických odpadů v rámci kombinovaných procesů představuje technologie zahrnující výhody pyrometalurgických i hydrometalurgických procesů dohromady. Vhodná kombinace procesních parametrů ovlivňuje reakční dobu i účinnost jednotlivých reakcí. Mezi nejčastější procesy patří louhování při dodatečném ohřevu.

V případě konvenčního tepelného loužení je teplo do materiálu přenášeno konvekcí, vedením a zářením tepla z povrchu materiálu. V průběhu konvenčního louhování má značný vliv rostoucí teplota. Procesy během konvenčního ohřevu jsou řízeny difúzí. [40]

3.3.1 Mikrovlnné louhování

Zdrojem tepla je použit mikrovlnný zdroj. Tím je tento proces šetrnější k životnímu prostředí než při použití konvenčního ohřevu. Mikrovlnná energie má také potenciál být využita při operacích získávání kovů, jako je ohřev, sušení, louhování, pražení/tavení a nakládání s odpady [69]. Rychlá extrakce rozpouštědlem a rychlé mokré rozpouštění různých typů pevných látek jsou některé z nejznámějších mikrovlnných aplikací. Výhodou mikrovlnného louhování jsou vnitřní ohřev, dielektrický ohřev, který podporuje roztržení minerálních pevných částic a obnažení tak čerstvého povrchu částic. Například franklinit je značně odolný proti vyluhování [68]

Během mikrovlnného loužení roztok nedosáhne konstantní teploty a proces je obecně neizotermický. Vyšší rychlosti rozpouštění a výtěžnosti zinku lze přičíst interakci mikrovln s pevnými látkami vysokopecního kalu v roztoku. Zejména přítomnost přechodných kovů v kalu vede k vyšším povrchovým teplotám během procesu mikrovlnného ohřevu ve srovnání s teplotami pozorovanými při konvenčním ohřevu. Množství rozpuštěného železa i rychlost rozpouštění je vyšší. Tento jev lze přičíst různému vazebnému chování mikrovln s různými pevnými látkami. Např. hematit a magnetit adsorbují mikrovlny velmi rychle, proto se rozpouštějí rychleji. Je také dosaženo vyšší výtěžnosti zinku než u konvenčního loužení. Množství vyluhovaného železa se zvyšuje s rostoucí teplotou. Na rozdíl od kinetiky extrakce železa je rychlost rozpouštění zinku téměř nezávislá na mikrovlnném výkonu. Účinnost je mimo jiné závislá na poměru kapalné a pevné fáze. [40]

3.4 Jiné varianty

Mezi další varianty patří zpracování metalurgických odpadů především v jiných průmyslových odvětvích. Nejčastěji se jedná o zpracování ve stavebnictví. Mohou představovat náhradu kameniva či složky cementu.

3.4.1 Použití ve stavebním materiálu

V práci [19] byla zkoumána možnost přidávání metalurgických odpadů do stavebních materiálů. Provedeny byly laboratorní zkoušky s přísádkou úletů z EOP do betonových směsí. Z výsledků vyplývá, že lze tyto odpady využít jako *částečnou náhradu kameniva* o zrnitosti 0 – 4 mm, do přísádků cca 20 hmot. %, při zachování jak pevnosti tlaku, tak i pevnosti v tahu za ohybu betonu. Další zkoušky ověřovaly možnost přísádky granulované, velmi jemně mleté vysokopecní strusky do betonových směsí. Z výsledků plyne, že lze touto příměsí nahrazovat část cementu při výrobě betonu. Je však nutné počítat s oddálením počátku tuhnutí a rovněž s pozvolnějším nárůstem pevnosti v tlaku. Pevnost betonu v tlaku i v tahu za ohybu se zvyšuje déle než po 28 dnech. Tato příměs však kladně ovlivňuje vodotěsnost betonu. [19; 20]

Náhrada části cementu vysokopecní jemně mletou struskou představuje ekonomicky výhodné řešení, ale také výsledky laboratorních zkoušek naznačují dosažení vyšší kvality betonu. I přes své zpomalující vlastnosti v oblasti tvrdnutí betonu má kladný vliv na pevnosti v tlaku po době delší než 28 dnů, dále lepší vodotěsnost a možnost použití v agresivním prostředí především v průmyslové oblasti. [19; 20]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci experimentu byly zkoumány ocelářenské kaly (dále označeny jako kal č. 1) a směsi ocelářenských a vysokopečních kalů (dále označeny jako kal č. 2). Konkrétně byla šetřena změna jejich chemického složení po tepelném zpracování při požadovaných teplotách v rozmezí 700-1100 °C a při zvolené atmosféře. Takto při vysokých teplotách byly ponechány po dobu výdrže 1 hodiny. Odváděné spaliny přes ocelový chladič nebyly analyzovány. Přehled provedených taveb je uveden v následující **tab. 11**:

Tab. 11: Seznam experimentálních taveb

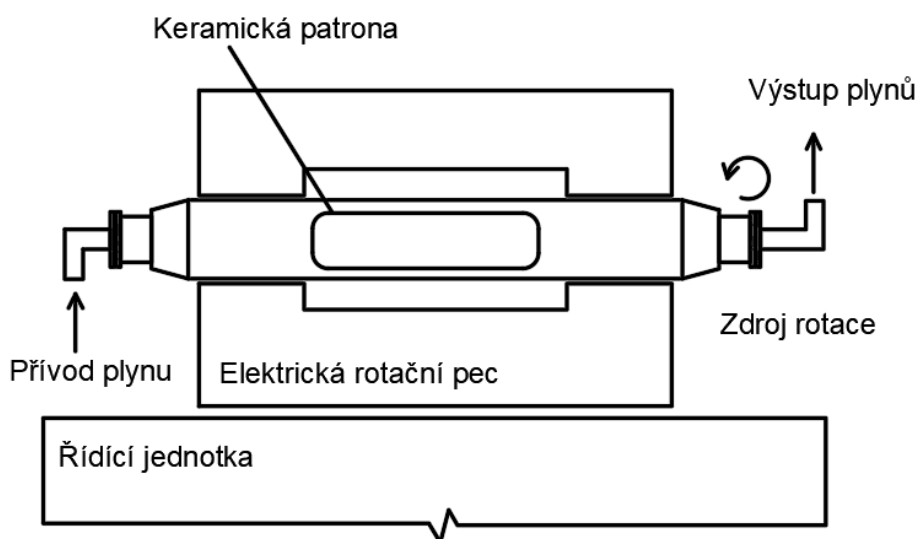
Číslo experimentu	Označení vzorku	Teplota	Atmosféra	Výdrž	Poznámka (poměr)
1	RP 08	800 °C	vzduch	60 min	kal č.1
2	RP 09	900 °C	vzduch	60 min	kal č.1
3	RP 10	1000 °C	vzduch	60 min	kal č.1
4	RP 11	1100 °C	vzduch	60 min	kal č.1
5	RP 12	700 °C	vzduch	60 min	kal č.1
6	RP 05	700 °C	N	60 min	kal č.1 + grafit (1:1)
7	RP 06	1000 °C	N	60 min	kal č.1 + grafit (1:1)
8	RP 07	1100 °C	N	60 min	kal č.1 + grafit (1:1)
9	RP 16	800 °C	N	60 min	kal č.1 + grafit (1:1)
10	RP 17	900 °C	N	60 min	kal č.1 + grafit (1:1)
11	RP 18	900 °C	vzduch	60 min	kal č.2 + koks. o. (1:1)
12	RP 19	1000 °C	vzduch	60 min	kal č.2 + koks. o. (1:1)
13	RP 20	1100 °C	vzduch	60 min	kal č.2 + koks. o. (1:1)
14	RP 21	800 °C	vzduch	60 min	kal č.2 + koks. o. (1:1)
15	RP 22	700 °C	vzduch	60 min	kal č.2 + koks. o. (1:1)

Pro tavby č. 1 - 10 byl použit vzorek kalu č. 1. Pro tavby č. 11 - 15 byl použit vzorek kalu č. 2. Chemické analýzy všech vzorků byly vyhodnoceny chemickou laboratoří v MMV.

Získané výsledné hodnoty byly vyhodnoceny pomocí softwaru Minitab pro statistické zpracování dat. Pro jednotlivá měření byla provedena lineární i kvadratická regrese a zhodnocení regresních koeficientů na základě jejich p-hodnoty. Kvadratické koeficienty ve všech případech prokazovaly vyšší p-hodnotu, tudíž menší statistickou významnost. Proto byla hodnocena pouze lineární závislost vlivu teploty. P-hodnota udává mezní hladinu významnosti, při které stanovenou hypotézu H_0 nezamítáme. Hypotézu H_0 zamítáme v případě, že $p < \alpha$ se spolehlivostí větší než $(1 - \alpha)100\%$. Pro zkoumaný počet měření byla zvolena hladina významnosti 10 %. Při větším počtu měření by byla zvolena běžně používaná hladina významnosti 5 %. **Hypotéza H_0 v tomto experimentu je zastoupena tvrzením: Vliv teploty na změnu koncentrace v případě sledovaných prvků ve formě oxidů ZnO a PbO je roven nule.** [70]

4.1 Použitá zařízení

Pro experiment byla použita laboratorní rotační pec. Směs vysokopečnického a ocelářenského kalu byla navážena a umístěna do keramické patrony, která byla následně vložena do korundové trubice rotační pece. Rychlost samotného ohřevu byla zvolena $3,3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a průtok přiváděného procesního plynu $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Po skončení výdrže byly vzorky ponechány v rotační peci do zchladnutí pod úroveň $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Schéma laboratorní rotační pece prezentuje **obr. 12** a na **obr. 13** je uvedena laboratorní rotační pec, která byla použita pro experimenty.



Obr. 12: Schéma laboratorní elektrické rotační pece



Obr. 13: Laboratorní elektrická rotační pec

4.1.1 Zařízení pro analýzu chemického složení

Chemické složení jednotlivých experimentů bylo stanoveno dle akreditovaných zkoušek QI-ISO-LAB1-10-09 pro stanovení uhlíku a síry a QI-ISO-LAB1-10-04 pro RTG spektrometrii. Použita byla zařízení LECO CS230 a fluorescenční spektrometr ARL ADVANT'X.

Sekvenční spektrometry řady ARL ADVANT´X s technologií IntelliPower představují špičková zařízení umožňující analýzu až 84 prvků periodické tabulky vodivých či nevodivých vzorků pevného či kapalného skupenství. Hodí se pro všestranné použití, zejména:

- ◁ monitorování stopových prvků v olejích nebo polymerech,
- ◁ analýzu hlavních a vedlejších prvků skel, kovů, rud, žáruvzdorných a geologických materiálů.

Výhodami oproti jiným analytickým technikám jsou snadná příprava vzorků, rychlost analýzy, vysoká stabilita, dobrá přesnost a široký dynamický rozsah (od ppm do 100 %). Díky technologii IntelliPower je chytře řízen výkon spektrometru, které mohou pracovat bez nutnosti externího chlazení. Což představuje úsporu energie a snížení namáhání rentgenové trubice. Zařízení je uvedeno na **obr. 14**. [71]

Automatický analyzátor C, S je navržen pro měření obsahů těchto prvků v kovech, rudách, keramice a dalších anorganických materiálech. Předem zvážený vzorek o hmotnosti ~ 1 g je spálen v proudu kyslíku o čistotě (99,5 %). Uhlík tak ve vzorku oxiduje primárně na CO₂, přičemž může vznikat určité množství CO. Síra oxiduje na SO₂. Vzniklé plyny jsou spolu s kyslíkem odváděny přes prachový filtr a sušící činidlo do infračerveného článku, kde je síra detekována jako SO₂. Plyny jsou dále vedeny přes tepelný katalyzátor, kde množství CO je přeměněno na CO₂. Síra v podobě SO₂ je přeměněna na SO₃ a odstraněna pomocí filtru. Množství uhlíku ve formě CO₂ je následně změřeno v samostatném infračerveném článku. Analyzátor LECO CS230, který by použit, je zobrazen na **obr. 15**. [72]



Obr. 14: Fluorescenční spektrometr řady ARL ADVANT´X [30]



Obr. 15: Spalovací analyzátor uhlíku/síry LECO CS230

5 VYHODNOCENÍ CHEMICKÉHO SLOŽENÍ

Analýzy všech vzorků byly provedeny z vysušených vzorků při teplotě 105 °C. Pro všechny vzorky bylo naměřeno množství vázané vody při ohřevu na teplotu 550 °C. Pro vzorky s přídavkem nauhličovadla byla měřena ztráta uhlíku žíháním při teplotě 900 °C. Původní chemické složení vstupních kalů před tepelným zpracováním je uvedeno společně s výslednými hodnotami chemického složení v **tab. 12 - 14**.

5.1 První část experimentu

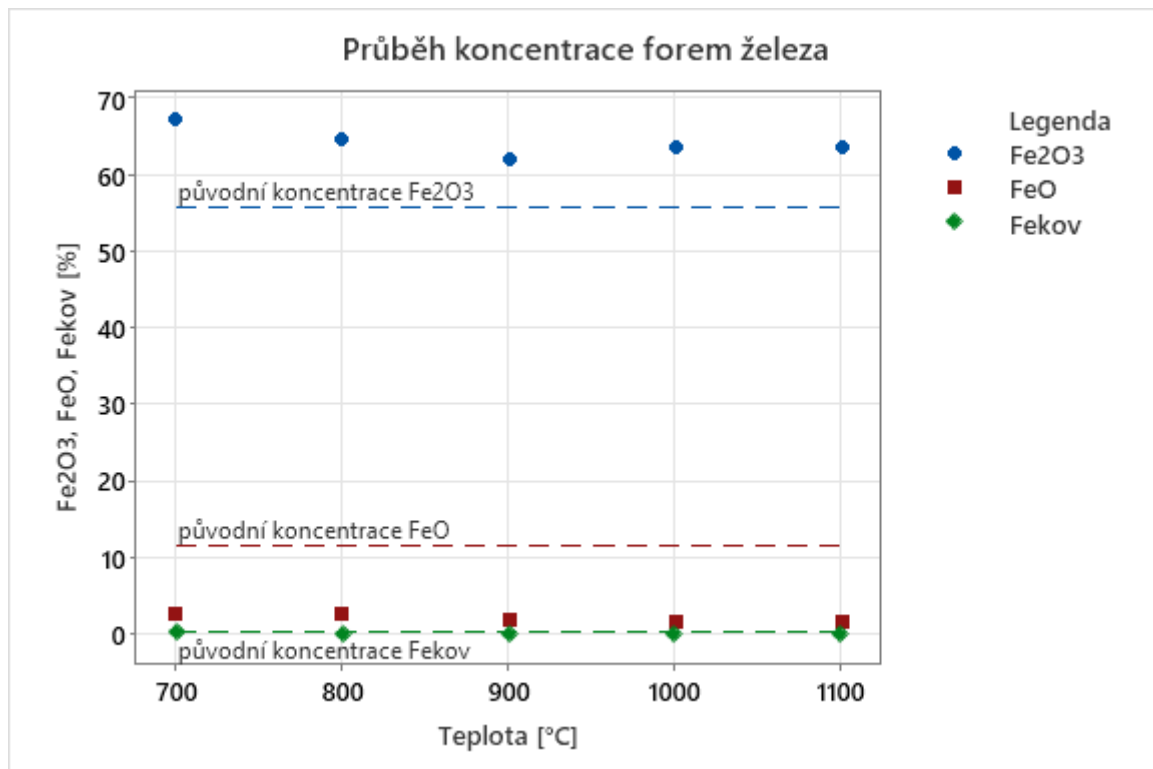
Pro první sadu vzorků, kdy byl tepelně zpracováván kal č. 1, byl zajištěn přívod vzduchu vytvářející oxidační atmosféru. Výsledné chemické složení je uvedeno v **tab. 12**.

Tab. 12: Chemické složení kalu č. 1 před a po tepelném zpracování (vzduch)

Teplota	[°C]	kal č.1	700	800	900	1000	1100
Doba výdrže	[min]		60	60	60	60	60
C	[%]	4,3	0,16	1,11	0,033	0,036	0,011
S	[%]	0,11	0,13	0,12	0,15	0,14	0,09
Fekov	[%]	0,21	0,15	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
FeO	[%]	11,65	2,55	2,66	1,88	1,61	1,55
Fe ₂ O ₃	[%]	55,63	67,34	64,56	61,86	63,45	63,65
Fecelk	[%]	48,17	45,72	47,22	44,72	44,73	45,63
MnO	[%]	1,12	0,90	0,94	0,91	0,93	0,95
Cr ₂ O ₃	[%]	0,23	0,17	0,20	0,18	0,18	0,19
V ₂ O ₅	[%]	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
TiO ₂	[%]	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
CaO	[%]	1,8	1,65	1,73	1,67	1,68	1,71
K ₂ O	[%]	0,18	0,13	0,10	0,08	0,85	0,07
P ₂ O ₅	[%]	0,23	0,23	0,22	0,21	0,26	0,28
SiO ₂	[%]	2,2	2,11	2,14	2,15	2,16	2,30
Al ₂ O ₃	[%]	0,88	1,21	0,78	1,21	1,13	1,19
MgO	[%]	1,65	1,42	1,31	1,39	1,47	1,47
Na ₂ O	[%]	3,33	3,71	2,99	3,05	4,09	4,02
BaO	[%]	<0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,03
ZnO	[%]	13,9	15,51	15,69	15,57	15,66	15,71
CuO	[%]	0,1	0,09	0,11	0,09	0,10	0,09
PbO	[%]	0,43	0,48	0,25	0,18	0,11	0,07
CdO	[%]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As ₂ O ₃	[%]	-	-	-	-	-	-

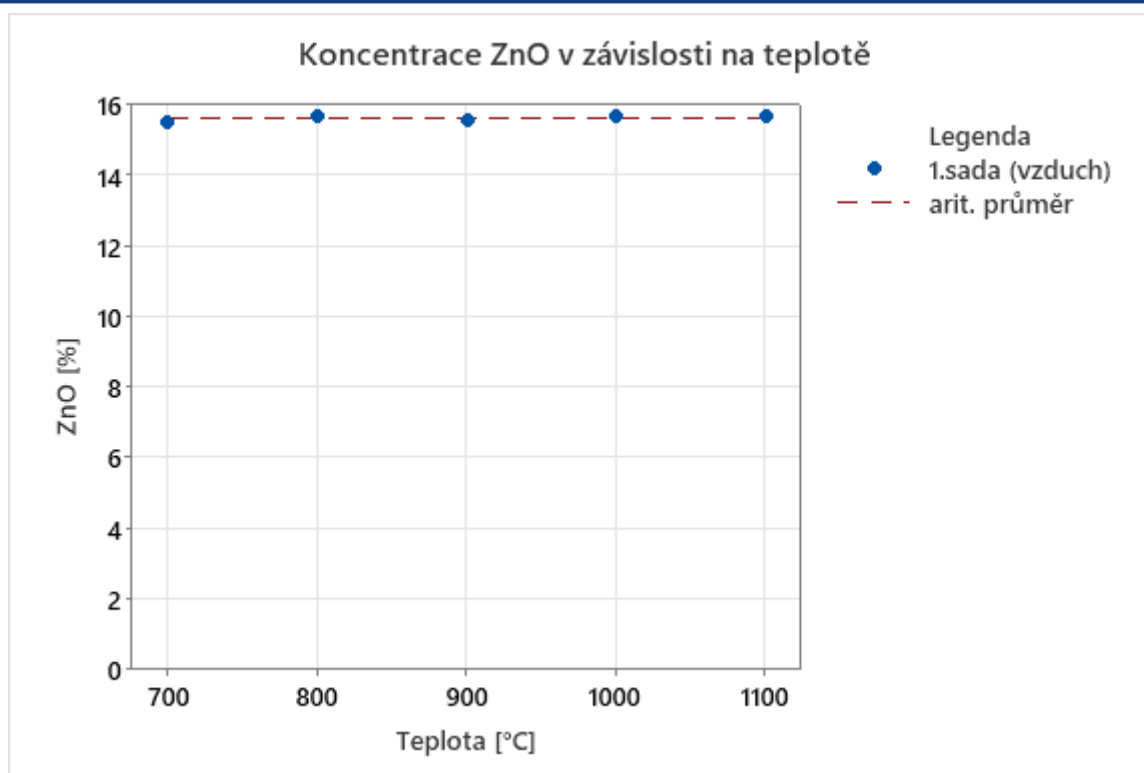
voda[550 °C]	[%]	1,11	0,18	0,29	<0,01	0,10	0,04
ztráta C žíháním	[%]	-	-	-	-	-	-

Z výsledků chemického složení je zřejmé, že za vysokých teplot dochází ke ztrátě uhlíku reakcí s kyslíkem. Zároveň díky přítomnému kyslíku oxidují jednotlivé formy železa. Reakce tak představují opačný postup než při procesu vysoké pece, kovové železo oxiduje až na formu Fe_2O_3 . Na **obr. 16** jsou uvedeny změny koncentrace jednotlivých forem železa v porovnání s původními koncentracemi před tepelným zpracováním. Při teplotě 800 °C až po nejvyšší teplotu již byla vyhodnocena koncentrace $\text{Fe}_{\text{kov}} < 0,01$ %. Vysoký podíl železa ve formě Fe_2O_3 je však nežádoucí pro následné zpracování získaného produktu, protože při jeho recyklaci ve vysoké peci zvyšuje spotřebu koksu a zároveň snižuje efektivitu celého procesu.



Obr. 16: Změna chemického složení forem železa (1. sada – vzduch)

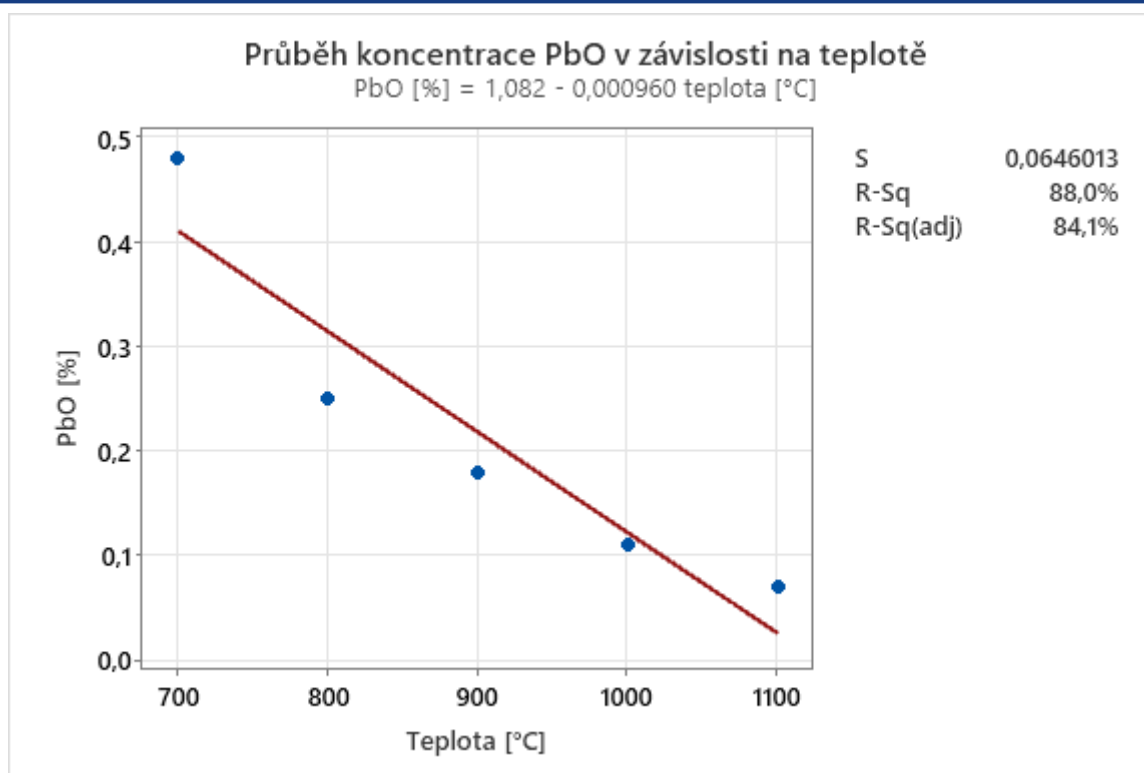
Dále byla sledována změna chemického složení nežádoucích prvků zinku a olova ve formě oxidů. Chemické složení ZnO je uvedeno na **obr. 17**.



Obr. 17: Změna chemického složení ZnO (1. sada – vzduch)

Obsah ZnO se příliš nemění a představuje prakticky konstantní hodnotu. Proto byla vypočítána průměrná koncentrace ZnO, která je rovna 15,628 %. Lze konstatovat, že jednotlivé naměřené hodnoty jsou od průměrné hodnoty vzdáleny o odchylku, která může být způsobena náhodnými vlivy (např. i možnou chybou měření). Koncentrace ZnO po tepelném zpracování dosahují vyšších hodnot než počáteční koncentrace ZnO v kalu č. 1, to je způsobeno především odpařením a odstraněním části vzorku v proudu spalin. Zvolená oxidační atmosféra ve zkoumaném teplotním intervalu nijak neovlivňuje koncentraci ZnO.

Průběh koncentrace PbO je znázorněn na **obr. 18**.



Obr. 18: Změna chemického složení PbO (1. sada - vzduch)

Oproti ZnO má koncentrace PbO výrazně klesající tendenci. Lze usuzovat, že v průběhu zpracování dochází k oxidaci olova a v podobě par je poté ze směsi odstraňováno. P-hodnota lineárního členu regrese je rovna 0,018. Je zřejmé, že koncentrace PbO je statisticky významně ovlivněna teplotou. Pro větší počet měření lze předpokládat dokonce kvadratickou závislost teploty. Koncentrace PbO byla z původních 0,43 % snížena až na hodnotu 0,07 % při teplotě 1100 °C.

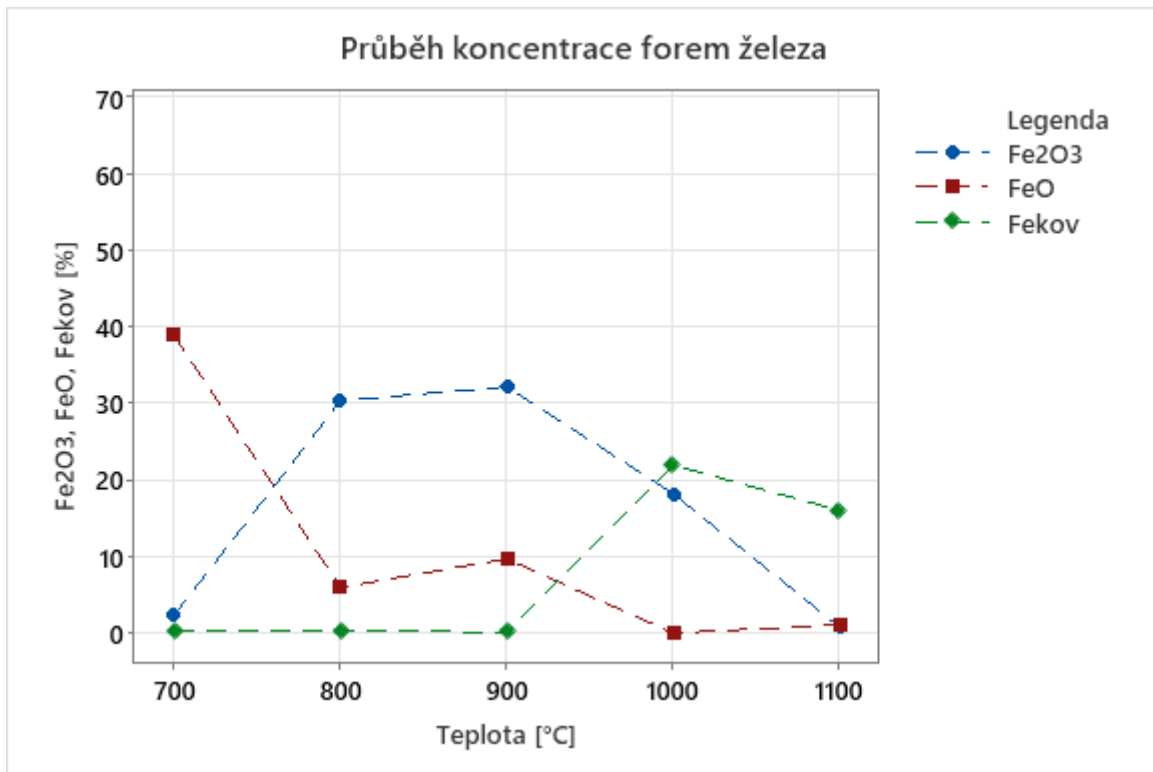
5.2 Druhá část experimentu

V případě druhé sady (kal č.1) byl použit jako procesní plyn dusík, aby byl vyloučen přístup kyslíku do reakční zóny a byla tak potlačena oxidace a ztráta uhlíku. K samotné vsázce kalu č.1 bylo přidáno nahličovadlo v podobě práškového grafitu v poměru 1:1 za účelem vytvoření redukční atmosféry, pro zajištění podmínek přímé redukce uhlíkem, či nepřímé redukce oxidem uhelnatým. Při teplotách do cca 800°C probíhá s větší pravděpodobností nepřímá redukce a v intervalu 800-1100°C jsou uplatňovány oba způsoby redukce[4]. Výsledné chemické složení je uvedeno v **tab. 13**.

Tab. 13: Chemické složení kalu č. 1 před a po tepelném zpracování (dusík + grafit)

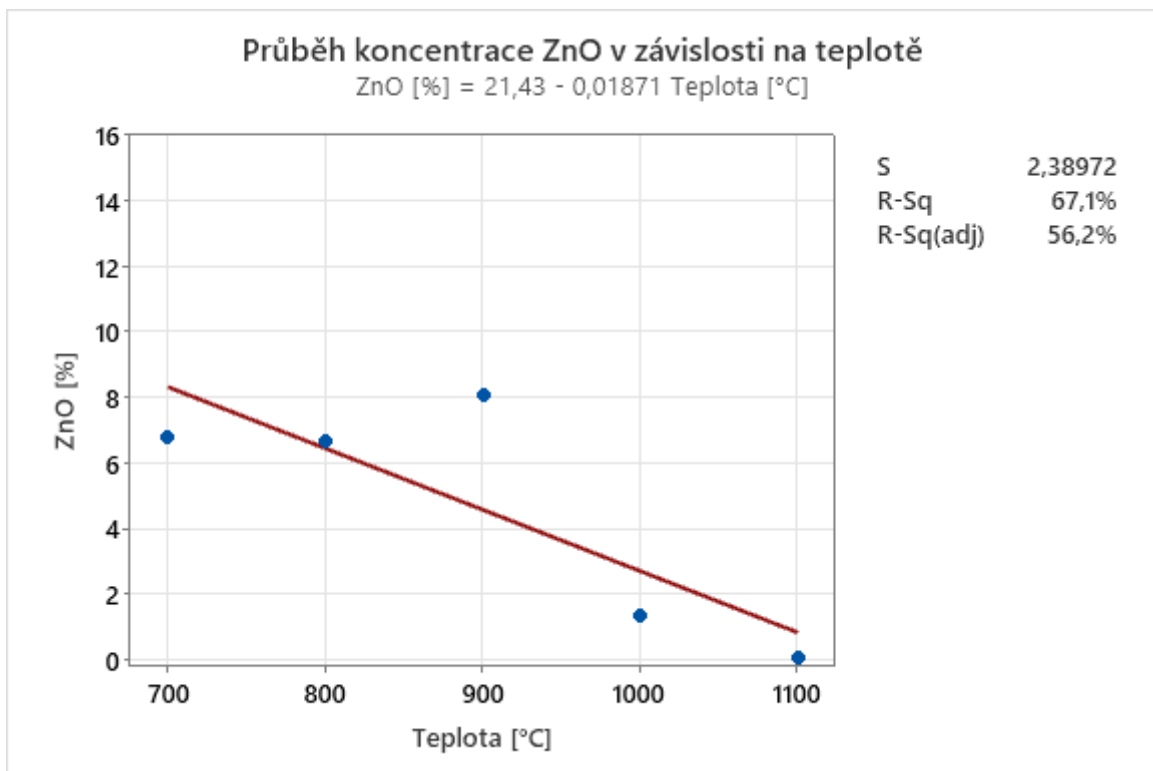
Teplota	[°C]	kal č.1	700	800	900	1000	1100
Doba výdrže	[min]		60	60	60	60	60
C	[%]	4,3	-	-	-	-	-
S	[%]	0,11	-	-	-	-	-
Fekov	[%]	0,21	0,24	0,25	0,15	21,90	16,03
FeO	[%]	11,65	38,86	5,96	9,69	<0,01	1,09
Fe ₂ O ₃	[%]	55,63	2,34	30,32	32,16	18,21	0,79
Fecelk	[%]	48,17	3,08	22,03	24,88	34,64	17,44
MnO	[%]	1,12	0,65	0,64	0,79	0,53	0,48
Cr ₂ O ₃	[%]	0,23	0,14	0,12	0,15	0,11	0,14
V ₂ O ₅	[%]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	[%]	0,03	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02
CaO	[%]	1,8	1,10	1,12	1,43	0,87	1,12
K ₂ O	[%]	0,18	0,06	0,05	0,03	0,01	0,01
P ₂ O ₅	[%]	0,23	0,14	0,08	0,17	0,12	0,15
SiO ₂	[%]	2,2	1,48	1,65	2,36	0,12	1,55
Al ₂ O ₃	[%]	0,88	1,28	1,43	2,74	0,70	1,15
MgO	[%]	1,65	1,00	0,71	1,04	0,73	0,90
Na ₂ O	[%]	3,33	1,97	<0,01	<0,01	0,37	0,11
BaO	[%]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ZnO	[%]	13,9	6,78	6,66	8,08	1,33	0,09
CuO	[%]	0,1	0,07	0,03	0,06	0,04	0,06
PbO	[%]	0,43	0,11	0,08	0,12	<0,01	<0,01
CdO	[%]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As ₂ O ₃	[%]	-	-	0,22	0,15	-	-
voda[550 °C]	[%]	1,11	3,79	-	-	<0,01	<0,01
ztráta C žíháním	[%]	-	59,98	50,82	41,29	41,63	50,81

V tomto případě lze pozorovat na **obr. 19** výrazné změny poměrů koncentrací jednotlivých přítomných forem železa. Dosažení redukční atmosféry prezentuje vysoký podíl FeO při teplotě 700 °C a značný podíl kovové formy Fe_{kov} při teplotách 1000 a 1100 °C. Při teplotě 1100°C je většina Fe₂O₃ zredukována a jeho koncentrace je 0,79 %. Při teplotách 800 a 900 °C se ovšem největší podíl železa nachází ve formě Fe₂O₃ jako před zpracováním kalu.



Obr. 19: Změna chemického složení forem železa (2. sada – N+grafit)

Výsledné hodnoty koncentrace ZnO v závislosti na teplotě s lineární regresí jsou uvedeny na obr. 20.

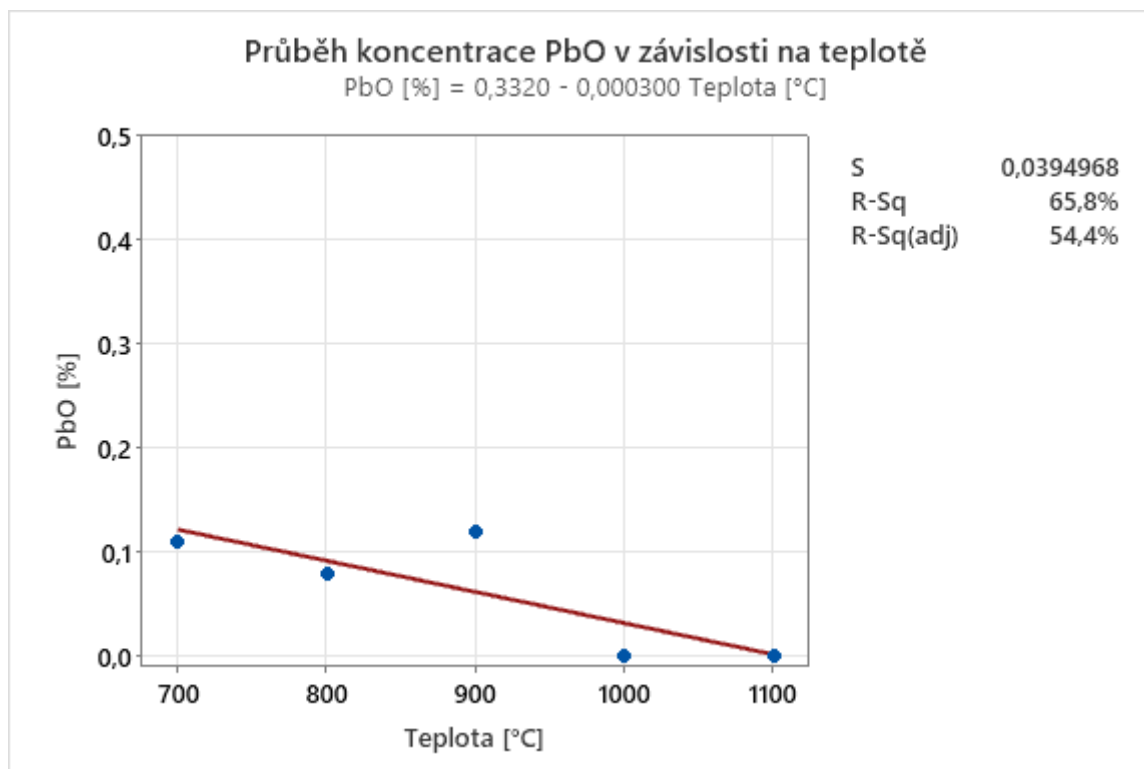


Obr. 20: Změna chemického složení ZnO (2. sada – dusík + grafit)

Nejnižší koncentrace ZnO byla dosažena při nejvyšší teplotě 1100 °C. Díky provedené regresi je zřejmé, že koncentrace lineárně se vzrůstající teplotou klesá. P-hodnota je rovna 0,090. Pro

stanovení klesajícího trendu s vyšší spolehlivostí by bylo třeba ověřit větším počtem měření. V případě koncentrace ZnO při teplotě 900 °C lze pozorovat odchylku od regresní přímky.

Chemické složení z jednotlivých měření a poloha regresní přímky jsou uvedeny na **obr. 21**.



Obr. 21: Změna chemického složení PbO (2. sada - dusík + grafit)

V případě olova je výsledek obdobný. P-hodnota je rovna 0,096. Je zřejmé, že koncentrace také lineárně se vzrůstající teplotou klesá. Pro stanovení klesajícího trendu s vyšší spolehlivostí obdobně jako v případě ZnO by bylo potřeba provést větší počet měření. Opět lze sledovat odchylku koncentrace od regresní přímky při teplotě 900 °C. Při teplotách 1000 a 1100 °C je stanovena koncentrace PbO < 0,01 %.

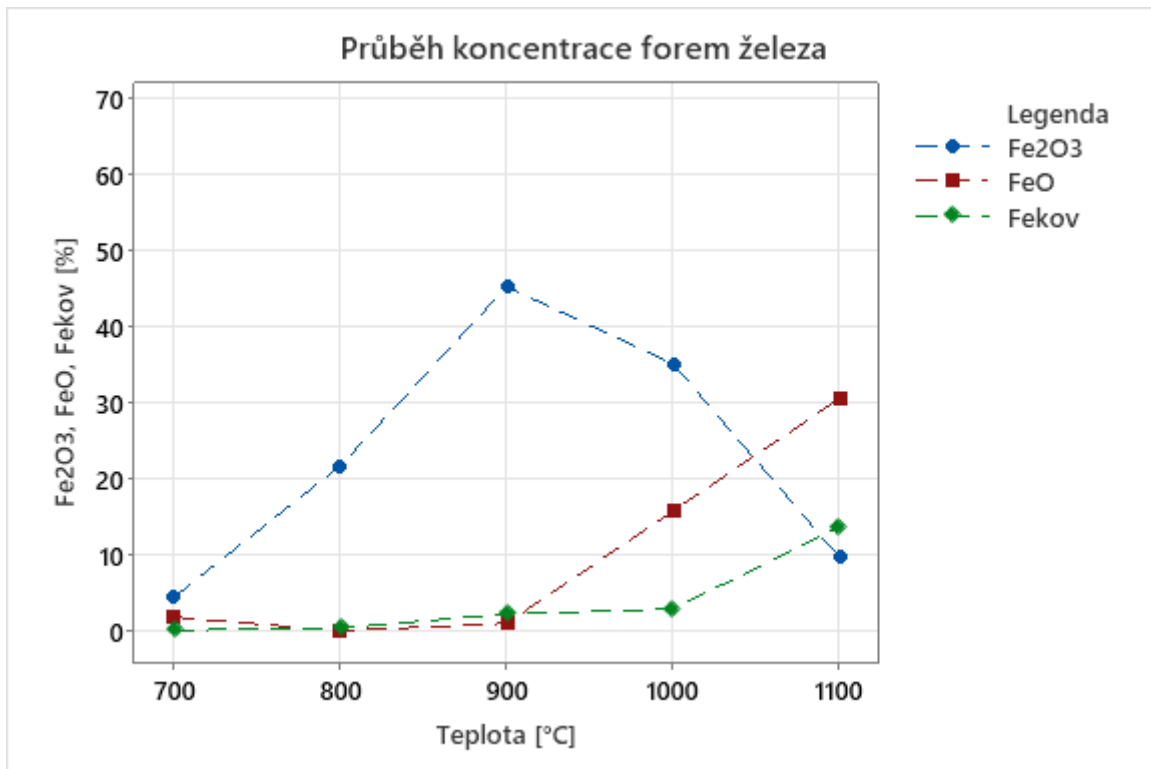
5.3 Třetí část experimentu

Třetí sada vzorků zahrnovala kal č. 2 a přídavek koksárenského odpadu v poměru 1:1. Tyto vzorky byly opět tepelně zpracovány při zvoleném přívodu vzduchu. Jako možné nahličovadlo byl zvolen koksárenský prach, bohatý zdroj uhlíku, aby při jeho reakci s kyslíkem mohlo vzniknout dostatečné množství redukčního plynu CO pro zajištění redukční atmosféry v peci. A tak byl eliminován oxidační účinek přítomného kyslíku v přiváděném vzduchu. Zároveň díky použití materiálu bohatého na uhlík v podobě vedlejšího produktu provozu koksovy se jedná o experiment možného zpracování dvou odpadů za účelem získání druhotné suroviny. Při jeho použití jako vhodného přídavku pro zpracování kalů mohou být zároveň eliminovány náklady na jeho likvidaci. Koksárenský prach obsahuje vysoké koncentrace SiO_2 , Al_2O_3 a velice toxický As_2O_3 . Tyto oxidy se projevují zvýšenými koncentracemi i v tepelně zpracovaných vzorcích. Výsledky chemického složení jsou uvedeny v **tab. 14**.

Tab. 14: Chemické složení kalu č. 2 před a po tepelném zpracování (vzduch + koksárenský odpad)

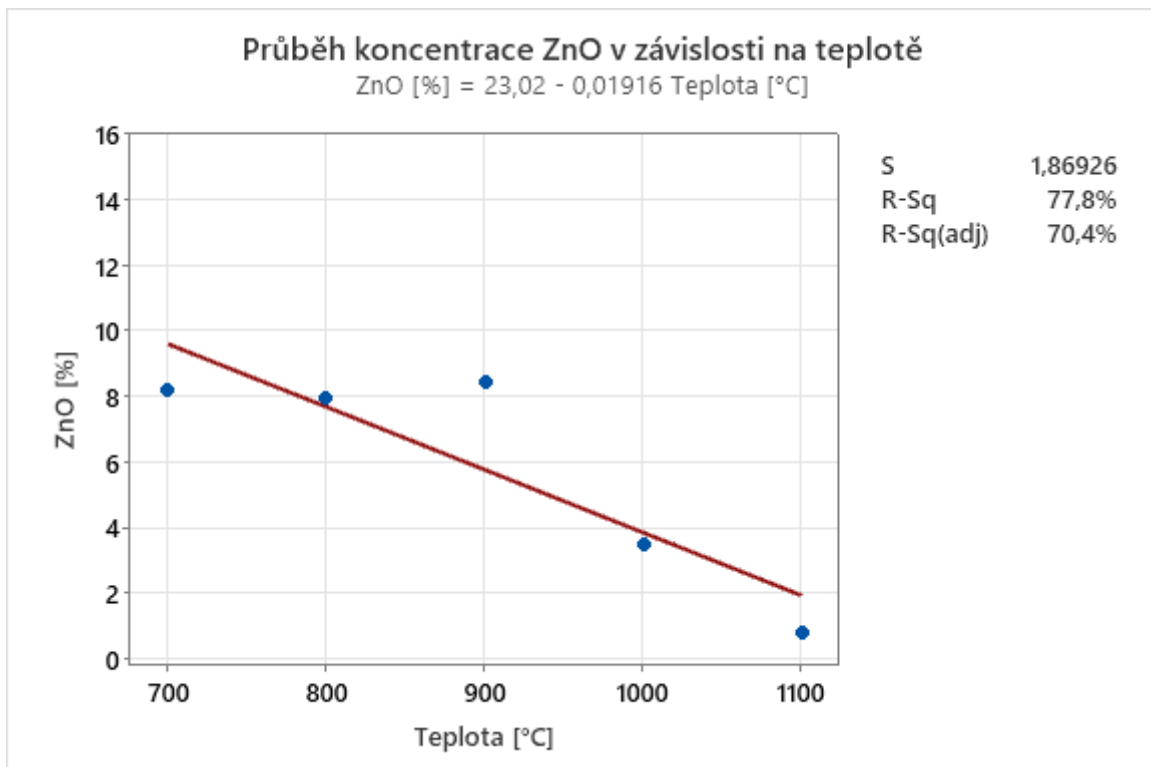
Teplota	[°C]	kal č.2	koks. o.	700	800	900	1000	1100
Doba výdrže	[min]			60	60	60	60	60
C	[%]	2,34	15,60	-	-	-	-	-
S	[%]	0,1	-	-	-	-	-	-
Fekov	[%]	<0,01	-	0,24	0,50	2,37	3,02	13,82
FeO	[%]	14,58	-	1,96	0,14	1,14	15,89	30,64
Fe ₂ O ₃	[%]	55,19	5,80	4,59	21,81	45,28	35,14	9,76
Fecelk	[%]	49,92	-	30,86	15,86	34,93	39,94	44,45
MnO	[%]	0,98	0,07	0,90	0,91	0,95	1,07	0,99
Cr ₂ O ₃	[%]	0,26	0,03	0,24	0,24	0,24	0,26	0,27
V ₂ O ₅	[%]	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
TiO ₂	[%]	<0,01	0,48	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15
CaO	[%]	1,43	2,88	1,92	1,79	1,95	2,13	2,02
K ₂ O	[%]	0,18	0,91	0,31	0,27	0,31	0,23	0,24
P ₂ O ₅	[%]	0,27	0,36	0,33	0,34	0,33	0,37	0,38
SiO ₂	[%]	1,81	28,59	6,17	5,83	6,88	6,07	6,52
Al ₂ O ₃	[%]	0,32	18,06	3,44	3,28	3,27	3,35	3,62
MgO	[%]	1,09	3,02	1,28	1,16	1,34	1,30	1,34
Na ₂ O	[%]	1,88	<0,01	<0,01	<0,01	1,42	<0,01	<0,01
BaO	[%]	0,01	0,10	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
ZnO	[%]	9,67	0,07	8,18	7,95	8,42	3,51	0,82
CuO	[%]	0,14	<0,01	0,09	0,10	0,08	0,11	0,13
PbO	[%]	0,41	<0,01	0,19	0,08	0,11	0,17	0,06
CdO	[%]	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
As ₂ O ₃	[%]	-	0,45	0,11	0,05	0,05	0,04	0,06
voda[550 °C]	[%]	2,57	32,58	-	-	-	-	-
ztráta C žíháním	[%]	-	-	41,66	45,96	31,68	35,49	27,96

Dosažení redukční atmosféry v prostoru pece lze pozorovat na rostoucím podílu FeO a kovového železa při vyšších teplotách. Konkrétně při teplotě 1100 °C je podíl železa přítomen převážně v těchto formách. Při teplotách 800, 900 a 1000 °C je stále nejvíce železa přítomno ve formě Fe₂O₃. Na **obr. 22** je uveden průběh koncentrací forem železa pro jednotlivé teploty.



Obr. 22: Změna chemického složení forem železa (3. sada – vzduch+koks.o.)

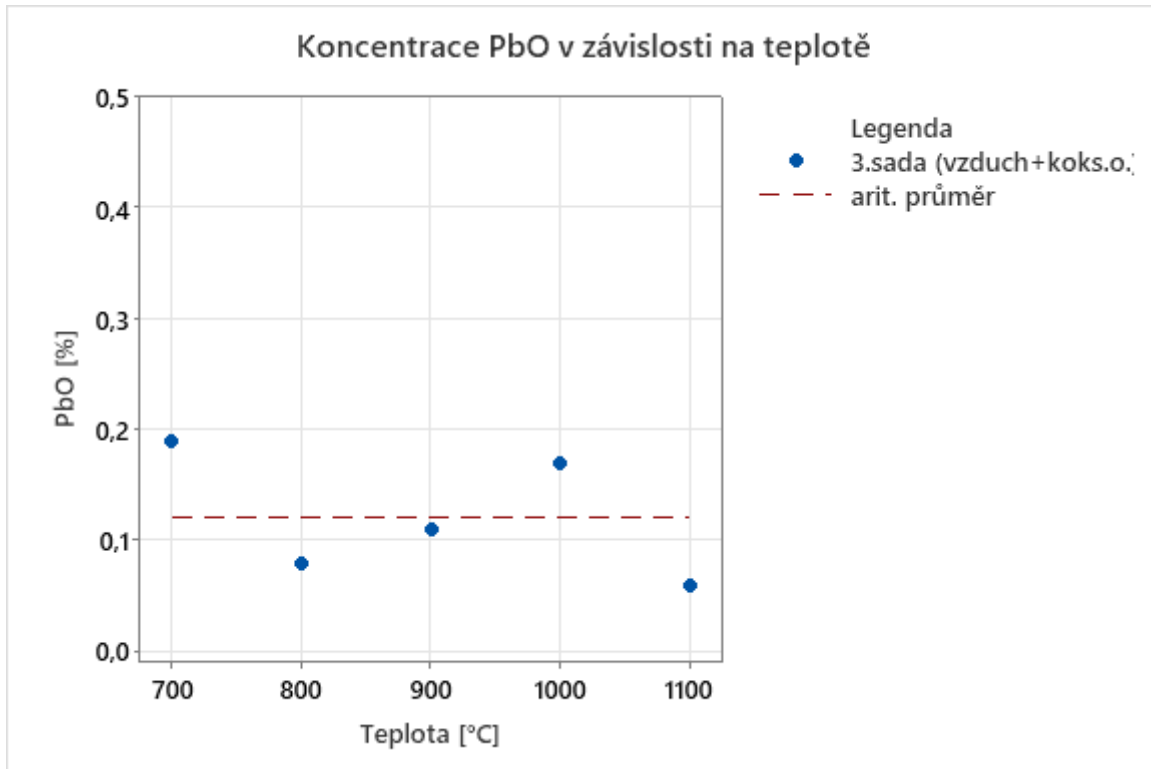
Průběh koncentrace ZnO je uveden na **obr. 23**.



Obr. 23: Změna chemického složení ZnO (3. sada - vzduch + koksárenský odpad)

Koncentrace s rostoucí teplotou má klesající tendenci. P-hodnota uvedené regresní přímky je rovna hodnotě 0,048. Koncentrace ZnO je za těchto podmínek významně závislá na zvolené teplotě. Při prvních třech teplotách však nedochází k výraznému snížení. Teprve při teplotách 1000 a 1100 °C, při teplotě 1100 °C je dosaženo obsahu 0,82 % ZnO.

Průběh koncentrace PbO je uveden na **obr. 23**.



Obr. 24: Změna chemického složení PbO (3. sada - vzduch + koksárenský odpad)

Oproti chování ZnO v průběhu teplotního zpracování nelze konstatovat, že koncentrace PbO je významně závislá na teplotě. Při teplotách 800 a 1100 °C bylo dosaženo snížení koncentrace PbO. Při teplotách 700 a 1000 °C pak naopak se koncentrace výrazně zvýšila. P-hodnota regresní přímky je rovna 0,416. Proto je v grafu uveden aritmetický průměr naměřených hodnot, který je roven 0,122 % PbO. Z větší části je koncentrace PbO ovlivněna jinými parametry, například zvolenou atmosférou v peci či obsahem redukčních přísad. Nejnižší naměřená koncentrace byla rovna 0,06 % PbO při teplotě 1100 °C.

5.4 Shrnutí experimentu

Výsledky všech částí experimentu jsou krátce shrnuty v následující **tab. 15**. Ve všech případech byla zvolena lineární regrese. Kvadratická byla taktéž zkoumána, ale ve všech případech byly kvadratické koeficienty méně statisticky významné než lineární a snižovaly významnost regresní křivky. V tabulce jsou uvedeny výsledné rovnice lineární regrese a významnost vlivu teploty na koncentraci ZnO a PbO v jednotlivých částech experimentu pro hladinu významnosti $\alpha = 10\%$.

Tab. 15: Shrnutí výsledků experimentu

Experiment	Sloučenina	Statistická významnost teploty ($\alpha = 10\%$)	Regrese hodnot koncentrace c [%] (arit. průměr v případech nevýznamného vlivu teploty)
1. sada	ZnO	Nevýznamná	$\bar{c}_{ZnO} = 15,628$
1. sada	PbO	Významná	$c_{PbO} = 1,082 - 0,000960 \cdot T$
2. sada	ZnO	Významná	$c_{ZnO} = 21,43 - 0,01871 \cdot T$
2. sada	PbO	Významná	$c_{PbO} = 0,3320 - 0,000300 \cdot T$
3. sada	ZnO	Významná	$c_{ZnO} = 23,02 - 0,01916 \cdot T$
3. sada	PbO	Nevýznamná	$\bar{c}_{PbO} = 0,122$

Pro vyhodnocení míry odstranění ZnO a PbO ze zkoumaných vzorků kalů byl upraven vzorec **2.1** pro faktor obohacení do potřebné podoby. Uvedený vztah **2.1a** vyhodnocený pro PbO při teplotě 1100 °C (vzduch+koks. o.) tak představuje míru snížení koncentrace PbO oproti původní koncentraci v tepelně neupraveném kalu:

$$FO = \frac{w_A(X)}{w_s(X)} \cdot \frac{A^d}{100} = \frac{0,06}{0,205} \cdot \frac{(100 - 27,96)}{100} = 0,2108 \quad (2.1a)$$

kde: $w_s(X)$ - koncentrace prvku X v tepelně neupraveném vzorku [hmot. %],
 $w_A(X)$ - koncentrace prvku X v tepelně upraveném vzorku [hmot. %],
 A^d - obsah analyzovaného vzorku bez vyžíhaného uhlíku [hmot. %].

Účinnost odstranění sledovaných oxidů pro zvolené podmínky je získána následnou úpravou hodnoty FO výpočtem **2.2**:

$$\eta_{(X)} = 100 - FO \cdot 100 = 100 - 0,2108 \cdot 100 = 78,92 \% \quad (2.2)$$

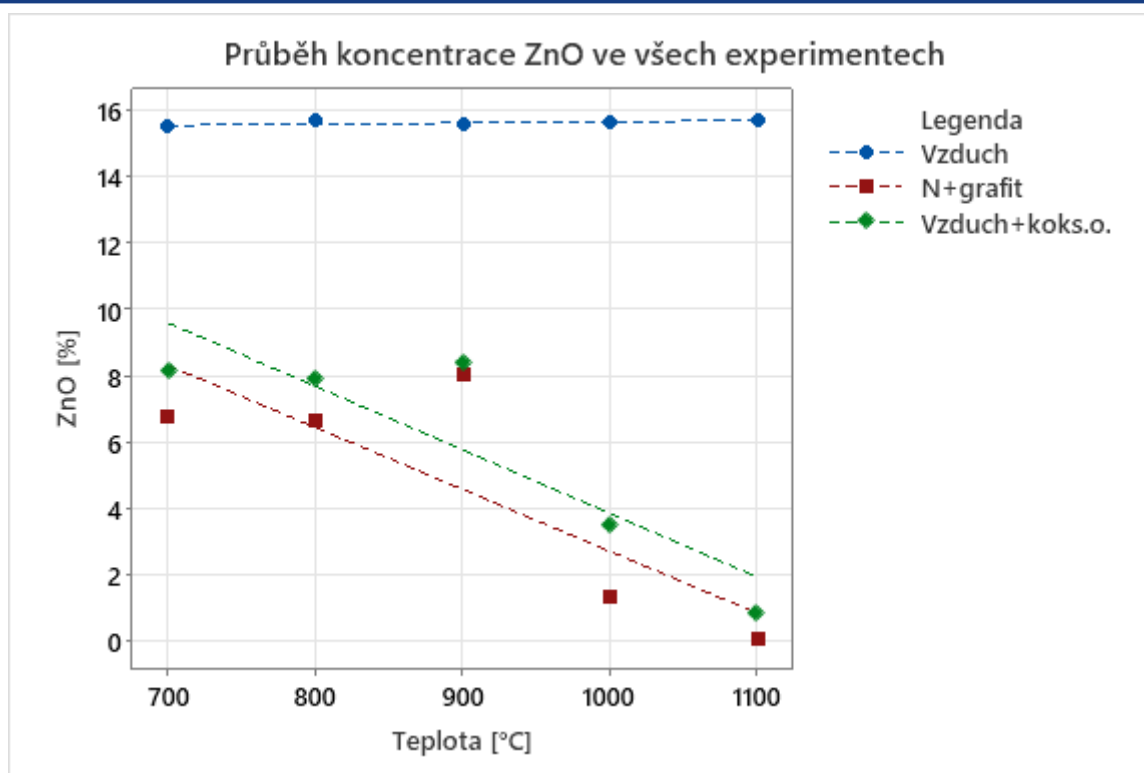
Pro jednotlivá měření jsou hodnoty účinnosti odstraňování ZnO a PbO zaneseny do **tab. 16**.

Tab. 16: Účinnosti odstraňování nežádoucích oxidů

η_{ZnO} [%]	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
η_{PbO} [%]					
vzduch	6,96	9,28	7,23	7,86	8,17
	11,63	41,86	58,14	74,42	83,72
dusík + grafit	60,96	52,87	31,74	88,83	99,36
	79,52	81,70	67,23	97,29	97,71
vzduch +koks. o.	2,01	11,78	18,12	53,51	87,87
	45,93	78,91	63,34	46,50	78,92

Podle uvedené tabulky je zřejmé, že neúčinněji jsou snižovány koncentrace ZnO a PbO v prostředí dusíku s grafitem. Pouze v této části experimentu bylo dosaženo při teplotách 1000 a 1100 °C účinnosti odstraňování přes 90 %. Červeně označené hodnoty představují vzorky, ve kterých došlo dokonce k nárůstu koncentrace sledovaných oxidů. Z důvodu odstranění části sloučenin vyšší těkavosti.

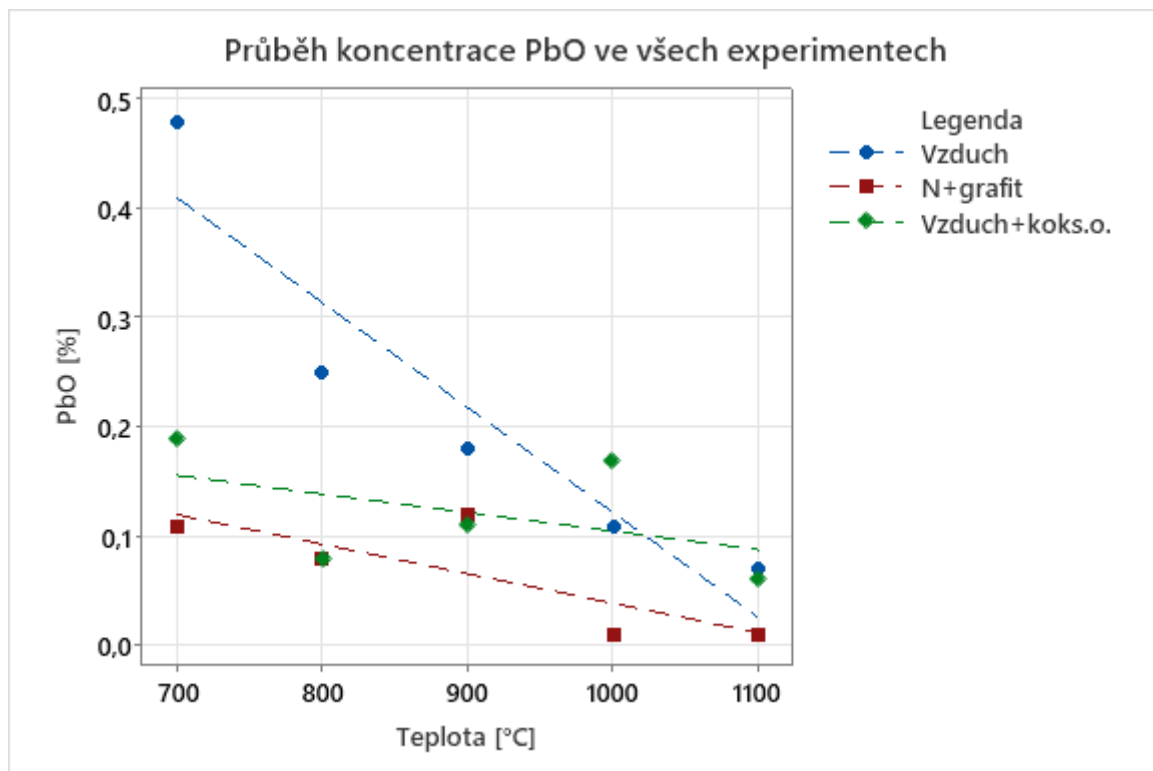
Závěrem vyhodnocení jsou uvedeny na **obr. 25** a **26** změny chemického složení ZnO a PbO (v tomto pořadí) v průběhu termického zpracování.



Obr. 25: Koncentrace ZnO v rámci experimentu

V případě oxidační atmosféry nedochází k žádné výrazné změně v koncentraci ZnO. Teprve v přítomnosti nahličovadla vytvářející redukční atmosféru dochází při vyšších teplotách k odstraňování ZnO. Pro oba případy redukční atmosféry lze konstatovat statisticky významný vliv procesní teploty. Použitím dusíku a přídavku práškového grafitu je vliv teploty statisticky významnější než v případě přídavku koksárenského prachu, při teplotě 1100 °C bylo dosaženo účinnosti odstranění více než 99 % ZnO a 97 % PbO.

Při teplotě 900 °C je zaznamenána vyšší koncentrace ZnO než u předchozích dvou nižších teplot pro 2. a 3. sadu vzorků. Koncentrace Fe_2O_3 je při této teplotě nejvyšší ze všech zkoumaných teplot. Zda se nejedná o náhodně způsobenou výchylku, je třeba ověřit dalšími experimenty.



Obr. 26: Koncentrace PbO v rámci experimentu

Pro účinné odstranění PbO je vhodná naopak oxidační atmosféra. Při ní byl prokázán velmi statisticky významný vliv teploty. Při vyšším počtu měření by nejspíše mohla být tato závislost popsána kvadratickou regresní křivkou. V případě použití dusíku a grafitu je již vliv teploty na hranici zvolené významnosti a při použití vzduchu a koksárenského prachu není závislost na teplotě statisticky významná. Nejnižší dosažené koncentrace $<0,01$ % PbO bylo zaznamenáno právě pro teploty 1000 a 1100 °C v prostředí dusíku s přídavkem grafitu. Pro atmosféru vzduchu s přídavkem i bez přídavku nahličovadla byly nejvyšší zkoušenou teplotu 1100 °C. Při teplotě 800 °C lze pozorovat mírný pokles koncentrace PbO a při teplotě 900 °C mírný nárůst v obou případech redukční atmosféry.

ZÁVĚR

Vzhledem k současné legislativě a vzrůstajícímu trendu ochrany životního prostředí je velmi důležité pracovat na vývoji vhodného a ekonomicky proveditelného zpracování metalurgických odpadů. Téměř veškeré odpady produkované při výrobě železa a oceli by měly být po roce 2030 zpracovávány, nikoliv skládkovány. Možností skládkování tyto odpady nevytvářejí pouze zátěž pro životní prostředí, ale také ztrátu potřebných surovin.

Pro ověření možnosti termického zpracování vysokopečních a ocelářenských kalů byl proveden experiment v teplotním rozsahu 700-1100 °C. Byla prokázána schopnost odstraňování škodlivých prvků zinku a olova, sledovaných ve formě oxidů. Koncentrace ZnO byla z počáteční hodnoty 13,9 % snížena až na 0,09 % ZnO a koncentrace PbO z počáteční hodnoty 0,43 na <0,01 % PbO. Oba tyto výsledky byly dosaženy při zvolené atmosféře dusíku s přidavkem nauhličovadla ve formě práškového grafitu.

Při porovnání všech částí experimentu je zřejmé, že varianta dusíku s grafitem nejvíce snížila koncentraci sledovaných oxidů ZnO a PbO. Dosažené účinnosti odstranění jsou více než 99 % pro ZnO a 97 % pro PbO. Tato varianta zároveň zahrnuje nejvyšší náklady, za přítomný dusík a práškový grafit. Při zvolené atmosféře vzduchu s přidavkem nauhličovadla v podobě koksářenského prachu bylo dosaženo horších výsledků, ale vedlejší náklady díky použití dvou odpadů jsou nižší než v předchozím případě. Naopak kal zpracovaný pouze při zvolené atmosféře vzduchu by nebylo možné přímo recyklovat. Při oxidační atmosféře dochází ke snižování koncentrace PbO, ale efekt na obsah ZnO je prakticky nulový.

K následné recyklaci takto získané druhotné suroviny je důležité přihlížet také na obsah železa a koncentrace forem, ve kterých je přítomno. Je žádoucí, aby při zpracování kalů proběhla alespoň částečná redukce forem železa a bylo přítomno především ve formách wüstitu a kovového železa. Takovéto druhotné suroviny snižují energetickou náročnost výroby a zvyšují efektivitu celého procesu. V případě dusíku s grafitem bylo dosaženo vysokého podílu kovového železa při teplotách 1000 a 1100 °C. Při teplotě 700 °C byl získán vysoký podíl wüstitu. Při použití vzduchu a koksářenského prachu je vidět pozvolný nárůst wüstitu a kovového železa při teplotách 1000 a 1100 °C. Forma hematitu v průběhu zkoumaného intervalu teplot v případě redukčních atmosfér prochází nárůstem a následným snížením koncentrace. Nejvyšší koncentrace hematitu byla dosažena při teplotě 900 °C.

Při sledování koncentrace ZnO byl při obou redukčních atmosférách sledován specifický nárůst při teplotě 900 °C. Zda se nejedná pouze o odchylku měření, by bylo vhodné dále sledovat při chování změny chemického složení při této teplotě a úzkém okolním intervalu.

Vzhledem k průběhu změn Gibbsovy energie je zřejmé, že olovo velmi pravděpodobně oxiduje již při nízkých teplotách a se vzrůstající teplotou oxidací začínají konkurovat jiné reakce. Zatímco zinek je redukován až při vyšších teplotách nad 1000 °C.

Dosažené výsledky provedených experimentů diplomové práce naznačují další možnosti zkoumání technologických postupů pro zpracování metalurgických odpadů. Termické procesy představují pouze jednu z řady zajímavých cest výzkumu. Pozornost možných technologií je zaměřena především na jejich ekonomickou proveditelnost při zajištění přísných požadavků ochrany životního prostředí.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- 1 KURSA, M., T. KÁRNÍK, D. KRIŠTOFOVÁ, J. LEŠKO, J. KRET a J. BOTULA. Možnosti odstranění neželezných kovů z jemnozrnných hutních odpadů: *Metal 2000 sborník přednášek*; 16. - 18. 5.2000, Ostrava, Hotel ATOM/Hotel Harmony, Česká Republika. Vyd. 1. Ostrava: Tanger, 2000. ISBN 80-859-8848-8.
- 2 KABELE, David. Odpich. In: *Český rozhlas Ostrava* [online]. Praha: Český rozhlas, © 1997-2022 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://ostrava.rozhlas.cz/ostravska-hut-znova-spousti-vysokou-pec-na-vyrobu-suroveho-zeleza-8276634>
- 3 102.1 Blast Furnace Ironmaking. DUNNE, Robert C., S. Komar KAWATRA a Courtney A. YOUNG. *SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook* [online]. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2019, s. 1781-1796 [cit. 2022-04-27]. ISBN 978-0-87335-385-4. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011IYPJ1/sme-mineral-processing/blast-furnace-ironmaking>
- 4 KRÉT, Ján. *Základy teorie a technologie výroby železa a oceli*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2013, 80 s. ISBN 978-80-248-3354-5.
- 5 RAIPALA, Kalevi a Lauri HOLAPPA, YANG, Yongxiang, ed. Chapter 1.1 - Ironmaking. SEETHARAMAN, Seshadri. *Treatise on Process Metallurgy* [online]. Boston: Elsevier, 2014, s. 2-88 [cit. 2022-04-27]. ISBN 978-0-08-096988-6. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096988-6.00017-1>
- 6 Construction of a blast furnace. In: *TEC-SCIENCE.COM* [online]. Rheinstetten: Andreas Höfler, © 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://www.tec-science.com/material-science/steel-making/iron-works/>
- 7 LUKEŠ, V. Přehled čs. výzkumných prací zaměřených na zpracování jemných hutních odpadů. Dobrá: VÚHŽ, 1988.
- 8 SEIDLEROVÁ, Jana. *Metody hodnocení metalurgických odpadů*. Ostrava: Repronis, 2009, s. [1a]. ISBN 978-80-7329-216-4. Dostupné také z: <http://digitalniknihovna.cz/mzk/uuid/uuid:61df0f00-10b9-11e4-8c14-5ef3fc9bb22f>
- 9 LU, L.; PAN, J.; ZHU, D. Quality requirements of iron ore for iron production. In: *Iron Ore*. Woodhead Publishing, 2015. p. 475-504.
- 10 SICHEN, D., ed. 9 - Improving process design in steelmaking. SEETHARAMAN, Seshadri. *Fundamentals of Metallurgy* [online]. Woodhead Publishing, 2005, s. 369-398 [cit. 2022-04-27]. ISBN 978-1-85573-927-7. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9781845690946.2.369>
- 11 Blast furnace process. *TEC-SCIENCE.COM* [online]. Rheinstetten: Andreas Höfler, © 2022 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://www.tec-science.com/material-science/steel-making/blast-furnace-process/>
- 12 DUDEK, Rostislav. *Teorie technologických procesů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2012, 240 s. ISBN 978-80-248-2571-7.
- 13 ZERVAS, T., MCMULLAN, J. T. a WILLIAMS, B. C. 1996a. Direct smelting and alternative processes for the production of iron and steel. *Int. Energy Res.* **20**(12), 1103–1125.
- 14 STEWART, Daniel J.C. a Andrew R. BARRON. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust – A review of best available technology. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2020, **2020**(157),

-
- 104746 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0921-3449. Dostupné z: doi:10.1016/J.RESCONREC.2020.104746
- 15 SINGH, Ramesh. Production of Steel. *Applied Welding Engineering*. Butterworth-Heinemann, 2012, s. 33-50. ISBN 978-0-12-391916-8. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391916-8.00005-4>
- 16 World Steel in Figures 2021. In: *World Steel Association* [online]. Worldsteel, © 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/world-steel-in-figures/>
- 17 OUSTADAKIS, P., P. E. TSAKIRIDIS, A. KATSIAPI a S. AGATZINI-LEONARDOU. Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **179**(1-3), 1-7 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.059>
- 18 Steel industry co-products. In: *World Steel Association* [online]. Worldsteel, © 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://worldsteel.org/publications/fact-sheets/>
- 19 BŮŽEK, Zdeněk, ADOLF, Zdeněk, BAŽAN, Jiří, HUTLA, Alois, PLURA, Jiří, SALVA, Oldřich a Břetislav VAŘEKA. *Snížení možností vzniku a racionální zpracování plyných zplodin, odprašků, strusek a kalů při výrobě železa a oceli v severomoravském regionu*. Ostrava, 1992. Závěrečná zpráva z řešení projektu C 8.2.11. Vysoká škola báňská v Ostravě, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra ocelářství. Zodpovědný řešitel Zdeněk Bůžek.
- 20 BŮŽEK, Zdeněk, BAŽAN, Jiří, ADOLF, Zdeněk a Břetislav VAŘEKA. *Ekologické racionální zpracování hutních odpadů, vznikajících ve slezském regionu*. Ostrava, 1993. Dílčí závěrečná zpráva z řešení interního grantu GI 618/3. Vysoká škola báňská v Ostravě, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra ocelářství.
- 21 PIECUCH, T., ad. Dabania technologiczne nad możliwością zawrócnia szlamowych odpadów do procesu wielkopieczowego na przykladzie Huty Szcecin. *Hurnik – wiadomości hutnicze*, 1993, **9**, 287 – 292.
- 22 FÖLDI, Corrina, Reiner DOHRMANN a Tim MANSFELDT. Mercury in dumped blast furnace sludge. *Chemosphere* [online]. 2014, **99**, 248-253 [cit. 2022-05-17]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.007>
- 23 HAMANN, Christopher, Marina SPANKA, Dirk STOLLE, Gerhard AUER, Eric WEINGART, Dominik AL-SABBAGH, Markus OSTERMANN a Christian ADAM. Recycling of blast-furnace sludge by thermochemical treatment with spent iron(II) chloride solution from steel pickling. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **402**(123511), 1-12 [cit. 2022-05-10]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123511>.
- 24 JAKABSKÝ, Š., HREDZÁK, S., LOVÁS, M., ČURILLA, J., BRIANČIN, J., BÁLINTOVÁ, M. In *Vlastnosti ocelářenských kalov. Odpady 1997*, 6. a 7. 1. 1997, Spišská Nová Ves: CopyCenter Košice, s. 218 – 222.
- 25 BOTULA, J. *Disertační práce – autoreferát*. Ostrava: FMMI VŠB – TUO, 2001.
- 26 CHEN, H. –K., ZANG, CHING-YI. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2001, Vol. 30, p. 238 – 241.
- 27 KURSA, M., BOTULA, J., LEŠKO, J., KRET, J., KRIŠOTFOVÁ, D., KÁRNÍK, T., ŘEPKA, V., VIDLÁŘ, J., KULVEITOVÁ, H. Závěrečná zpráva za rok 1998 o
-

-
- realizaci projektu PZ-01/30/98 – Komplexní výzkum jemnozrnných hutních odpadů. Ostrava: VŠB – TUO, prosinec 1998
- 28 SEIDLEROVÁ, J., VALÁŠKOVÁ, M., ŠUSTAI, O., LEŠKOVÁ, J.: Phase and Morphological Characteristics of Metal-bearing Microparticles. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2008, **14**(2), 209 – 223. ISSN 1335-1532.
- 29 NEDAR, Lotta. Dust formation in a BOF converter. *Steel Research* [online]. 1996, **67**(8), 320-327 [cit. 2022-05-17]. ISSN 1869-344X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/srin.199605497>
- 30 GOETZ, Fred. *The mechanism of BOF fume formation*. 1980. PhD Thesis.
- 31 OKHOTSKII, V. B. Formation of iron-oxide dust in steel smelting. *Steel in Translation* [online]. 2007, **37**(12), 979-981 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3103/S0967091207120017>
- 32 GRITZAN, A. a D. NEUSCHÜTZ. Rates and mechanisms of dust generation in oxygen steelmaking. *Steel Research* [online]. 2016, **72**(9), 324-330 [cit. 2022-05-17]. ISSN 1869-344X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/srin.200100126>
- 33 Směrnice Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 98/2008 ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech. [cit. 2022-05-18] Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex:32008L0098>.
- 34 ČESKO. Vyhláška č. 8/2021 Sb., o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů (Katalog odpadů). In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2022 [cit. 16. 5. 2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-8>
- 35 ČESKO. Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2022 [cit. 16. 5. 2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541>
- 36 VLČEK, Jozef a Jiří FIEDOR. *Průmyslové odpady: strusky z výroby železa a oceli*. Ostrava: ECOFER, 2015. Tech-link : moduly pro oblast dalšího vzdělávání. ISBN 978-80-260-7775-6.
- 37 FINKELMAN, R., B. Characteristics of acid-forming materials in coal. In Proceedings of American Society of Surface Mining and Reclamation eds. In Acid Forming Materials Symposium. Billings, Montana. Montana: Reclamation Research Publication, 1987. p. 1 – 16.
- 38 SWAINE, D., GOODARZI, F. Environmental aspects of trace elements in coal. Energy and Environment, 2 vydání, Amsterdam: Kluwer Academic Press, 1997.
- 39 BARIN, I., KNACKE, O. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: Springer – Verlag, 1973.
- 40 VEREŠ, Ján, Vladimír ŠEPELÁK a Slavomír HREDZÁK. Chemical, mineralogical and morphological characterisation of basic oxygen furnace dust. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* [online]. Taylor & Francis, 2015, **124**(1), 1-8 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1179/1743285514Y.0000000069>
- 41 YANG, H., H., LAI, S., O., HSIEH, L., T., HSUEH, H., J., CHI, T., W. *Chemosphere*, **40**(200248), 1061-1074.
- 42 ÖBERG, T. *Chemosphere*, **56**(200), 441-448.
- 43 KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. 1. vydání. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0485-9. Zpracování odpadu zinku, s. 24-26.
-

-
- 44 VEREŠ, Ján, Michal LOVÁS, Štefan JAKABSKÝ, Vladimír ŠEPELÁK a Slavomír HREDZÁK. Characterization of blast furnace sludge and removal of zinc by microwave assisted extraction. *Hydrometallurgy* [online]. 2012, **129–130**, 67 - 73 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0304-386X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.09.008>.
- 45 KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. 1. vydání. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0485-9. Olovo v životním prostředí, s. 22.
- 46 KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. 1. vydání. Ostrava: VŠB – Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0485-9. Zpracování odpadu olova, s. 6-9.
- 47 BABICH. A., SENK, D. *Iron making*. RWT Hachen University, 2008. ISBN 3-86130-997-1.
- 48 KRÉT, J. *Škodliviny při výrobě surového železa*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0552-9. Vliv kadmia na technologii výroby surového železa, s. 35.
- 49 KRIŠTOFOVÁ, Dana a Gabriela ŠTĚRBOVÁ. Biologické loužení metalurgických odpadů. In: *Metal 2003: 12. mezinárodní konference metalurgie a materiálů*. Ostrava: Tanger, 2003. ISBN 80-85988-82-8.
- 50 ČESKO. Vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2022 [cit. 16. 5. 2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273>
- 51 SUN, Xiang, Jiann Yang HWANG a Xiaodi HUANG. The microwave processing of electric arc furnace dust. *JOM* [online]. 2008, **60**(10), 35-39 [cit. 2022-05-18]. ISSN 1543-1851. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11837-008-0132-x>
- 52 JAAFAR, Izan. *Chlorination for the Removal of Zinc from Basic Oxygen Steelmaking (BOS) by-product*. 2014. PhD Thesis. Cardiff University.
- 53 ALLWOOD, Julian M., Jonathan M. CULLEN a Rachel L. MILFORD. Options for Achieving a 50% Cut in Industrial Carbon Emissions by 2050. *Environmental Science and Technology* [online]. American Chemical Society, 2010, **44**(6), 1888-1894 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es902909k>
- 54 KIM, Yeonbae a Ernst WORRELL. International comparison of CO2 emission trends in the iron and steel industry. *Energy Policy* [online]. 2002, **30**(10), 827-838 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0301-4215. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(01\)00130-6](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(01)00130-6)
- 55 FISHER, Lucy V. a Andrew R. BARRON. The recycling and reuse of steelmaking slags — A review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2019, **146**, 244-255 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.03.010>
- 56 LOBATO, Natália Cristina Candian, Edwin Auza VILLEGAS a Marcelo Borges MANSUR. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: A brief review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2015, 49-57 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0921-3449. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.05.025>
- 57 Ellingham Richardson diagram. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2022 [cit. 2022-05-17]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ellingham_diagram
-

-
- 58 WORRELL, Ernst, Lynn PRICE a Nathan MARTIN. Energy efficiency and carbon dioxide emissions reduction opportunities in the US iron and steel sector. *Energy* [online]. 2001, **26**(5), 513-536 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0360-5442. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(01\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00017-2)
- 59 LIN, Boqiang a Xiaolei WANG. Carbon emissions from energy intensive industry in China: Evidence from the iron & steel industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, **47**, 746-754 [cit. 2022-05-18]. ISSN 1364-0321. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.03.056>
- 60 GIELEN, Dolf a Yuichi MORIGUCHI. CO₂ in the iron and steel industry: an analysis of Japanese emission reduction potentials. *Energy Policy* [online]. 2002, **30**(10), 849-863 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0301-4215\(01\)00143-4](https://doi.org/10.1016/S0301-4215(01)00143-4)
- 61 LEE, Jyh Jen, Chun I. LIN a Hsi Kuei CHEN. Carbothermal reduction of zinc ferrite. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2001 32:6 [online]. 2001, **32**(6), 1033-1040 [cit. 2022-05-18]. ISSN 1543-1916. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11663-001-0092-9>
- 62 STEPHENSON, Robert L.; SMAILER, Ralph M. Direct reduced iron: technology and economics of production and use. 1980.
- 63 PORTER, Frank C. *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. Crc Press, 1991.
- 64 Fastmet® Process. *Kobelco* [online]. Kobe Steel, 2022 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://www.kobelco.co.jp/english/products/ironunit/fastmet/index.html>
- 65 STEFFEN, R. a H. B. LÜNGEN. State of the art technology of direct and smelting-reduction of iron ores. *Revue de Métallurgie* [online]. 2004, **101**(3), 171-182 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0035-1563. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/metal:2004131>
- 66 HOLAPPA, Marko Kekkonen Lauri; KEKKONEN, M. *Comparison of different coal based direct reduction processes*. Technical Report, Helsinki Univ. of Technology, Otaniemi (Finland). Materials Science and Metallurgy, 2000.
- 67 KELEBEK, S., S. YÖRÜK a B. DAVIS. Characterization of basic oxygen furnace dust and zinc removal by acid leaching. *Minerals Engineering* [online]. 2004, **17**(2), 285-291 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0892-6875. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.10.030>
- 68 TKÁČOVÁ, K., V. ŠEPELÁK, N. ŠTEVULOVÁ a V. V. BOLDYREV. Structure–Reactivity Study of Mechanically Activated Zinc Ferrite. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 1996, **123**(1), 100-108 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0022-4596. Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0157>
- 69 HAQUE, Kazi E. Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 1999, **57**(1), 1-24 [cit. 2022-05-18]. ISSN 0301-7516. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00009-5)
- 70 SCHERVISH, M. J.. *P Values: What They Are and What They Are Not*. The American Statistician. 1996, **50**(3).
- 71 Brochure: ARL ADVANT'X Series IntelliPower Technology. In: *Thermo Fisher Scientific* [online]. Thermo Fisher Scientific, © 2021 [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/search/results?query=ARL%20ADVANT&focusarea=Search%20All>
-

- 72 CS230 Carbon/Sulfur Determinator: Specification Sheet. In: *US Bio Solutions Ecuador S.A.* [online]. Guayaquil: US Bio Solutions Ecuador S.A., © 2011, © 2008 [cit. 2022-05-18]. Dostupné z: <http://www.usbioecuador.com/descargas/leco-inorganica/CS230-ht.pdf>
- 73 *Citace PRO* [online]. Brno: Citace.com, © 2012-2020 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://www.citacepro.com/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symboly

Označení	Legenda	Jednotka
A^d	obsah popele v uhlí	hmot. %
atm	atmosferický tlak	Pa
α	hladina významnosti	-
c	koncentrace	%
\bar{c}	aritmetický průměr koncentrace	%
FO	faktor obohacení	-
ΔG^0	standardní změna Gibbsovy energie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
ΔH^0_{298}	standardní změna entalpie	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
P, p	p-hodnota (index spolehlivosti)	-
p_{O_2}	parciální tlak kyslíku	Pa
R	univerzální plynová konstanta	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
R-Sq	index determinace	%
R- Sq(adj)	předpokládaný index determinace	%
S	směrodatná odchylka	-
T	teplota	K; °C
w_A	koncentrace prvku v popelu uhlí	hmot. %
w_s	koncentrace v uhlí	hmot. %

Zkratky

Označení	Legenda
BTEX	suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenu
BTX	suma benzenu, toluenu a xylenu
C10 – C40	uhlovodíky obsahující 10 až 40 uhlíkových atomů v molekule
CRM	centrum pro výzkum v metalurgii (Centre for Research in Metallurgy)
D9	fyzikálně-chemická úprava odpadu
DOC	rozpuštěný organický uhlík
DRI	přímá redukce železa (direct reduction of iron)
EIP	elektrická indukční pec
EOP	elektrická oblouková pec
EOX	extrahovatelné organicky vázané halogeny
g	plynné skupenství
H_0	nulová hypotéza
HBI	horké biketované železo (hot briquetted iron)
KK	kyslíkový konvertor
Me	obecné vyjádření kovu
MMV	Materiálový a metalurgický výzkum s.r.o.
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenylly
RHF	rotační nístějová pec (rotary hearth furnace)
RL	rozpuštěné látky
RP	rotační pec
S-IO	skládka inertního odpadu
S-NO	skládka nebezpečného odpadu
S-OO	skládka ostatního odpadu
SRI	tavná redukce železa (smelting reduction of iron)
TOC	celkový organický uhlík
TP	tandemová pec

VP vysoká pec
X obecné označení prvku