

Možnosti optimalizace kyselé extrakce kovů z popílku ze ZEVO

*Ing. Mgr. Ekaterina Korotenko^{a,b}, Ing. Michal Šyc, Ph.D.^a, Ing. Josef Jadrný^c,
Ing. Pavel Mašín, Ph.D.^d, Ing. Pavel Krystyník, Ph.D.^a, doc. Dr. Ing. Petr Klusoň^a*

^aÚstav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojoiva 2/135, 165 02 Praha 6 – Suchdol;
e-mail: korotenko@icpf.cas.cz

^bÚstav chemie ochrany prostředí VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

^cTERMIZO a.s., Třída Dr. M. Horákové 571/56, 460 07 Liberec

^dDekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy

Souhrn

Popílek z energetického využití odpadů (ZEVO) představuje sekundární zdroj pro recyklaci kovů. Získávání kovů z popílku je možné pomocí technologie FLUWA, která je nainstalována na TERMIZO Liberec. Jedná se o hydrometalurgický proces založený na kyselé extrakci popílku pomocí technologické vody z čištění spalin. Příspěvek je věnován problematice optimalizace kyselé extrakce kovů. Byly prozkoumány různé možnosti optimalizace v provozu. Technologická optimalizace mokré vypírky spalin vedla ke změně složení extrakčního činidla a tím ke zvýšení účinnosti extrakce zájmových prvků. Optimální hodnota pH pro extrakci byla zjištěna v rozmezí 3 až 4,5. Dalšími možnostmi zvýšení účinnosti extrakce jsou úprava redox potenciálu a přidavek komplexačních činidel. Optimalizace extrakčního kroku povede k vyššímu využití potenciálu popílku ze ZEVO jako antropogenního zdroje pro získávání zájmových prvků.

Klíčová slova: popílek, ZEVO, spalování odpadu, kyselé extrakce, optimalizace, recyklace kovů

Úvod

Současné hospodářství je charakteristické bezprecedentním nárůstem spotřeby primárních surovin. Těžké kovy tvoří pouze 10 % spotřeby anorganických komodit, ale díky svým specifickým vlastnostem jsou nesmírně důležité v každodenním životě. Recyklace kovů hraje důležitou roli při snižování spotřeby energie a emisí vznikající při jejich těžbě a zpracování a přispívá též k redukcí množství skládkovaného odpadu [1,2].

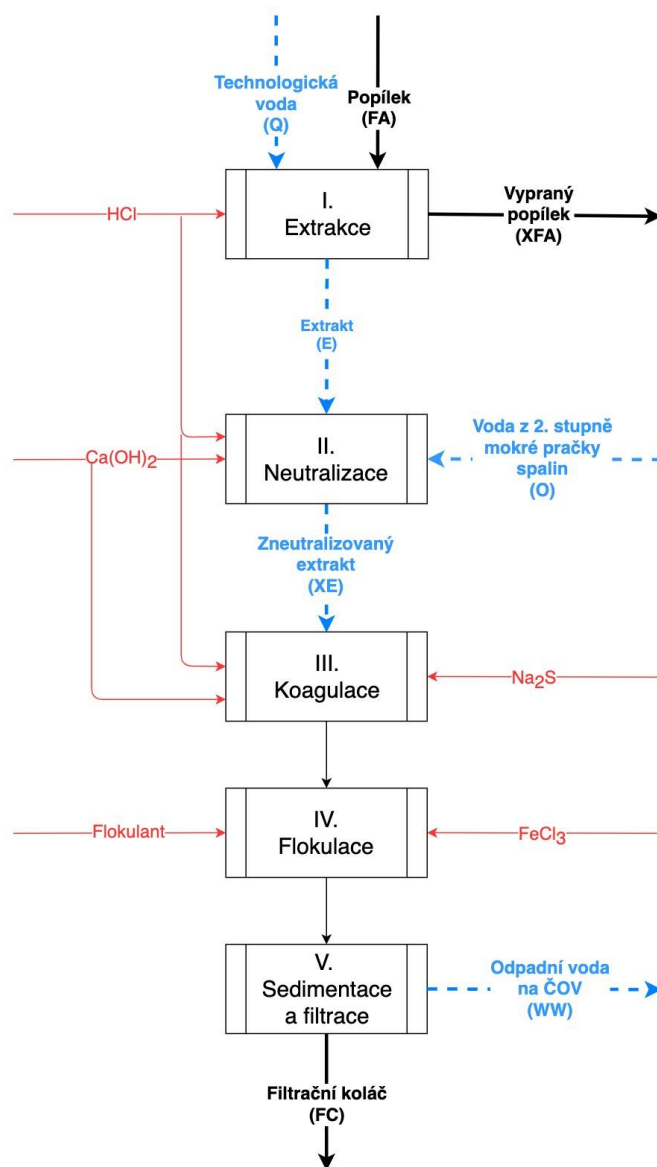
Vzhledem k poklesu snadno dostupných primárních zdrojů a jejich celkově omezenému množství je nutné nalézt sekundární suroviny a nové postupy získávání kovů z nich. Popílek ze ZEVO je jednou z takových surovin, a to díky produkovanému množství (roční produkce popílku v ČR je cca 15–20 tis. tun) a obsahu kovů srovnatelnému s obsahem v chudé rudě (např. pro Zn).

Popílek je obecně tvořen jemnými tuhými částicemi, unášenými spalinami ze spalovací komory. Popílek je zachycován v rámci čištění spalin pomocí elektrostatických odlučovačů nebo rukávových filtrů [3,4]. Popílek obsahuje vysoký podíl rozpustných solí, řadu těžkých kovů, jako jsou Zn, Pb, Cu, Cd apod. a je proto klasifikován jako nebezpečný odpad. Popílek tvoří jenom 10–25% hmotnosti pevných zbytků ze ZEVO, ale představuje značný environmentální problém [5].

Získávání kovů a také solí z popílku je možné pomocí procesu FLUWA [5], který je nainstalován na TERMIZO Liberec. Jedná se o hydrometalurgický proces založený na kyselé extrakci popílku pomocí technologické vody z čištění spalin. Vyextrahovaný popílek je zbaven nebezpečných vlastností a veden jako odpadní proud do škvárového hospodářství. Kyselá voda z extrakce je v několika stupních vyčištěna a dále vypouštěna. Právě kyselá voda z extrakce je zvažována jako potenciálně vhodná surovina pro získávání Zn, případně dalších prvků. Technologie je na TERMIZO instalována od roku 1997 a nebyla nijak modifikována či optimalizována.

Popis technologie

Technologie FLUWA (Obr. 1) se skládá z extrakce popílku (I) a vícestupňového čištění extraktu zahrnujícího jeho neutralizaci (II), koagulaci (III), flokulaci (IV), sedimentaci a filtraci (V).



Obr. 1 Schéma technologie FLUWA

Surový popílek (FA) je extrahován kyselou technologickou vodou z 1. stupně mokré pračky spalin (Q). Minerální matrice zbavená nebezpečných složek (XFA) je vedena do škvárového hospodářství.

V neutralizačním kroku dochází k alkalizaci kyselého extraktu (E). Pro zvýšení hodnoty pH se používá vápenné mléko. Do neutralizační nádrže je veden kapalný proud z 2. stupně mokré pračky (O). Při neutralizaci extraktu vzniká suspence (XE).

V koagulačním kroku dochází ke srážení rozpuštěných kovů pomocí Na_2S .

V dalším kroku se používají flokulanty – FeCl_3 a anionický poliakrylamid.

Poslední krok slouží pro separaci kapalně a pevné fáze. Voda se zvýšenou solností (WW) je vedena na ČOV, filtrační koláč (FC) složený z produktů neutralizace a čištění extraktu je ukládán na skládku nebezpečného odpadu.

Analýza současného stavu

V rámci dosavadního výzkumu byla provedena analýza stavu technologie FLUWA v TERMIZO včetně zpracování hmotnostní bilance a vyhodnocení potenciálu pro získávání Zn, Cu a Pb.

Vzorkování

Pro účely analýzy stávající technologie bylo provedeno stanovení složení a vlastností jednotlivých vstupních a výstupních proudů technologie FLUWA. Byly provedeny 3 vzorkovací kampaně, při kterých

byly odebrány reprezentativní vzorky kapalných a pevných technologických proudů. Pro posouzení účinnosti procesu byla sledována variabilita proudů v čase, a to jak krátkodobě, tak dlouhodobě.

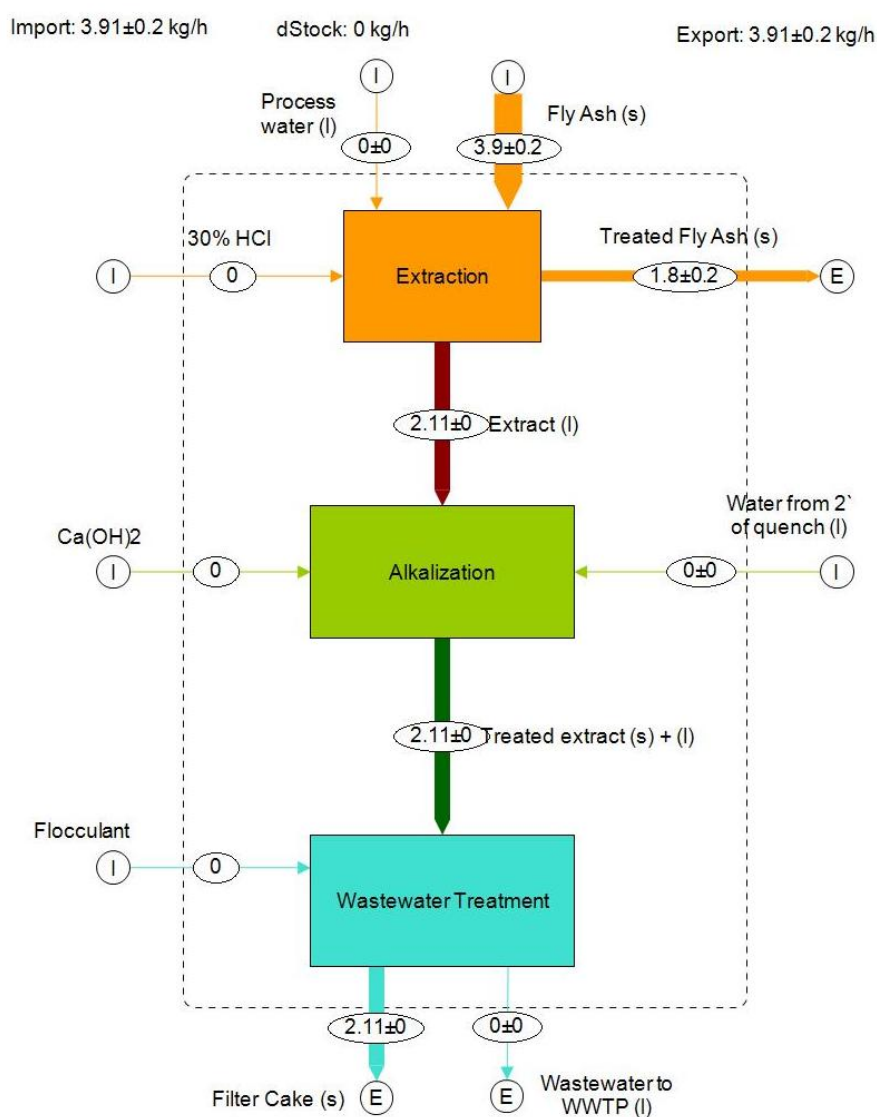
Metodika testování

U pevných vzorků byly sledovány základní vlastnosti (obsah sušiny, ztráta žiháním, obsah popela) a prvkové složení. Obsah prvků byl stanoven pomocí kyselého rozkladu vzorku lučavkou královskou s následnou analýzou kapalného digestátu na ICP-OES. Analýzy byly provedeny ve 3 opakováních. Výsledky stanovení byly statisticky zpracovány a představují hodnoty v 95% intervalu spolehlivosti.

U kapalných vzorků byl sledován obsah aniontů a prvkové složení. Anionty byly stanoveny pomocí elektroforézy nebo ISE. Prvkové složení kapalných vzorků bylo stanoveno metodou ICP-OES.

Hmotnostní bilance technologie

Surový popílek obsahuje 0,761–2,68 g/kg mědi, 3,10–6,45 g/kg olova a 28,5–46,6 g/kg zinku. Produkce popílku v TERMIZO je cca 2 500 tun/rok. Hmotnostní bilance Zn v rámci procesu na základě provedených rozborů je uvedena na Obr. 2.



Zinc 2019

Obr. 2 Hmotnostní bilance technologie pro Zn

Získávání kovů z popílku je možné různými způsoby. V praxi se nejčastěji uplatňují dva: elektrochemický způsob [5] nebo získávání kovů v podobě filtračního koláče [6]. Surovinou pro získávání kovů z popílku slouží extrakt, proto extrakce je klíčovým krokem celé technologie. Stávající účinnost

extrakčního procesu je velmi proměnlivá, a to v rozmezí 22–59 % pro Cu, 44–79 % pro Pb a 44–72 % pro Zn. Při této účinnosti procesu lze ročně vyextrahovat 0,5–1,5 t mědi, 11–20 t olova a 51–83 t zinku. Nicméně, při nastavení vhodných procesních podmínek lze vyextrahovat až 90 % zinku a olova a skoro 80 % mědi obsažené v surovém popílku [7], což znamená možnost získávání dalších 0,5–1,5 t mědi, 2–12 t olova a 21–53 t zinku.

Možnosti optimalizace technologie

Na účinnost extrakčního procesu má vliv řada faktorů [8-10] např. složení vstupních proudů (popílku a procesní vody), chemická speciace prvků, pH, redox potenciál, poměr kapalné a pevné fáze, teplota atd. Byly prozkoumány různé možnosti optimalizace extrakce.

Technologická optimalizace mokré pračky spalin

Dle analýz byla zjištěna koncentrace síranů v prvním stupni pračky (Q). Příčinou bylo částečné použití vody z druhého stupně pračky (odsíření, O) na proplachy. Tento fakt zásadním způsobem ovlivnil složení extrakčního činidla, a tím i účinnost extrakce a složení všech proudů technologie FLUWA. Byla provedena optimalizace a technologickou úpravou byl oddělen první a druhý stupeň pračky. Relativní zastoupení aniontů a složení kapalných proudů před a po optimalizaci je uvedeno v Tab. 1 a Tab. 2, ze kterých je zřejmý značný pokles obsahu síranů v technologické vodě používané pro extrakci.

Tab. 1 Poměr Cl/SO_4^{2-} v kapalinách z mokré pračky spalin před a po optimalizaci

	Před	Po
Q	1.21–5.22	8.52–49.5
O	0.43–2.01	$3,3 \cdot 10^{-4}$ – $1,1 \cdot 10^{-3}$

Tab. 2 Složení kapalin z mokré pračky spalin před a po optimalizaci

	Chloridy [mg/l]		Síraný [mg/l]	
	Před	Po	Před	Po
Q	59 300 – 111 000	31 100 – 79 600	5 950 – 53 200	852 – 3 280
O	6 900 – 39 100	0 – 58 200	9 600 – 29 100	18 900 – 61 700

Změna složení extrakčního činidla vedla dle očekávání ke značnému zvýšení účinnosti extrakce. K největšímu nárůstu došlo v případě Pb (přítomnost síranů v systému vede ke vzniku nerozpustného $PbSO_4$ a je proto pro tento prvek kritická).

Stabilizace technologických parametrů

Byly dlouhodobě sledovány klíčové parametry jednotlivých stupňů technologie FLUWA. Byly statisticky zpracovány data z cca 3000 měření každého ukazatele. Výsledky pro extrakční stupeň jsou představeny v Tab. 3.

Tab. 3 Technologické parametry extrakce

Parametr	Průměr	Modus	Min	Max	Sm. odchylka	95% interval spolehlivosti	
						Od	Do
Objemový tok Q [l/h]	1340	1360	775	1890	216	913	1780
Vodivost Q [mS/cm]	449	449	379	772	78,7	292	606
Hmotnostní tok FA [kg/h]	254	211	101	899	87,0	80,0	429
Poměr L/S [-]	5,8	Multi*	1,4	15	2,0	1,9	9,7
pH E [-]	3,03	1,45	0,503	6,12	1,04	0,952	5,10
Vodivost E [mS/cm]	150	Multi*	86,2	207	41,8	66,4	234

Pozn.: * Několik hodnot mají stejnou frekvenci výskytu

Z výsledků je patrná vysoká variabilita procesních parametrů extrakčního stupně. Poměr L/S se pohybuje v rozmezí od 1,9 do 9,7 a výsledná hodnota pH extraktu se mění od 0,95 do 5,1.

S klesajícím pH (tj. s rostoucím obsahem chlorovodíku v technologické vodě) roste účinnost extrakce. Příliš nízké pH ovšem vede k narušení silikátové matrice a může způsobit technologické obtíže spojené s filtrací vyextrahovaného popílku. Optimální hodnota pH pro extrakci byla zjištěna v rozmezí 3 až 4,5.

Dalšími možnostmi optimalizace extrakce jsou úprava redox potenciálu pro zabránění cementaci a přidavek komplexačních činidel pro zvýšení rozpustnosti kovů.

Výhledy

Extrakce popílku v reálných podmínkách představuje komplexní proces, který je ovlivněn mnoha faktory. Míra vlivu jednotlivých faktorů na účinnost extrakce konkrétního prvku se liší.

Na účinnost extrakce Zn má vliv především redox potenciál, hodnota pH a chemická speciace (zejména podíl Zn vázaného na silikátovou matrici). Účinnost extrakce Pb je především ovlivněna přítomností síranů v systému, a to z důvodu vzniku nerozpustného síranu olovnatého. Na účinnost extrakce Cu má vliv hodnota pH, redox potenciál a přítomnost méně ušlechtilých kovů (např. Fe) v systému, kde mohou vést k cementaci mědi.

V dalším kroku bude provedena faktorová analýza s cílem určit vliv procesních podmínek a míru citlivosti extrakčního procesu na jejich změnu. Na základě faktorové analýzy budou navrženy optimální provozní podmínky kyselé extrakce kovů.

Závěr

Popílek z energetického využití odpadů (ZEVO) představuje sekundární zdroj pro recyklaci kovů. Získávání kovů z popílku je možné pomocí technologie FLUWA, která je nainstalována na TERMIZO Liberec. Jedná se o hydrometalurgický proces založený na kyselé extrakci popílku pomocí technologické vody z čištění spalin. Právě kyselá voda z extrakce je zvažována jako potenciálně vhodná surovina pro získávání Zn, případně dalších prvků.

V rámci dosavadního výzkumu byla provedena analýza stavu technologie FLUWA v TERMIZO. Stávající účinnost extrakčního procesu je velmi proměnlivá, a to v rozmezí 22–59 % pro Cu, 44–79 % pro Pb a 44–72 % pro Zn. Při této účinnosti procesu lze ročně vyextrahovat 0,5–1,5 t mědi, 11–20 t olova a 51–83 t zinku. Nicméně, při nastavení vhodných procesních podmínek lze vyextrahovat až 90 % zinku a olova a skoro 80 % mědi obsažené v surovém popílku, což znamená možnost získávání dalších 0,5–1,5 t mědi, 2–12 t olova a 21–53 t zinku.

Byly prozkoumány různé možnosti optimalizace extrakce. Technologická optimalizace mokré pračky spalin vedla ke změně složení extrakčního činidla a tím ke zvýšení účinnosti extrakce zájmových prvků. Dlouhodobé sledování procesních parametrů ukázalo, že klíčové parametry extrakčního stupně jsou vysoce variabilní a vyžadují stabilizaci. Optimální hodnota pH pro extrakci byla zjištěna v rozmezí 3 až 4,5. Dalšími možnostmi optimalizace extrakce jsou úprava redox potenciálu a přidavek komplexačních činidel.

Extrakce popílku v reálných podmínkách představuje komplexní proces, který je ovlivněn mnoha faktory. Míra vlivu jednotlivých faktorů na účinnost extrakce konkrétního prvku se liší. V dalším kroku bude provedena faktorová analýza s cílem určit vliv procesních podmínek a míru citlivosti extrakčního procesu na jejich změnu. Na základě faktorové analýzy budou navrženy optimální provozní podmínky kyselé extrakce kovů.

Poděkování

Příspěvek vznikl v rámci výzkumného grantu TH03030388 a z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum MŠMT 21-22-SVV/2019-2020.

Literatura

1. BRUNNER, P. H. a RECHBERGER, H. *Practical Handbook of Material Flow Analysis*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004. 320 s. ISBN 1-5667-0604-1.
2. Zinc Recycling. Closing the Loop. [online]. International Zinc Association, 11.1.2020 [cit. Dostupné z: <https://www.zinc.org/wp-content/uploads/sites/24/2015/04/Closing_the_Loop_July2015_Final.pdf>].
3. HULGAARD, T. a VEHLLOW, J. Incineration: Process and Technology. In CHRISTENSEN, T.H. *Solid Waste Technology & Management*. Chichester, United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd., 2011, s. 363-392.
4. VEHLLOW, J. a DALAGER, S. Incineration: Flue Gas Cleaning and Emissions. In CHRISTENSEN, T.H. *Solid Waste Technology & Management*. Chichester, United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd., 2011, sv. 2, s. 393-421.
5. QUINA, M. J. et al. Technologies for the management of MSW incineration ashes from gas cleaning: New perspectives on recovery of secondary raw materials and circular economy. *Science of The Total Environment*, 2018, sv. 635, s. 526-542. ISSN 0048-9697.
6. RASMUSSEN, E. Halosep Fly Ash Treatment at Waste to Energy Plants. [online]. Stena AG, 10.2.2020 [cit. Dostupné z: <<https://www.energiforetagen.se/globalassets/energiforetagen/det-erbjuder-vi/sakomraden/askdagen/erik-rasmussen-stena.pdf>>].
7. Thesis WEIBEL, G. Optimized Metal Recovery from Fly Ash from Municipal Solid Waste Incineration. Faculty of Science. Bern: The university of Bern, 09.06.2017.
8. WEIBEL, G. et al. Chemical associations and mobilization of heavy metals in fly ash from municipal solid waste incineration. *Waste Management*, 2017, sv. 62, s. 147-159. ISSN 0956-053X.
9. XUE, J. et al. Removal of heavy metals from municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash by traditional and microwave acid extraction. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, sv. 85, č. 9, s. 1268-1277. ISSN 0268-2575.
10. WEIBEL, G. et al. Extraction of heavy metals from MSWI fly ash using hydrochloric acid and sodium chloride solution. *Waste Management*, 2018, sv. 76, s. 457-471. ISSN 0956-053X.

Ways of Optimization of the Acid Extraction of Metals from MSWI Fly Ash

**Ing. Mgr. Ekaterina Korotenko^{a,b}, Ing. Michal Šyc, Ph.D.^a, Ing. Josef Jadrný^c,
Ing. Pavel Mašín, Ph.D.^d, Ing. Pavel Krystyník, Ph.D.^a, doc. Dr. Ing. Petr Klusoň^a**

^aDepartment of Environmental Engineering, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Rozvojova 2/135, 165 02 Prague 6 – Suchbátka;
e-mail: korotenko@icpf.cas.cz

^bDepartment of Environmental Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6 – Dejvice

^cTERMIZO a.s., Dr. M. Horákové 571/56, 460 07 Liberec

^dDekonta a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy

Summary

MSWI fly ash is considered secondary source for metals recovery. Recovery of metals is possible using FLUWA technology, which is installed on the TERMIZO Liberec. FLUWA is a hydrometallurgical process based on the acid extraction of fly ash using technology water from the flue gas treatment system. The paper is focused on the optimization of metals acid extraction. Different options of this optimization were tested in production. Technological optimization of the wet scrubber led to a change in the composition of the extraction agent and thus to an increase in the extraction efficiency of the required elements. The optimum pH for extraction was found in the range of 3 to 4.5. Other possibilities of increasing the extraction efficiency are the adjustment of the redox potential and the addition of complexing agents. Optimization of the extraction step will lead to a higher utilization of the potential of fly ash from MSWI as an anthropogenic source for metals recovery.

Key words: MSWI fly ash, waste incineration residues, acid extraction optimization, metals recycling