Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Sorpce kadmia, mědi a niklu z vodných roztoků pomocí ocelářské strusky – využití v cirkulární ekonomice

Sorption of Cadmium, Copper and Nickel from Aqueous Solutions Using Steel Slag – Use in the Circular Economy

Bruno Kostura[1], Šárka Langová[2], Vlastimil Matějka[2], Michal Ritz[2], Jozef Vlček[1]

[1] MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, Ostrava – Vítkovice, 703 00, Česká republika, EU, korespondenční email: bruno.kostura@mmvyzkum.cz

[2] VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Katedra chemie a fyzikálně-chemických procesů, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba

Abstrakt

Byla studována možnost využití oceláreneské strusky (SFS) k odstranění iontů kadmia, mědi a niklu z vodných roztoků. Struska, tvořená převážně oxidy vápníku, železa a křemíku, vykázala vysokou sorpční kapacitu přes 100 mg.g^{-1}. Adsorpční chování odpovídalo Langmuirově izotermě a kinetice pseudo-druhého řádu. U Cd(II) byl pozorován mechanismus výměny iontů Cd–Ca, zatímco u Ni(II) a Cu(II) šlo převážně o povrchovou sorpci a precipitaci. Desorpční pokusy potvrdily možnost selektivního získání Ni a Cu pomocí hydroxidu amonného. Výsledky ukazují, že ocelářská struska může sloužit jako levný a účinný sorbent pro předčištění odpadních vod a současně přispět k principům cirkulární ekonomiky.

***Klíčová slova**: oceláreneská struska; těžké kovy; adsorpce; kadmium; měď; nikl; cirkulární ekonomika*

Abstract

The removal of cadmium, copper, and nickel ions from aqueous solutions using steelmaking furnace slag (SFS) was investigated. The slag, composed mainly of calcium, iron, and silicon oxides, exhibited a high sorption capacity exceeding 100 mg/g. The adsorption behaviour followed the Langmuir isotherm and pseudo-second-order kinetics. For Cd(II), an ion-exchange mechanism with Ca(II) released from the slag was observed, while Ni(II) and Cu(II) were predominantly bound by surface adsorption and precipitation. Desorption tests confirmed the selective recovery of Ni and Cu using ammonium hydroxide. The study demonstrates that steelmaking slag can serve as a low-cost and efficient sorbent for the pre-treatment of industrial wastewater, contributing to the principles of the circular economy through the reuse of metallurgical by-products.

***Key words:** steelmaking slag; heavy metals; adsorption; cadmium; copper; nickel; circular economy*

1. Úvod

Princip oběhového hospodářství spočívá v opětovném využívání surovin a minimalizaci odpadů. V hutním průmyslu vzniká při výrobě oceli značné množství strusky, která se pro svoji objemovou nestabilitu nehodí pro stavební účely. Proto je obvykle skládkována, což zvyšuje environmentální zátěž. Současně čelí průmysl problémům se znečištěním odpadních vod těžkými kovy. Odpadní vody z galvanických a metalurgických procesů často obsahují toxické kovy jako kadmium, měď či nikl, které jsou nebezpečné již v nízkých koncentracích [1, 2]. Tradiční metody, jako srážení, flotace nebo iontová výměna, bývají nákladné a produkují velké množství odpadu [3].

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Sekundární produkty hutního průmyslu – zejména ocelárenské a vysokopecní strusky – tak představují atraktivní nízkonákladovou alternativu díky obsahu vápenatých a železitých složek schopných vázat těžké kovy [4–6]. Využití těchto materiálů je v souladu s konceptem cirkulární ekonomiky, kdy se vedlejší produkty výroby přetvářejí na suroviny pro nové technologické procesy [7]. Cílem této práce bylo experimentálně ověřit možnosti využití jemně mleté ocelárenské strusky k sorpci Cd(II), Ni(II) a Cu(II) z vodných roztoků a následně posoudit, zda je možné získané sorpční produkty dále využít v rámci oběhového hospodářství.

2. Materiály a metody

Výchozí zásobní roztoky Cd(II), Ni(II) a Cu(II) (1000 mg dm^{-3}) byly připraveny rozpuštěním $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ v deionizované vodě. Ředěním zásobních roztoků bylo připraveno 50 cm^{-3} roztoků Cd(II), Ni(II) a Cu(II) o různých koncentracích (10–1000 mg.dm^{-3}). Ocelárenská struska (SFS) byla rozemleta pomocí kulového mlýna RETSCH a proseta na frakci pod 0,1 mm. 0,1–1 g této jemně mleté strusky bylo umístěno do plastových lahví, doplněno 50 cm^3 roztoků Cd(II), Ni(II) nebo Cu(II) a mícháno po dobu 0,5–24 hodin při pokojové teplotě. Obsahy sledovaných prvků ve strusce a ve výluzích byly stanoveny metodou AAS (Varian AA280FS) a vlnově disperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií XRF (ARL PERFORM´X 4200, Thermo Fisher, USA), funkční skupiny pak metodou FTIR. Měření specifického povrchu bylo provedeno pomocí fyzisorpce dusíku (Sorptomatic 1990, Thermo Finnigan).

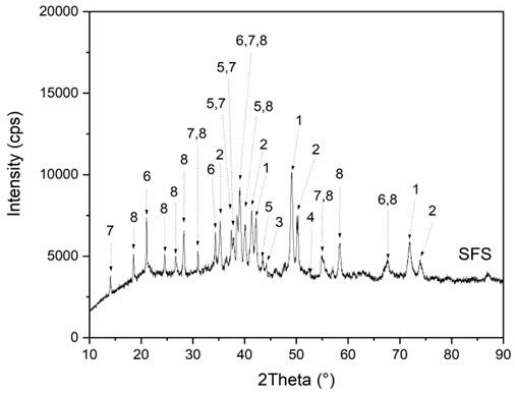
3. Výsledky a diskuze

Chemická a fázová analýza (**tab. 1**, **obr. 1**) prokázala, že dominantními složkami ocelárenské strusky jsou CaO, FeO_x a SiO_2, což odpovídá typickému složení strusek z kyslíkových pecí.

Tab. 1 Chemické složení strusky stanovené pomocí AAS a XRF (hm. %)
Tab. 1 Slag chemical composition determined by AAS and XRF methods (wt. %)

Ca	Mg	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Cr	Pb	Cd
21,8	4,1	28,3	4,4	1,4	6,7	0,10	0,28	0,028	0,0014

Tyto složky podmiňují alkalickou reakci systému (počáteční pH ≈ 11,8), která významně ovlivňuje chování iontů kovů v roztoku. Přítomnost CaO vede ke vzniku OH^- iontů a následné precipitaci kovů ve formě hydroxidů a uhličitanů.



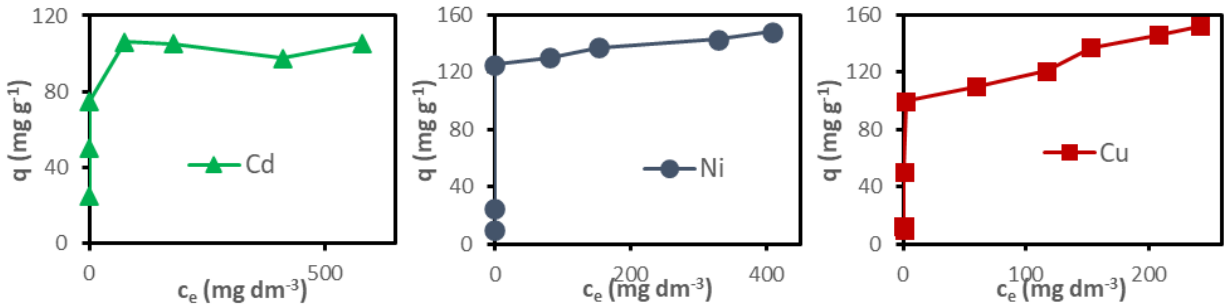
1 - FeO (89-0686) Wustite,
2 - Fe_3O_4 (75-0449) Magnetite,
3 - CaO (78-0649) Lime,
4 - MgO (85-5625) Periclase,
5 - $Ca_2(SiO_4)$ (83-0464) Larnite,
6 - $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (48-1882) Mayenite,
7 - Ca_2FeAlO_5 (72-7995) Brownmillerite,
8 - $Ca(Fe_{0.77}Mg_{0.22})(SiO_4)$ (87-2073) Kirschsteinite

Obr. 1 RTG záznam původní ocelárenské strusky
Fig. 1 RTG curve of original steelmaking slag

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Specifický povrch strusky byl stanoven na 6 $m^2.g^{-1}$, objem mezopórů činil 0,074 $cm^3.g^{-1}$ a objem mikropórů byl 0,003 $cm^3.g^{-1}$. Z naměřených hodnot vyplývá, že se jedná o nízko porézní materiál. Přestože má struska nízkou pórovitost, vykázala vysokou sorpční schopnost, což dokládají výsledky sorpčních testů.

Pro stanovení sorpčních mechanizmů bylo 0,1, 0,2, 0,5 a 1 g strusky smícháno s roztoky iontů kovů Cd(II), Ni(II) a Cu(II) o různých koncentracích. Výsledky sorpce studovaných iontů struskou lze vidět na **obr. 2**. Sorpční kapacita dosáhla pro Cd(II) hodnoty 102 mg/g, pro Ni(II) to činilo 147 $mg.g^{-1}$ a obdobně vysoké hodnoty bylo dosaženo také pro Cu(II).



Obr. 2 Adsorpce Cd(II), Ni(II) a Cu(II) na strusce po 24 hodinách

Fig. 2 Adsorption of Cd(II), Ni(II), and Cu(II) on slag after 24 hours

Nejrychlejší pokles koncentrace iontů kovů ve sledovaných roztocích byl zaznamenán během prvních 30 min, což odpovídá okamžitému obsazení aktivních míst na povrchu strusky. Po 2 hodinách proces přešel do pomalejší fáze řízené difuzí, kdy ionty kovů pronikaly do vnitřní struktury zrn. Tento dvoufázový průběh je typický pro sorpci na nerovnoměrně porézních oxidických materiálech [8, 9].

Na naměřená adsorpční data byly následně aplikovány modely Freundlichovy, Langmuirovy a Dubinin-Radushkevichovy adsorpčních izoterem. Kinetika sorpčního procesu byla vyhodnocována pomocí kinetických modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu. Ukázalo se, že data byla v dobré shodě s Langmuirovou adsorpční izotermou **rov. (1)**, zatímco Freundlichova i Dubinin–Radushkevičova izoterma dostatečně nevystihovaly chování studovaných systémů.

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{c_e}{q_m} \tag{1}$$

kde: c_e je rovnovážná koncentrace iontu ($mg.dm^{-3}$)
q_e – sorpční kapacita v rovnovážném stavu ($mg \cdot g^{-1}$)
K_L – Langmuirova konstanta (Pa^{-1})
q_m – maximální sorpční kapacita ($mg \cdot g^{-1}$)

Langmuirova izoterma indikuje vznik monovrstevné pokrývky aktivních center. V porovnání s literárními daty pro podobné materiály (např. vysokopecní strusky ~ 40–70 $mg.g^{-1}$ [4, 6]) dosahuje použitá ocelárenská struska výrazně vyšších hodnot sorpční kapacity (přes 100–150 $mg.g^{-1}$), což lze přičíst jejímu specifickému mineralogickému složení a přítomnosti reaktivního volného CaO.

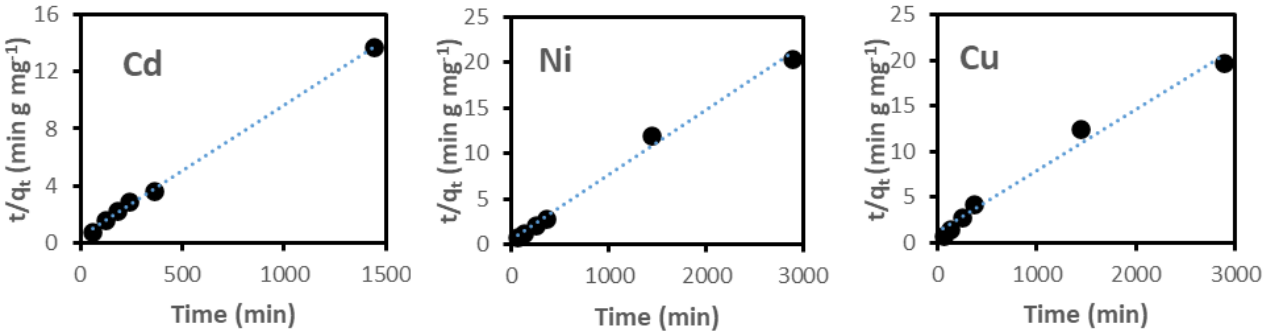
Z kinetických modelů vyhovoval pro všechna naměřená data nejlépe model kinetiky pseudo-druhého řádu **rov. (2)** s korelačním koeficientem $R^2 > 0{,}99$, jak ukazuje **obr. 3**.

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{2}$$

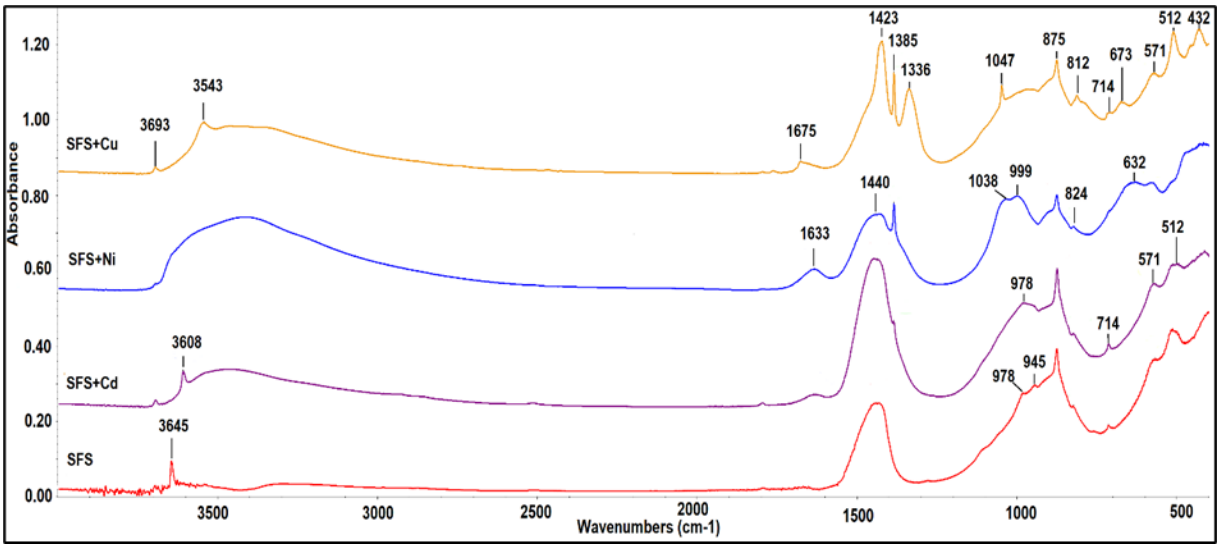
kde: q_t je sorpční kapacita v rovnovážném stavu (mg·g^{-1})
t – čas (min)
k_2 – rychlostní konstanta kinetického modelu pseudodruhého řádu, charakterizující rychlost adsorpčního procesu (g.mg^{-1}·min^{-1})

Kinetický model pseudo-druhého řádu je považován za difuzně řízený model, který indikuje chemisorpční mechanismus a je často používán k popisu adsorpce těžkých kovů na různých adsorbentech [8, 9]. Jeho platnost pro naměřená data potvrzuje, že dochází k chemické interakci mezi ionty kovů a funkčními skupinami povrchu strusky (–OH, –O–Fe, –O–Ca).



Obr. 3 Aplikace kinetického modelu pseudo-druhého řádu na sorpční data iontů Cd(II), Ni(II) and Cu(II)
Fig. 3 Application of a pseudo-second-order kinetic model to sorption data for Cd(II), Ni(II), and Cu(II) ions

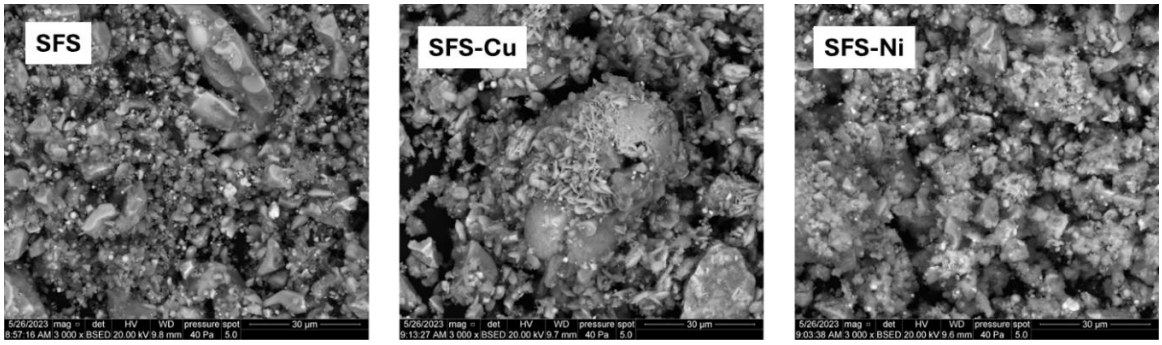
FTIR (**Obr. 4**) a SEM analýzy poskytly detailní pohled na mechanismus vazby kovů. Po adsorpci Cd byl ve spektrech pozorován úbytek pásů odpovídajících Ca–O vazbám a současně vznik nových pásů v oblasti ~670 cm^{-1}, typických pro Cd–O vibrace, což potvrzuje mechanismus výměny $Cd^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$.



Obr. 4 FTIR spektra strusky před a po sorpci Cd(II), Ni(II) and Cu(II)
Fig. 4 FTIR spectra of slag before and after sorption of Cd(II), Ni(II), and Cu(II)

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Naproti tomu u Ni a Cu byla detekována tvorba karbonátových a hydroxidových fází na povrchu částic, přičemž SEM záznamy prokázaly růst drobných krystalů těchto sloučenin, jak ukazuje **obr. 5**. Tato kombinace adsorpce a precipitace je typická pro silně alkalické prostředí [10].



Obr. 5 Srovnání SEM záznamů povrchů původní strusky (SFS) a strusky po sorpci Cu (SFS-Cu) a Ni (SFS-Ni)

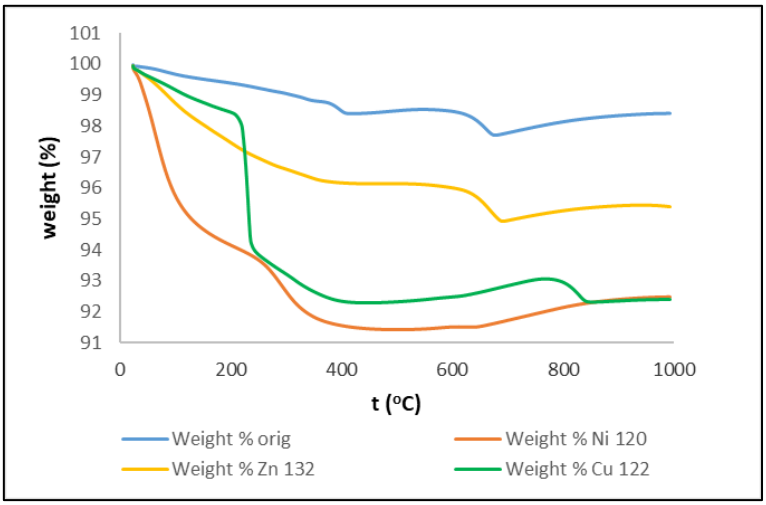
Fig. 5 Comparison of SEM images of original slag surfaces (SFS) and slag surfaces after Cu (SFS-Cu) and Ni (SFS-Ni) sorption

Sorpční produkty SFS-Cd, SFS-Cu a SFS-Ni byly podrobeny tepelnému zpracování. Získané termogravimetrické křivky (**obr. 6**) ukázaly vícefázový průběh rozkladu sorpčních produktů. Od 250 °C dochází k rozkladu dusičnanů podle **rov. (3-5)**, nad 600 °C pak k dekarbonataci, což je doprovázeno ztrátou hmotnosti.

$$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2 \quad (3)$$

$$2Ni(NO_3)_2 \rightarrow 2NiO + 4NO_2 + O_2 \quad (4)$$

$$2Cd(NO_3)_2 \rightarrow 2CdO + 4NO_2 + O_2 \quad (5)$$



Obr. 6 TG záznamy strusky před a po sorpci Cd(II), Ni(II) and Cu(II)

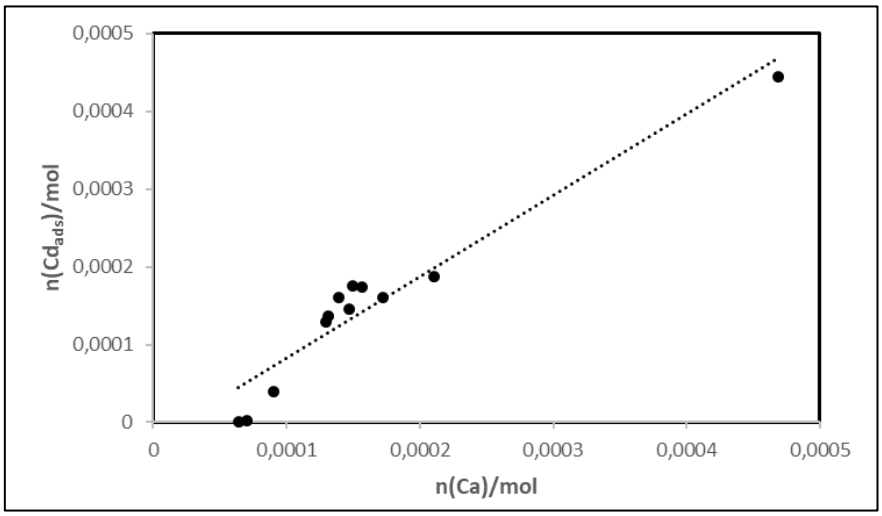
Fig. 6 Thermogravimetric (TG) curves of slag before and after sorption of Cd(II), Ni(II), and Cu(II)

V oblasti > 700 °C byl pozorován nárůst hmotnosti související s oxidací magnetitu na hematit. Tyto změny naznačují, že kovové ionty byly stabilně začleněny do oxidických matric. Významný rozdíl mezi TG profily Cd a Ni/Cu sorpčních produktů naznačuje odlišnou stabilitu vzniklých fází, což má praktický význam pro potenciální následné tepelné zpracování.

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Pyrometalurgická cesta vede k tvorbě vápenato-křemičitých oxidických systémů obsahujících oxidy kadmia, mědi a niklu. Výsledné oxidické směsi po sorpci Ni a Cu vykazují složení vhodné pro výrobu keramických pigmentů nebo kompozitů s antibakteriálními a fotokatalytickými vlastnostmi. Takové materiály mohou najít uplatnění např. při povrchových úpravách či výrobě funkční keramiky.

V případě Cd(II) je pravděpodobně hlavním retenčním mechanizmem iontová výměna Cd(II)-Ca(II), jak naznačily předešlé výsledky. Tento závěr byl potvrzen srovnáním množství kadmia odstraněného z roztoku a vápníku vylouženého ze strusky, jak je zřejmé z **obr. 7**.



Obr. 7 Závislost mezi množstvím Cd odstraněného z roztoku a Ca vyluhovaným ze strusky

Fig. 7 The relationship between the amount of Cd removed from the solution and Ca leached from the slag

Desorpční testy potvrdily rozdílné chování jednotlivých kovů. Ni^{2+} a Cu^{2+} byly úspěšně desorbovány roztokem NH_4OH (90–97 %), zatímco Cd zůstal pevně vázán, což odpovídá vyšší afinitě Cd k Ca-bohatým složkám. Tato selektivita otevírá cestu k cílenému získávání kovů a recyklaci použitého sorbentu.

Celkově lze konstatovat, že sorpční vlastnosti ocelárenské strusky jsou srovnatelné či lepší než u mnoha komerčních adsorbentů, přičemž ekonomická i environmentální výhodnost jejího využití je jednoznačná.

4. Závěry

Ocelárenská struska se ukázala jako perspektivní sekundární surovina pro účinné odstranění Cd^{2+}, Ni^{2+} a Cu^{2+} z vodných roztoků. Mechanismy sorpce zahrnují iontovou výměnu (Cd–Ca), povrchovou precipitaci (Ni, Cu) a chemisorpci. Výsledky potvrzují, že i materiál s nízkou pórovitostí může dosahovat vysoké sorpční kapacity díky své chemické reaktivitě.

Z praktického hlediska je důležitá možnost regenerace sorbentu a selektivního získání kovů, což přispívá ke zvyšování efektivity procesů čištění odpadních vod. Významným přínosem je také možnost dalšího využití vzniklých oxidických směsí v keramickém či stavebním průmyslu, čímž se uzavírá materiálový cyklus.

V rámci dalšího výzkumu je vhodné se zaměřit na dlouhodobou stabilitu sorbentů, testování v reálných průmyslových odpadních vodách a možnosti povrchové aktivace pro zvýšení kapacity.

Hutnické listy č. 2/2025, roč. LXXVIII
ISSN Online: 3029-8350

Tyto výsledky dokládají, že ocelářská struska může být klíčovým prvkem cirkulární ekonomiky v hutním sektoru – materiálem, který se z odpadu stává zdrojem, čímž přispívá k udržitelnému a environmentálně odpovědnému rozvoji průmyslu a ke snížení environmentální zátěže hutní výroby [11].

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce byla podpořena projektem č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_049/0008426. Práci dále podpořil Evropský fond pro spravedlivou transformaci v rámci Operačního programu Spravedlivá transformace pod záštitou Ministerstva životního prostředí České republiky, projekt CirkArena, CZ.10.03.01/00/22_003/0000045.

LITERATURA

[1] Barakat, M.A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian J. Chem. 4 (2011), 361–377.
[2] Qi, F. et al.: Effects of acidic and neutral biochars on properties and cadmium retention of soils. Chemosphere 180 (2017), 564–573.
[3] Aziz, H.A. et al.: Heavy metals removal from water in Malaysia: post treatment by limestone. Bioresource Technol. 99 (2008), 1578–1583.
[4] Nehrenheim, E., Gustafsson, J.P.: Kinetic sorption modelling of Cu, Ni, Zn, Pb and Cr ions to bark and blast furnace slag. Bioresource Technol. 99 (2008), 1571–1577.
[5] Czech, B. et al.: Impact of thermal treatment of calcium silicate-rich slag on Cd removal. J. Cleaner Prod. 200 (2018), 369–379.
[6] Xue, Y. et al.: Single and coadsorption of Cu, Cd, Pb and Zn onto basic oxygen furnace slag. Desalination Water Treat. 179 (2020), 242–251.
[7] Park, J.H. et al.: Adsorption of Cd, Cu and Zn from aqueous solutions onto ferronickel slag. Water Sci. Technol. 73 (2016), 993–999.
[8] Ho, Y.S., McKay, G. et al.: Study of the sorption of divalent metal ions onto peat. Adsorption Sci. Technol. 18 (2000), 639–650.
[9] Huang, J. et al.: The sorption of Cd(II) and U(VI) on sepiolite. J. Mol. Liquids 209 (2015), 706–712.
[10] Wang, S. et al.: Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags. Constr. Build. Mater. 60 (2014), 42–47.
[11] Vardhan, K.H. et al.: Heavy metal pollution, toxicity and remedial measures. J. Mol. Liquids 290 (2019), 111197.

INFORMATIVNÍ ČLÁNEK

Danieli dodá pokročilé jeřáby pro šrotiště společnosti voestalpine v Donawitz

19. listopad 2025

Společnost Danieli získala zakázku na dodávku pěti automatických jeřábů pro šrotiště rakouském podniku voestalpine Stahl Donawitz GmbH. Součástí projektu je také systém řízení šrotiště *Danieli Q3-DYMS*, který zajistí bezpečnější, efektivnější a plně integrovanou manipulaci se šrotem.

Zakázka navazuje na předchozí dodávky dvou elektrických obloukových pecí a poloautomatických jeřábů pro jejich zásobování a je součástí strategie voestalpine zaměřené na udržitelnou výrobu a rozvoj produkce tzv. *zelené oceli*.

Nové jeřáby budou vybaveny moderními automatizačními technologiemi, včetně přesného určování polohy, inteligentních kamerových systémů (Danieli Eye-On), elektrických protikyvných a rekuperačních pohonů, třídění šrotu a objemové detekce pro inventarizaci skládky.

Řešení umožní plně autonomní provoz jeřábů s využitím elektromagnetů i elektrohydraulických drapáků a přispěje ke zvýšení bezpečnosti, snížení energetické náročnosti a zefektivnění výroby oceli v závodě Donawitz.

Celý článek na webu Danieli