

Extrakce Ti a Ga z vedlejších energetických produktů sdruženou chloridační-cementářskou metodou

Extraction of Ti and Ga from Coal Combustion by-products by combined chlorination-cement method / Ti- und Ga-Gewinnung aus energetischen Nebenprodukten durch ein gekoppeltes Chlorierungs-Zementierungs-Verfahren

ING. TOMÁŠ FRÝDL, ING. HONG NGUYEN VU, PH.D.

Vysoká škola chemicko-technologická, Praha

Přijato: 31. 8. 2022, recenzováno: 7. a 30. 11. 2022

ABSTRAKT

Celosvětově je spalováním uhlí každý rok vyprodukováno přibližně 1 200 Mt vedlejších energetických produktů (VEP). V současnosti jsou považovány za odpadní materiály a jsou často deponovány, což vede k mnoha ekologickým problémům. Vedle dominantní alumo-silikátové matrice obsahují relativně vysoká množství kovů vzácných zemin (REE) a ostatních zájmových kovů, proto je o nich stále častěji uvažováno jako o materiálu použitelném ve stavebnictví a jako o zdroji zájmových kovů. Potenciální spojení obou směrů zpracování VEP-ů přináší prakticky bezodpadová sdružená pražná metoda spočívající v tepelném zpracování směsi VEP, CaCO_3 a CaCl_2 . Touto metodou jsou v jednom kroku získávány zájmové prvky ve formě příslušných chloridů a ze zbytkového materiálu je získáván cementářský produkt. V tomto článku jsou popsány závislosti nejdůležitějších pražných parametrů na stupeň vytěkání Ti a Ga ve formě chloridů. Optimalizací pražných podmínek bylo dosaženo stupně vytěkání Ti téměř 56 % a Ga kolem 100 %.

Globally, around 1 200 Mt of coal combustion by-products (CCBs) are produced by burning coal each year. They are currently considered as waste materials and are often landfilled, leading to many environmental problems. In addition to the dominant alumo-silicate matrix, they contain relatively high amounts of rare earth elements (REE) and other valuable metals, which is why they are increasingly thought of as a material for use in construction industry and as a source of valuable metals. A potentially waste-free combined roasting method, consisting of heat treatment of a mixture of CCBs, CaCO_3 and CaCl_2 , provides a potential link between the two directions of CCBs processing. In one step, this method produces valuable elements in the form of the respective chlorides, and a cement product is obtained from the residual material. In this article, the dependence of the most important roasting parameters on the degree of extraction of Ti and Ga in the form of chlorides is described. Optimising the roasting conditions has achieved the degree of extraction of Ti nearly 56 % and Ga around 100 %.

Weltweit fallen jährlich ca. 1.200 Mio. t energetische Nebenprodukte (EBP) aus der Kohleverbrennung an. Derzeit werden sie als Abfall betrachtet und häufig deponiert, was zu zahlreichen Umweltproblemen führt. Neben der vorherrschenden Aluminium-Silikat-Matrix enthalten sie relativ hohe Mengen an seltenen Erdmetallen (REE) und anderen interessanten Metallen und werden daher zunehmend als Baumaterial und als Quelle der Metalle vom Interesse in Betracht gezogen. Ein mögliches Bindeglied zwischen den beiden Richtungen der Verarbeitung von EBP ist das praktisch abfallfreie kombinierte Röstverfahren, das in der thermischen Behandlung einer Mischung aus EBP, CaCO_3 und CaCl_2 besteht. Bei diesem Verfahren werden die Elemente vom Interesse in einem Schritt in Form der jeweiligen Chloride extrahiert und aus dem Restmaterial wird das Zementprodukt gewonnen. In dieser Arbeit werden die Abhängigkeiten der wichtigsten Röstparameter vom Grad der Ti- und Ga-Extraktion in Form von Chloriden beschrieben. Durch Optimierung der Röstbedingungen konnte eine Ti-Rückgewinnungsrate von fast 56% und eine Ga-Rückgewinnungsrate von etwa 100% erreicht werden.

Klíčová slova: popílký - VEP - chloridace - titan - germanium
Keywords: fly ash - CCBs - chlorination - titanium - germanium

1 | ÚVOD

Uhelné popílký v současnosti zaujímají od 40 do 90 % objemu všech vedlejších produktů vznikajících při spalování uhlí v tepelných elektrárnách [1], což ročně představuje celosvětově zhruba 800 Mt [2-3]. Na většinu vedlejších energetických produktů (VEP), mezi které patří i popílký, je stále v převážné části pohlíženo jako na odpadní materiály a jsou často ukládány na různých skládkách a představují značnou ekologickou zátěž. Nicméně část popílků se v současnosti využívá především ve stavebnictví jako příměs do cementu a betonu, v konstrukci silničních staveb a jako vyplňovací materiál, malé množství popílků se spotřebovává v zemědělství [4]. Vedle zmíněných aplikací je zkoumáno mnoho

dalších potenciálních možností pro opětovné využití popílků jako jsou geopolymery, cenosféra, adsorbenty pro zachytávání organických a anorganických nečistot či skleníkových plynů, filtrační materiály a suroviny pro výrobu keramiky [5-7].

Rostoucí materiálové nároky na strategické kovy, tlak na nízkouhlíkové technologie a cirkulární ekonomiku přitahuje pozornost k možnostem širšího využití popílků a všeobecně VEP-ů. Doposud byly zkoumány jak pyrometalurgické metody zpracování, tak i hydrometalurgické metody zaměřené na extrakci zájmových kovů. Mezi hlavní pyrometalurgické směry zpracování popílků patří (karbo)chlorace, převážně zaměřená na získávání Al, Fe, Si, Mg a Ca [7-9], a pražení s různými činidly za účelem

převedení zájmových prvků do rozpustné formy, nejčastěji k extrakci Ge, Ce a Al [10-12]. Nejčastěji zkoumanými hydrometalurgickými metodami je loužení v H₂SO₄ [13], HCl [14], NaOH [15] a NH₄HSO₄ [16]. Všechny zmíněné metody jsou omezeny vznikem relativně velkého množství odpadního materiálu a rentabilitou celého procesu, proto zatím žádný z nich není používán v širším měřítku.

Popílký ze spalování uhlí jsou komplexní materiál složený převážně z SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, Na₂O and K₂O, obsahují řádově stovky ppm REE a až 2 % ostatních zájmových kovů jako jsou Ti, Zn, Ga, Ge, atp. Chemické složení a zároveň obsah zájmových kovů jsou silně závislé na spalovaném uhlí i použité technologii spalování. Přehled složení popílků, obsahu vybraných kovů a REE je v celosvětově produkovaných popílcích uveden v tabulce 1.

Myšlenkou metody, kterou přináší tato práce, je spojení obou zmíněných směrů zpracování popílků v prakticky bezodpadové metodě zpracování sdruženou pražnou chloridačně-cementářskou metodou. Touto metodou jsou na jedné straně získávány zájmové kovy, v tomto případě Ti a Ga, ve formě plynných chloridů a na druhé straně ze zbylého

materiálu vzniká cementářský produkt ve formě slínku či strusky.

2 | EXPERIMENT

2.1 | MATERIÁL

Pro potřeby experimentálního ověření navržené metody byla vybrána směs strusky a popílků získaná na odkališti VEP v České republice. Vzorek byl získán pomocí vrtu hlubokého 30 metrů, kdy bylo vrtné jádro homogenizováno a následně bylo odebráno reprezentativní množství materiálu pro potřeby experimentů. Takto odebraný materiál byl sušen 48 hodin při 60 °C a následně mlet 20 sekund v litinovém vibračním planetárním mlýnu, aby bylo dosaženo pouze rozpadu slepenců, nikoli však snížení velikosti částic základního materiálu.

Chemické, mineralogické a fyzikální vlastnosti vstupního materiálu směsi strusky a popílků byly stanoveny následujícími metodami:

- Prvkové složení bylo stanoveno metodou XRF (rentgenové fluorescence) a ověřeno metodou ICP-OES (optická emisní spektrometrie

Tabulka 1: Rozsah složení vybraných kovů v popílcích – přehled celosvětový [8, 10, 13, 16-53].

Obsah oxidu (hm. %)									
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
27,8-80,0	0,1-3,7	1,0-55,0	1,0-25,5	0,03-1,4	0,1-11,0	0,6-52,0	0,1-6,4	0,1-6,7	0,1-3,9
Koncentrace kovů (ppm)									
Zn	Ga	Ge	As	Se	Rb	Sr	Li	Be	V
11-7230	49-324	12-432	6-955	1-26	10-310	53-2624	162-271	4-15	260-6256
Koncentrace kovů (ppm)									
Cr	Co	Ni	Cu	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
85-514	22-62	20-2296	13-392	34-138	70-290	3-48	13-114	3-22	1-4
Koncentrace kovů (ppm)									
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
3-23	1-3	3-21	1-4	2-12	0,3-1,7	2-11	0,3-2	18-110	7-45

Tabulka 2: Prvkové složení směsi strusky a popílků – XRF a ICP-OES

Obsah oxidu (hm. %)										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
XRF	34,36	7,13	26,83	5,56	0,07	0,65	2,96	1,05	0,37	0,56
ICP	39,18	6,16	29,24	5,32	0,09	0,70	2,22	0,81	0,57	0,47
Koncentrace kovů (ppm)										
	Zn	Ga	Ge	Cr	Ni	Cu	Nb	Zr	Ba	V
XRF	98	45	m. d.	130	166	479	187	817	2317	345
ICP	82	52	8	171	85	385	222	711	1227	699

Poznámka: m.d. = pod mezí detekce

s indukčně vázaným plazmatem). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

- Mineralogické složení metodou XRD (rentgenové difrakce), tabulka 3 a obrázek č. 1.
- Analýza prvkového rozložení pomocí SEM-EDS (Skenovací elektronová mikroskopie-energetické disperzní spektroskopie), obrázek č. 2.
- Analýza distribuce velikosti částic pomocí laserové difrakce, obrázek č. 3.

Mineralogické složení ukazuje na komplexnost materiálu s vysokým zastoupením křemičitých a aluminosilikátových struktur. Titan je zastoupen jak ve formě rutilu, tak anatasu.

Z prvkového rozložení je patrné, že převážná část Ti je v popílku vázána společně s Si a Al, zřejmě v mullitové struktuře. Vedle těchto částic jsou v popílku patrně přítomny i částice prakticky čistého oxidu Ti. Dále je patrné, že Fe nevstupuje do struktur společně s Ti a je převážně zastoupeno v Fe bohatých částicích společně s Ca a O.

Chemikálie

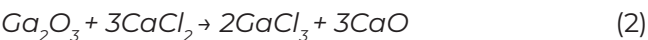
- Chlorid vápenatý bezvodý práškový p.a., výrobce Penta s.r.o.
- Uhličitan vápenatý srážený p.a., výrobce Penta s.r.o.
- Chlor plyn ≥ 0,998 kg/kg, výrobce GHC Gerling, Holz & Co.

Tabulka 3: Mineralogické složení směsi strusky a popílku.

Název minerálu	Chemický vzorec	Semikvant. (%)
Mullit, syn	$Al_{2,34}Si_{0,66}O_{4,83}$	63
Křemen, syn	SiO_2	18
Kristobalit	SiO_2	2
Anortit	$Ca_{0,8}Na_{0,2}Al_{1,77}Si_{2,23}O_8$	10
Rutile, syn	TiO_2	2
Anatase, syn	TiO_2	6
Skelná fáze	-	ANO

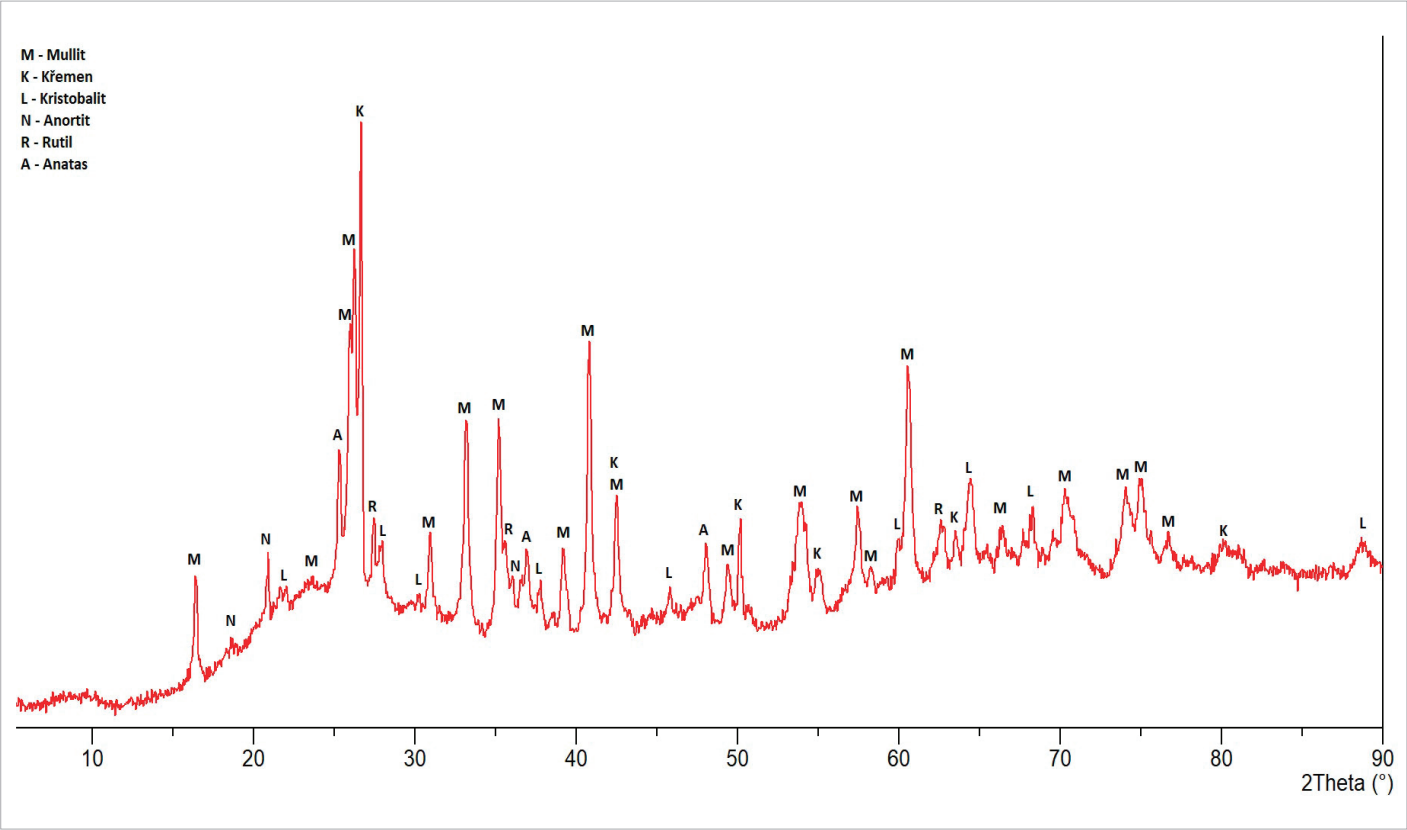
2.2 | METODA

Princip metody je pražení VEP-ů společně s $CaCl_2$ a $CaCO_3$. Chlorid vápenatý ve směsi vystupuje jako chloridační činidlo, jeho účinek je popsán reakcemi (1) a (2), $CaCO_3$ má dvojitý účinek. Způsobuje dezintegraci aluminosilikátových struktur a zároveň upravuje v cementářském průmyslu důležitý faktor LSF (faktor syčení vápnem). Schematické znázornění metody je vyobrazeno na obrázku č. 4.

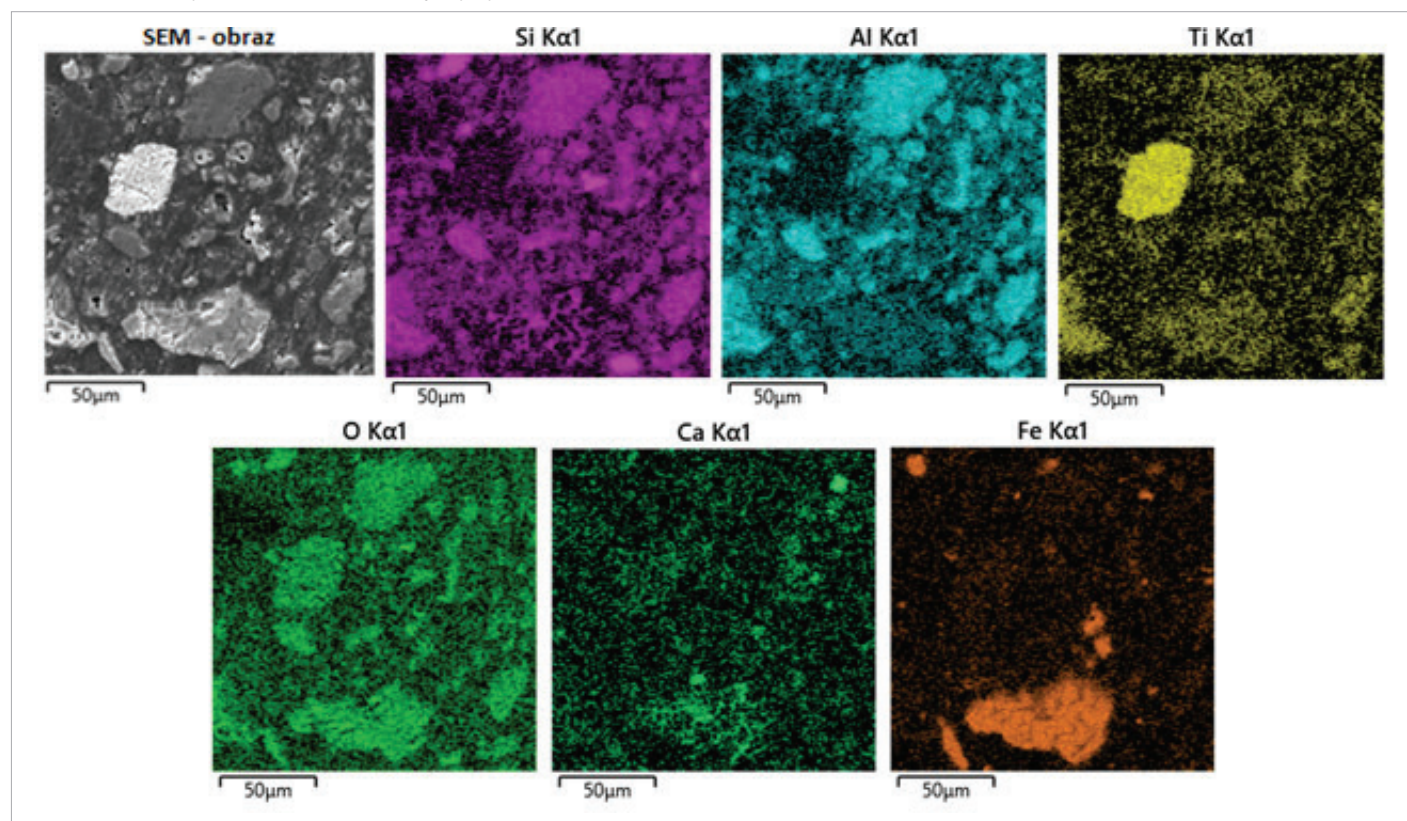


Experimenty byly koncipovány tak, aby byla stanovena závislost teploty a času pražení, poměru $CaCO_3$ a $CaCl_2$ v pražené směsi a vlivu odtahu pec-

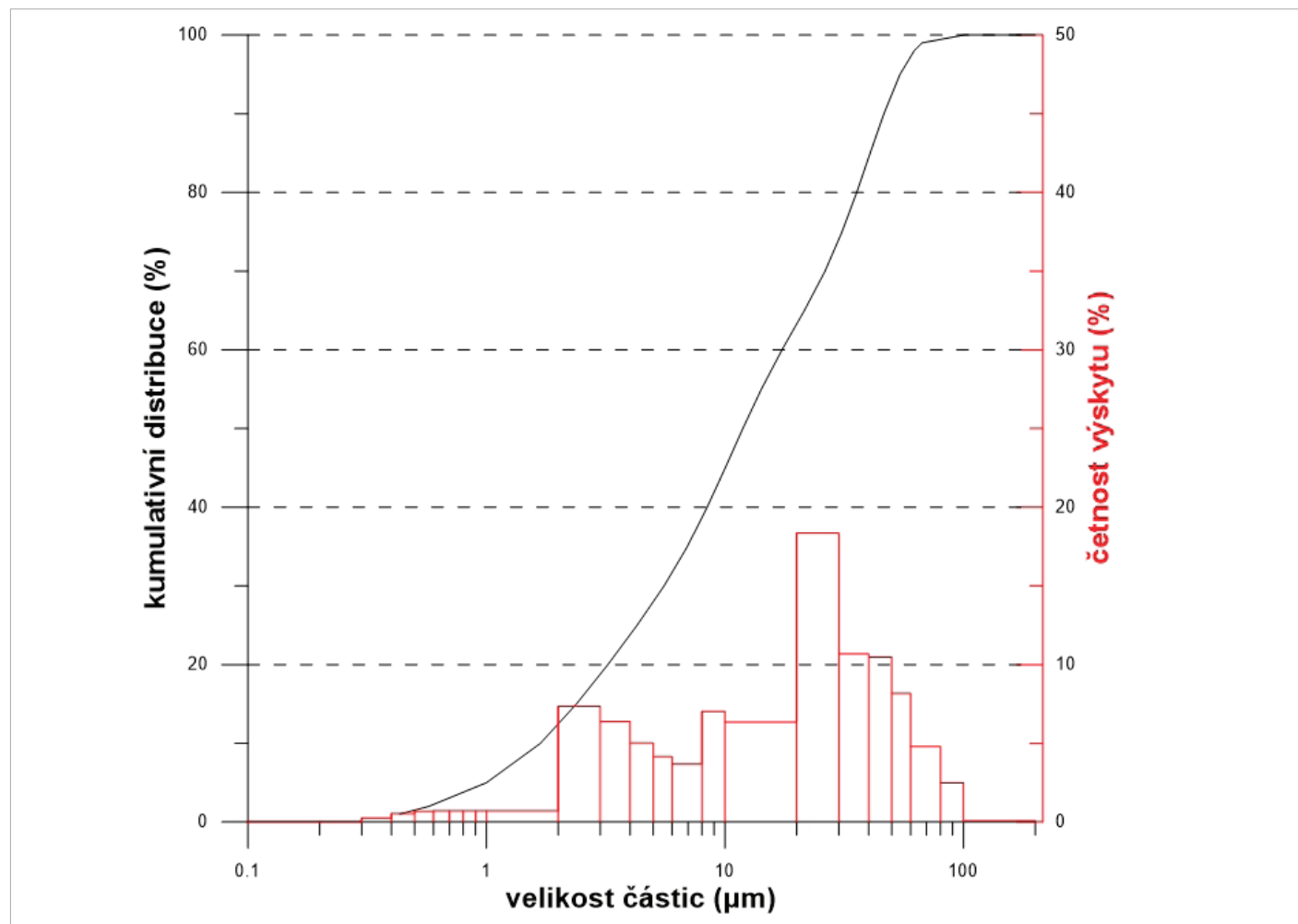
Obr. 1: Difraktogram směsi strusky a popílku.



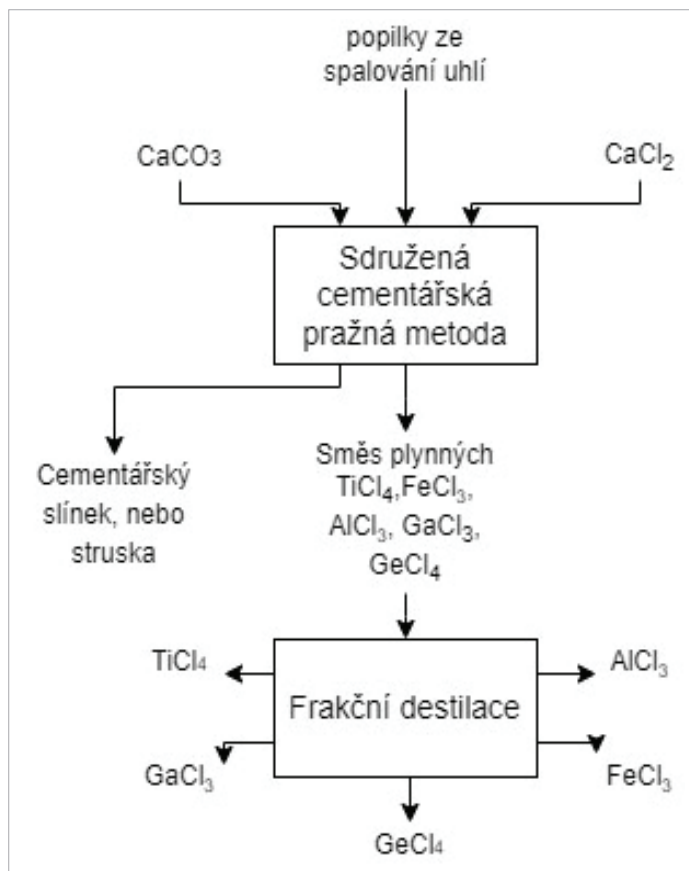
Obr. 2: Rozložení prvků ve směsi strusky a popílku metodou SEM/EDS.



Obr. 3: Graf rozložení velikost částic.



Obr. 4: Schematické znázornění sdružené pražné metody.



ních plynů na stupeň vytěkání. Přehled provedených experimentů, včetně experimentálních podmínek, je uveden v tabulce 4.

Účinnost konverze Ti a Ga na TiCl_4 a GaCl_3 byla stanovena podle rovnice (3), kde y_{Ti} je obsah Ti/Ga ve výsledném pražení stanovený pomocí XRF analýzy, x_{Ti} je obsah Ti/Ga ve výchozí navážce, m_f je hmotnost pražence, m_s hmotnost navážky a η účinnost v %.

$$\eta_{\text{Ti}} = 100 - \left(\frac{y_{\text{Ti}} \cdot m_f \cdot 100}{x_{\text{Ti}} \cdot m_s} \right) \quad (3)$$

Aparatura

Pražení bylo uskutečněno ve vertikální trubkové peci s řízeným ohřevem vzorku $15^\circ\text{C}/\text{min}$ a s možností odvodu pecních plynů. Schematické znázornění použitého zařízení je uvedeno na obrázku č. 5.

Analytické metody

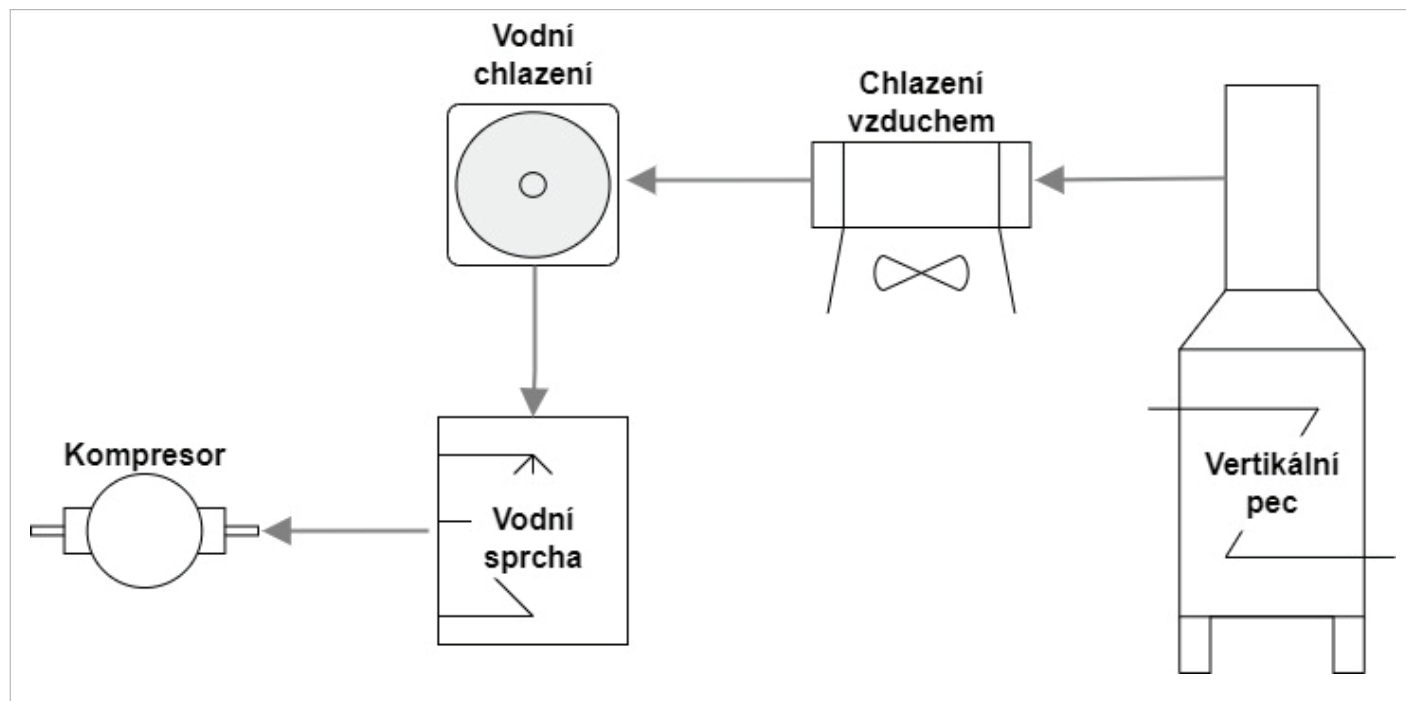
Rentgenové fluorescence (XRF) - spektrometr Axios, PANalytical, Almelo, Holland, WinXRF ve vakuu. Vyhodnocováno v programu Uniquant 4 na základě vnitřních standardů.

Rentgenové difrakce (XRD) - difraktometr PAN-analytical X'Pert3 Powder, PANalytical, Almelo,

Tabulka 4: Přehled provedených experimentů sdruženého pražení a reakčních podmínek.

Označení	Poměr $\text{CaCl}_2 : \text{Ti}$ [mol]	Poměr $\text{CaCO}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ [mol]	Teplota [$^\circ\text{C}$]		Čas [h]		Odvod pecních plynů
			1	2	1	2	
P-1	4	0	500	X	2	X	Ne
P-2	4	0	600	X	2	X	Ne
P-3	4	0	700	X	2	X	Ne
P-4	4	0	800	X	2	X	Ne
P-5	4	0	900	X	2	X	Ne
P-6	4	0	1000	X	2	X	Ne
P-7	4	0	1100	X	2	X	Ne
P-8	4	2	600	X	0,5	X	Ne
P-9	4	2	600	X	1	X	Ne
P-10	4	2	600	X	2	X	Ne
P-11	4	2	600	X	4	X	Ne
P-12	4	0,5	600	X	2	X	Ne
P-13	4	1	600	X	2	X	Ne
P-14	4	1,5	600	X	2	X	Ne
P-15	4	2,5	600	X	2	X	Ne
P-16	6	2	600	X	2	X	Ne
P-17	8	2	600	X	2	X	Ne
P-18	8	2,5	600	700	4	0,5	od 601°C

Obr. 5: Schéma vertikální pece s odvodem a chlazením pecních plynů.



Holland. XRD prášková data byla naměřena při pokojové teplotě na θ - θ práškovém difraktometru X'Pert3 Powder v Bragg-Brentanově parafo-kusující geometrii s použitím vlnové délky $\text{CuK}\alpha$ záření ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $U = 40 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$). Data byla naskenována pomocí ultrarychlého 1D detector PIXCEL v úhlovém rozsahu $5\text{--}60^\circ$ (2θ) s krokem měření 0.013° (2θ) a časem čítání 56.86 s krok⁻¹. Vyhodnocení dat bylo provedeno programem HighScore Plus 4.0. Kalibrace na standard krystalu Si. Jedná se o semi-kvantitativní metodu.

Laserová difrakce - Analysette 22, Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Germany.

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) - TESCAN VEGA 3 LMU, Brno, Czech Republic s energetickou disperzní spektroskopií (EDS) - analyzátor Oxford Instruments INCA 350, High Wycombe, England.

Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) - Agilent 5100, Agilent, Santa Clara, CA, United States.

3 | VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 | VLIV TEPLOTY PRAŽENÍ NA STUPEŇ KONVERZE TI A GA

V úvodní fázi výzkumu byla zkoumána závislost teploty pražení bez přídavku CaCO_3 . Teplotní závislost vykazuje v případě stupně konverze Ti i Ga dvě maxima (viz obrázek č. 6), nízkoteplotní při 600°C (respektive 500°C) a vysokoteplotní v rozmezí od 900°C do $1\,000^\circ\text{C}$. Nejvyššího stupně konverze Ti (23,7 %) bylo dosaženo při teplotě 600°C . Výsledky mineralogického složení praženců uvedených v ta-

bulce 5 a obrázku č. 7 ukazují, že vyšší teploty pražení přispívají ke vzniku směsných oxidů Ti, Ca, Fe, Al a Si. Naopak za nižších teplot dochází ve vyšší míře ke vzniku sloučenin obsahujících Cl. Zároveň nižší teploty pražení vedou k zachování původních minerálních složek popílku jako jsou hlavně mullit, CaCl_2 , SiO_2 a hematit.

3.2 | VLIV ČASU PRAŽENÍ NA STUPEŇ KONVERZE TI A GA

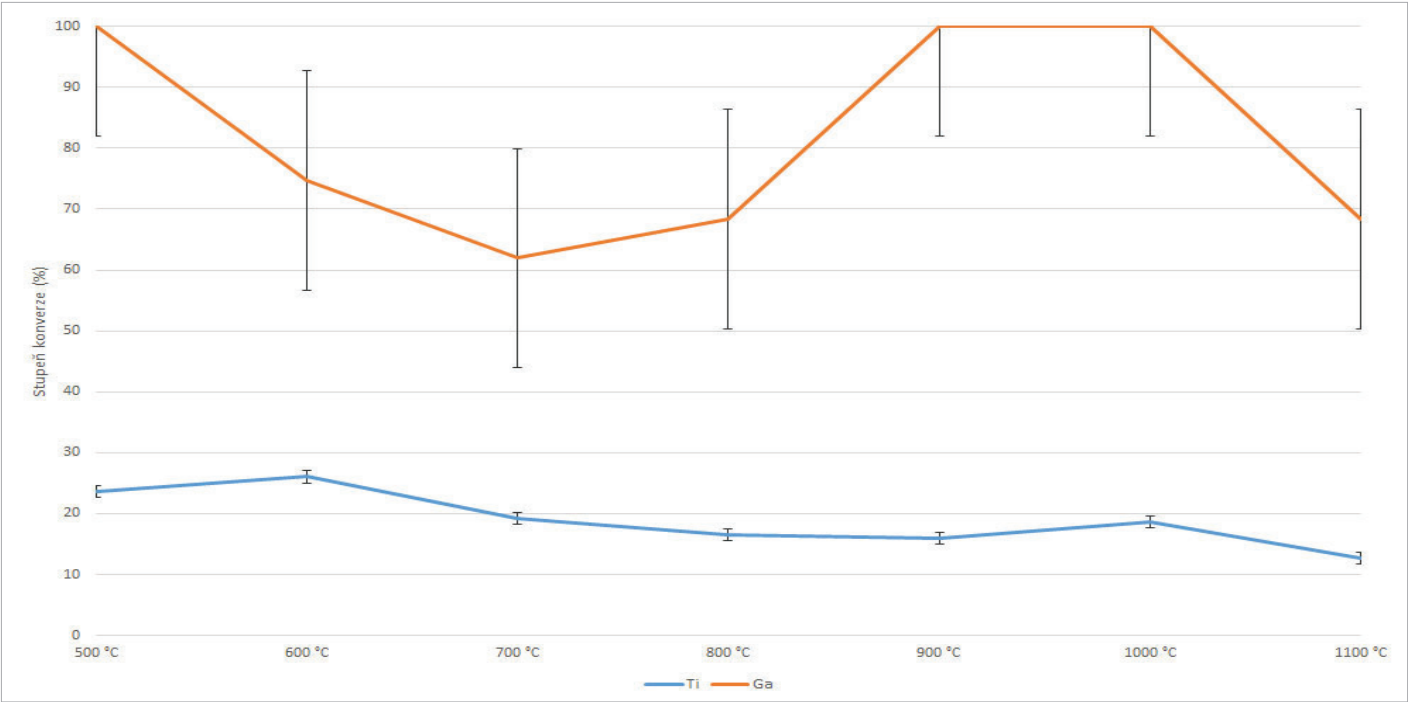
Na základě teplotní závislosti byla pro další zkoumání zvolena teplota pražení 600°C . Graf časové závislosti na stupeň konverze Ti (obrázek č. 8) ukazuje, že rostoucí čas pražení má na stupeň konverze pozitivní vliv v celém zkoumaném intervalu, avšak pouze v řádu nízkých jednotek procenta. Pro následné experimenty byla zvolena doba pražení 2 hodiny.

Stupeň konverze Ga se ve všech případech pohyboval shodně kolem 100 %, a proto není v grafu zobrazen.

3.3 | VLIV SLOŽENÍ PRAŽNÉ SMĚSI NA STUPEŇ KONVERZE TI A GA

Závěrečná fáze výzkumu byla zaměřena na stanovení vlivu složení pražné směsi a na optimalizaci pražných podmínek pro maximalizaci účinnosti. Ze studia závislostních trendů jednotlivých parametrů pražení bylo zjištěno, že stupeň konverze Ti roste s rostoucím poměrem CaCO_3 do poměru 2 moly na 1 mol Al_2O_3 . Nad tímto poměrem mělo další zvyšování obsahu vápence jen minimální vliv. Zároveň byl pozorován pozitivní vliv na tvorbu TiCl_4 při zvýšení

Obr. 6: Závislost teploty pražení na stupeň konverze Ti a Ga; bez přidavku CaCO₃; 2 h, 4 mol CaCl₂.



poměru CaCl₂ ve směsi. Zmíněné trendy jsou vyobrazeny na obrázcích č. 9 a 10. Ve všech závislostech není zobrazena závislost konverze Ga, jelikož ve všech případech se pohybovala kolem 100 %.

Mineralogickou analýzou (tabulka 6 a obrázek č. 11) praženců bylo zjištěno, že obsah zbytkového CaCl₂ roste s rostoucím poměrem přidávaného CaCl₂ a naopak klesá s rostoucím poměrem CaCO₃ a časem. Tento jev je přímo protichůdný k rostoucímu zastoupení alumo-silikátových struktur obsahující Ca a Cl (Ca₃(SiO₄)Cl₂ a wadalit). Z těchto dvou trendů je možné usuzovat, že rostoucí poměr CaCO₃ ve směsi a rostoucí čas pražení podporují reakční potenciál CaCO₃ a CaCl₂ pro rozrušení původních alumo-silikátových struktur za vzniku nových. Při tomto rozrušení původních struktur se dá očekávat

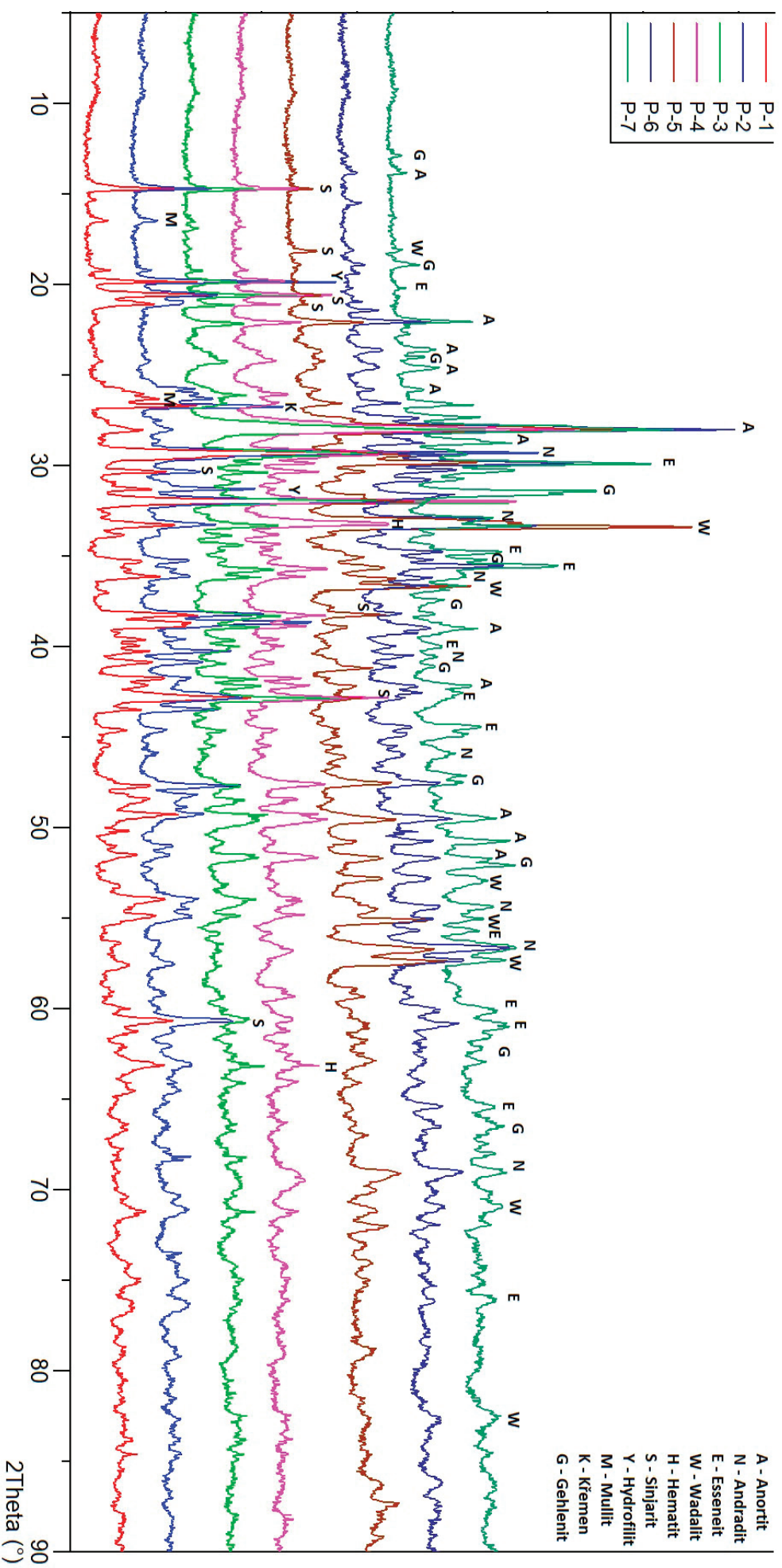
„uvolnění“ Ti vázaného v těchto strukturách pro chloraci. Tento předpoklad potvrzují závislosti stupně konverze Ti vyobrazených na obrázcích č. 8 a 9. Z mineralogických složení je zároveň patrné, že vyšší teplota v druhé fázi pražení podporuje tvorbu wadalitu na úkor mullitu. Za optimalizovaných podmínek pražení (experiment s označením P-18) byl sledován pozitivní vliv odvodu pecních plynů v případě zahájení odtahu po 4 h pražení při 600 °C a pouze mírným zvýšením teploty na 700 °C a výdrži 0,5 hodiny. Tímto nastavením procesu pražení bylo dosaženo nejvyššího stupně konverze Ti, který dosahoval hodnoty 55,8 %, oproti 41,4 % bez odvodu pecních plynů.

Představené výsledky ukazují na skutečnost, že při sdružené pražné metodě probíhají dva konku-

Tabulka 5: Mineralogické složení praženců – teplotní závislost (XRD).

Název minerálu	Chemické složení	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
Semikvantitativní (%)								
Esseneit	CaFe _{0,6} Al _{1,34} Si _{1,08} O ₆			7	9	14	25	23
Andradit, obsahující-Ti	Ca ₃ (Fe _{0,502} Ti _{0,498/2})(SiO ₄) ₃					9	8	6
Anortit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	14	11	46	50	45	55	53
Sinjarit, syn	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	36	29	26	27	8	2	
Wadalit	Ca ₆ Al ₅ Si ₂ Cl ₃ O ₁₆					21	10	6
Hematit, syn	Fe ₂ O ₃	6	5	4	4	2		
Hydrophilit, syn	CaCl ₂	13	21	6	4			
Mullit, syn	Al _{2,22} Si _{0,78} O _{4,89}	24	23	11	6			
Křemen, syn	SiO ₂	7	10					
Gehlenit	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇							12

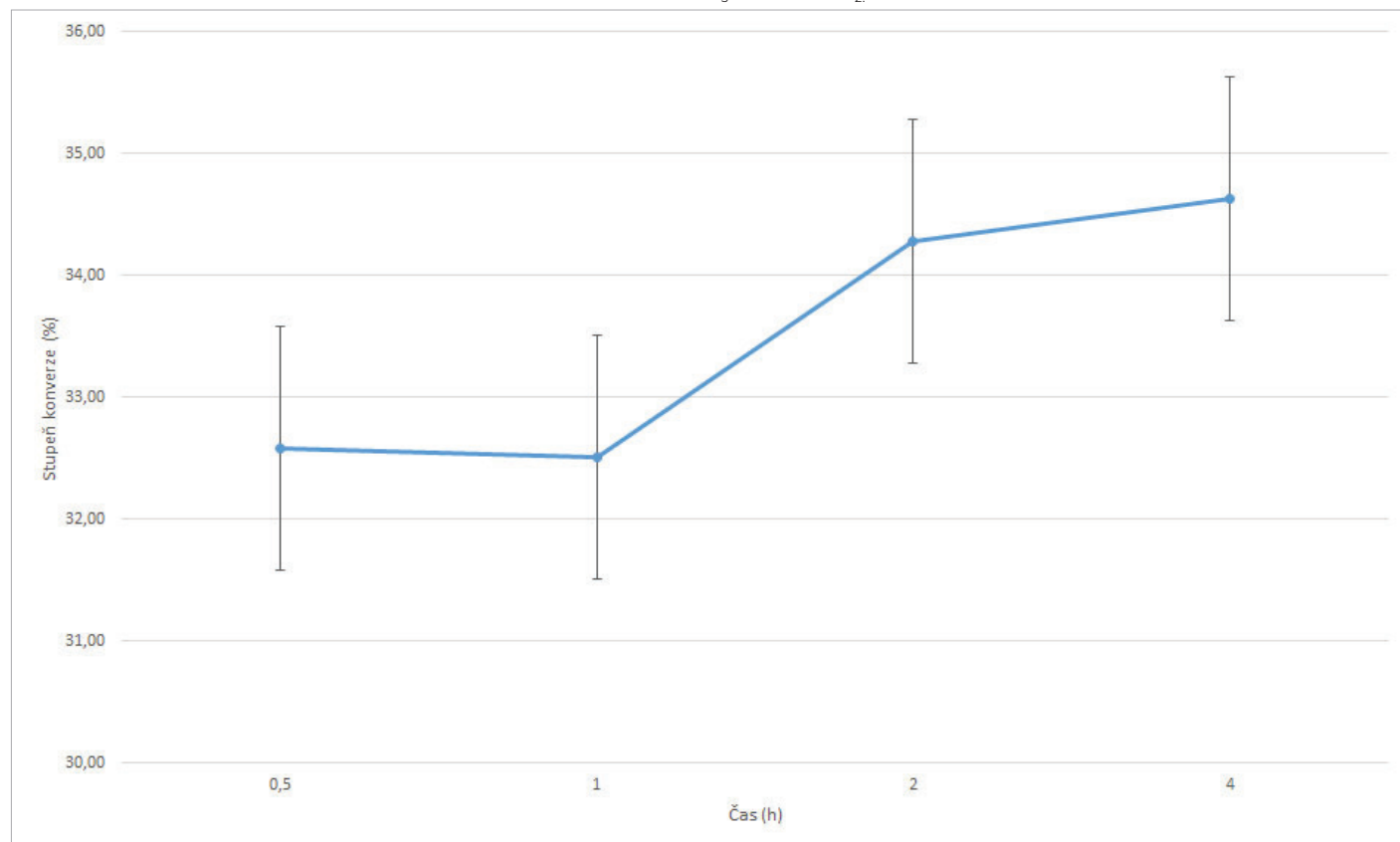
Obr. 7: Difraktoqram praženců – teplotní závislost.



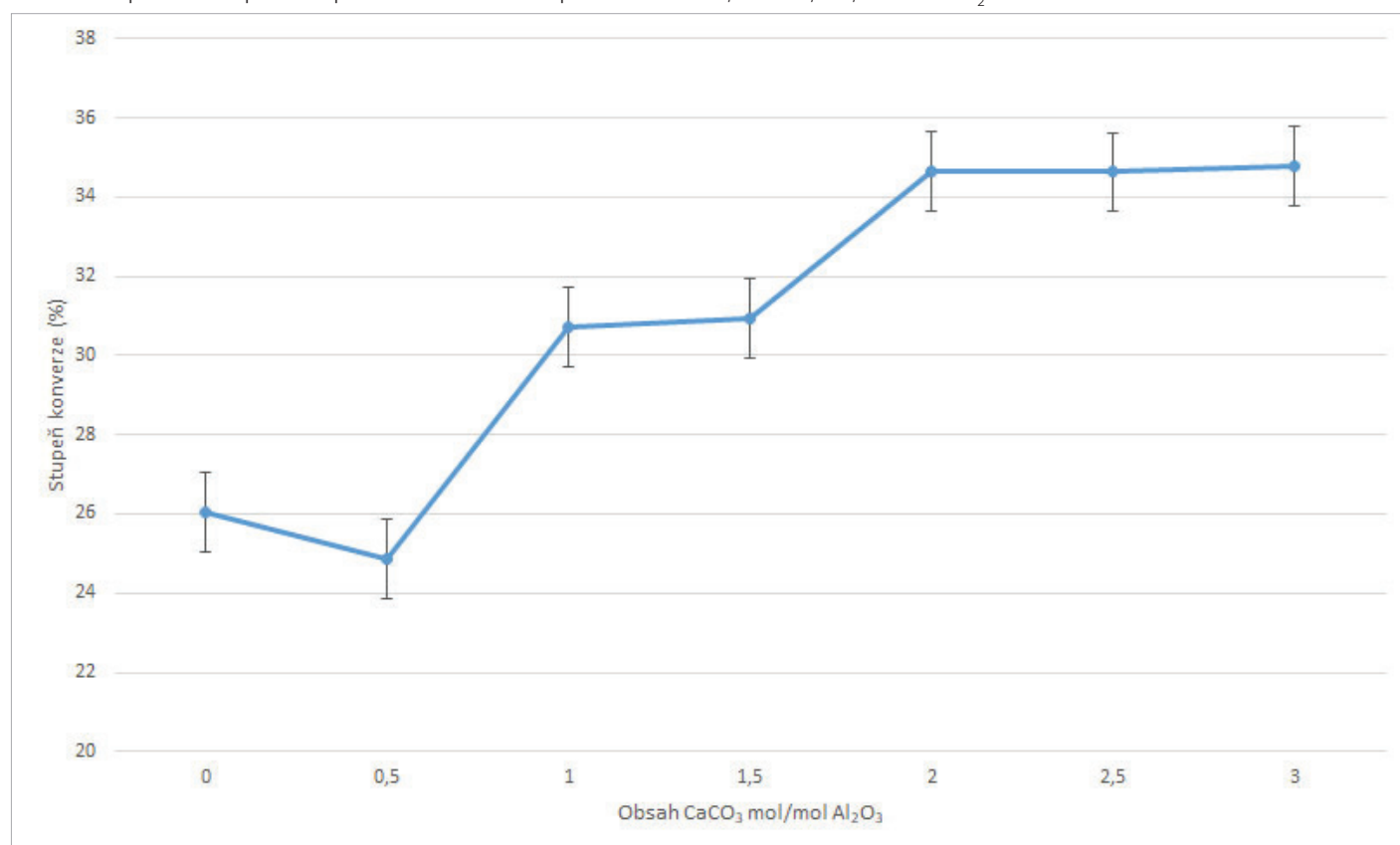
renční děje. První je dekompozice původních aluminosilikátových struktur (uvolnění vázaného Ti pro možnost chlorace) a vznik nových aluminosilikátových

struktur obsahujících Ca a Cl s vázaným Ti (znemožňující chloraci Ti). Pro maximalizaci účinnosti chlorace Ti je tedy nutné nastavit pražný proces tak,

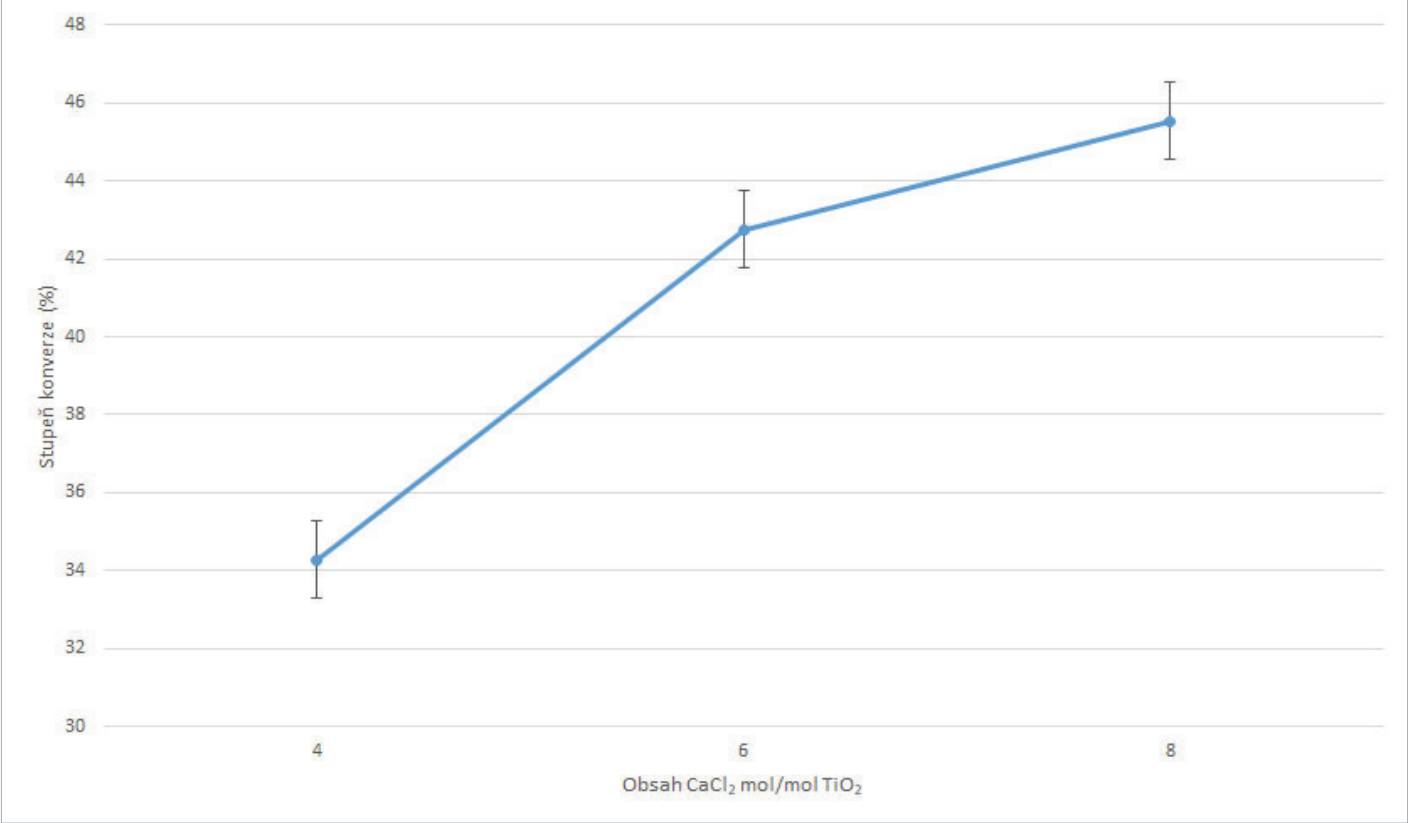
Obr. 8: Vliv času pražení na stupeň konverze Ti; 600 °C, 2 mol CaCO_3 , 4 mol CaCl_2 .



Obr. 9: Vliv poměru vápence v pražené směsi na stupeň konverze Ti; 600 °C, 2 h, 4 mol CaCl_2 .



Obr. 10: Vliv poměru CaCl₂ v pražené směsi na stupeň konverze Ti; 600 °C, 2 h, 2 mol CaCO₃.



aby docházelo k rozkladu původních struktur (dostatečný čas při nižších teplotách) a zároveň nedocházelo ke vzniku nových struktur před vytěkáním Ti (zvýšení teploty pražení až po vytěkání Ti).

4 | ZÁVĚR

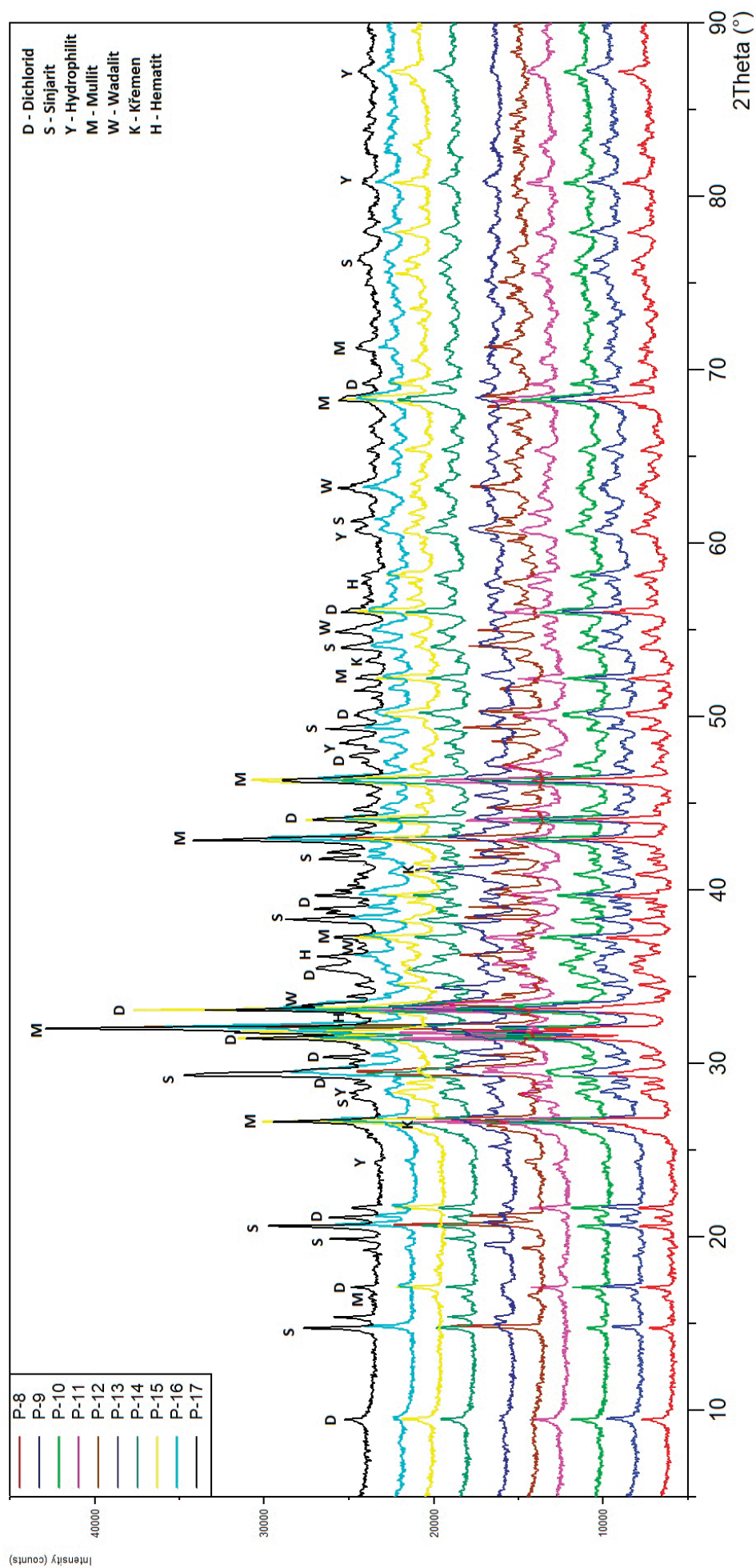
Experimentálně bylo ověřeno, že navrženou sdruženou chloridační-cementářskou metodou v přítomnosti CaCl₂ a CaCO₃ je možné zpracovávat VEP-y s obsahem popílků ze spalování uhlí za účelem zisku Ti a Ga ve formě TiCl₄ a GaCl₃. V rámci jednotlivých parametrů pražení bylo zjištěno, že pozitivní vliv na stupeň konverze Ti v celém sledovaném intervalu má čas pražení a poměr CaCl₂ v pražené směsi.

Podobný vliv byl sledován také u poměru CaCO₃ v pražené směsi, avšak maximum bylo pozorováno při poměru 2 mol CaCO₃:1 mol Al₂O₃. V závislosti na teplotě pražení bylo dosaženo maximálního stupně konverze Ti na TiCl₄ při teplotě 600 °C. Ve většině experimentů bylo dosaženo stupně konverze Ga na GaCl₃ kolem 100 %.

Na základě získaných výsledků bylo optimalizací parametrů procesu docíleno stupně vytěkání Ti ve formě TiCl₄ 55,8 % a Ga ve formě GaCl₃ 100 % při podmínkách 600 °C, odvodu pecních plynů v závěrečné fázi pražení, 4 + 0,5 hodiny pražení, 2,5 mol CaCO₃, 8 mol CaCl₂ a zvýšením teploty pražení ve finální fázi na 700 °C.

Tabulka 6: Mineralogické složení praženců – složení pražené směsi (XRD).

Název minerálu	Chemický vzorec	P-8	P-9	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17
		Semikvantitativní (%)									
Dichlorid-křemičitan trivápenatý	Ca ₃ (SiO ₄)Cl ₂	62	63	55	60		15	48	79	37	36
Sinjarit, syn	CaCl ₂ (H ₂ O) ₂	17	19	18	3	59	53	23	3	55	44
Wadalit	Ca ₆ Al ₅ Si ₂ Cl ₃ O ₁₆			9	15	3	10	6	5		6
Hematit, syn	Fe ₂ O ₃				6	2	2				
Hydrophilit, syn	CaCl ₂			1		1		6			8
Mullit, syn	Al _{2,22} Si _{0,78} O _{4,89}	16	14	17	13	20	14	14	12	8	5
Křemen, syn	SiO ₂	6	4		4	14	6				



Obr. 11: Difraktogram praženců – složení pražné směsi.

LITERATURA

- [1] ZIEROLD, K.M., ODOH, C.: A review on fly ash from coal-fired power plants: chemical composition, regulations, and health evidence. *Reviews on Environmental Health* 2020, 35 (4), 401-418.
- [2] LAUZURIQUE, Y., MONTALVO, S., SALAZAR, R., GARCÍA, V., HUILIÑIR, C.: Fly ash from coal combustion as improver of anaerobic digestion: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9 (6), 106422.
- [3] DAVID HARRIS, C.H.: Joachim Feuerborn Global aspects on Coal Combustion Products. <https://www.coaltrans.com/insights/article/global-aspects-on-coal-combustion-products> (accessed 18.08.).
- [4] GOLLAKOTA, A.R.K., VOLLI, V., SHU, C.-M.: Progressive utilisation prospects of coal fly ash: A review. *Science of The Total Environment* 2019, 672, 951-989.
- [5] TAUANOV, Z., AZAT, S., BAIBATYROVA, A.: A mini-review on coal fly ash properties, utilization and synthesis of zeolites. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2020, 1-23.
- [6] JYOTHI, R.K., PARHI, P.K.: Clean Coal Technologies Beneficiation, Utilization, Transport Phenomena and Prospective: Beneficiation, Utilization, Transport Phenomena and Prospective. 2021.
- [7] VU, H., FRÝDL, T., BASTL, T., DVOŘÁK, P., KRISTIANOVÁ, E., TOMÁŠKO, T.: Recent Development in Metal Extraction from Coal Fly Ash. In *Clean Coal Technologies: Beneficiation, Utilization, Transport Phenomena and Prospective*, Jyothi, R. K., Parhi, P. K., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2021, pp 575-603.
- [8] KAPLAN, V., DOSMUKHAMEDOV, N., ZHOLDASBAY, E., DARUESH, G., ARGYN, A.: Alumina and Silica Produced by Chlorination of Power Plant Fly Ash Treatment. *JOM* 2020.
- [9] WANG, L., ZHANG, T.-A., LV, G.-Z., DOU, Z.-H., SUN, W.-H., ZHANG, W.-G., NIU, L.-P., ZHANG, Z.-M.: Titanium Extraction from Fly Ash by Carbochlorination. *JOM* 2019, 71 (12), 4624-4630.
- [10] GUO, C., ZOU, J., MA, S., YANG, J., WANG, K.: Alumina Extraction from Coal Fly Ash via Low-Temperature Potassium Bisulfate Calcination. *Minerals* 2019, 9, 585.
- [11] FAN, X.-L., LV, S.-Q., XIA, J.-L., NIE, Z.-Y., ZHANG, D.-R., PAN, X., LIU, L.-Z., WEN, W., ZHENG, L., ZHAO, Y.-D.: Extraction of Al and Ce from coal fly ash by biogenic Fe_3O_4 and H_2SO_4 . *Chemical Engineering Journal* 2019, 370, 1407-1424.
- [12] KUMAR, A., AGRAWAL, S., DHAWAN, N.: Processing of Coal Fly Ash for the Extraction of Alumina Values. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2020, 6 (2), 294-306.
- [13] NAYAK, N., PANDA, C.R.: Aluminium extraction and leaching characteristics of Talcher Thermal Power Station fly ash with sulphuric acid. *Fuel* 2010, 89 (1), 53-58.
- [14] VALEEV, D., KUNILOVA, I., SHOPPERT, A., SALAZAR-CONCHA, C., KONDRATIEV, A.: High-pressure HCl leaching of coal ash to extract Al into a chloride solution with further use as a coagulant for water treatment. *Journal of Cleaner Production* 2020, 276, 123206.
- [15] WEN, Z., ZHOU, C., PAN, J., CAO, S., HU, T., JI, W., NIE, T.: Recovery of rare-earth elements from coal fly ash via enhanced leaching. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2022, 42 (7), 2041-2055.
- [16] WU, Y., YANG, X., LI, L., WANG, Y., LI, M.: Kinetics of extracting alumina by leaching coal fly ash with ammonium hydrogen sulfate solution. *Chemical Papers* 2019, 73 (9), 2289-2295.
- [17] GUO, Y., LI, J., YAN, K., CAO, L., CHENG, F.: A prospective process for alumina extraction via the co-treatment of coal fly ash and bauxite red mud: Investigation of the process. *Hydrometallurgy* 2019, 186, 98-104.
- [18] PAN, J., NIE, T., VAZIRI HASSAS, B., REZAEI, M., WEN, Z., ZHOU, C.: Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. *Chemosphere* 2020, 248, 126112.
- [19] GUO, Y., LI, Y., CHENG, F., WANG, M., WANG, X.: Role of additives in improved thermal activation of coal fly ash for alumina extraction. *Fuel Processing Technology* 2013, 110, 114-121.
- [20] Shi, Y., Jiang, K.-x., Zhang, T.-a., Lv, G.-z., Cleaner alumina production from coal fly ash: Membrane electrolysis designed for sulfuric acid leachate. *Journal of Cleaner Production* 2020, 243, 118470.
- [21] WANG, Z., DAI, S., ZOU, J., FRENCH, D., GRAHAM, I.T.: Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction. *International Journal of Coal Geology* 2019, 203, 1-14.
- [22] YAN, L., WANG, Y., MA, H., HAN, Z., ZHANG, Q., CHEN, Y.: Feasibility of fly ash-based composite coagulant for coal washing wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2012, 203-204, 221-228.
- [23] QI, L., YUAN, Y.: Characteristics and the behavior in electrostatic precipitators of high-alumina coal fly ash from the Jungar power plant, Inner Mongolia, China. *Journal of Hazardous Materials* 2011, 192 (1), 222-225.
- [24] LIU, G., ZHANG, H., GAO, L., ZHENG, L., PENG, Z.: Petrological and mineralogical characterizations and chemical composition of coal ashes from power plants in Yanzhou mining district, China. *Fuel Processing Technology* 2004, 85 (15), 1635-1646.
- [25] PANDA, C.R., SANGITA, S.: Kinetics of aluminium leaching from coal fly ash by sulphuric acid. *Indian Journal of Chemical Technology (IJCT)* 2020, 27 (4), 263-273.
- [26] MISHRA, D.P., DAS, S.K.: A study of physico-chemical and mineralogical properties of Talcher coal fly ash for stowing in underground coal mines. *Materials Characterization* 2010, 61 (11), 1252-1259.
- [27] DUTTA, B.K., KHANRA, S., MALLICK, D.: Leaching of elements from coal fly ash: Assessment of its potential for use in filling abandoned coal mines. *Fuel* 2009, 88 (7), 1314-1323.
- [28] LE, V.T., NGO, C., CHAU, L., THI, T., HONG, T., TRANG, H., FUTAMATA: Properties of Fly Ashes from Thermal Power Stations in Relation to Use as Soil Amendments. *Sains Malaysiana* 2019, 48.
- [29] ROSITA, W., BENDIYASA, I.M.: Perdana, I., Anggara, F., Sequential particle-size and magnetic separation for enrichment of rare-earth elements and yttrium in Indonesia coal fly ash. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2020, 8 (1), 103575.
- [30] SHABTAI, Y., MUKMENEV, I.: A combined chemical-bio-technological treatment of coal fly ash (CFA). *Journal of Biotechnology* 1996, 51 (3), 209-217.
- [31] BADENHORST, C.J., WAGNER, N.J., VALENTIM, B.R.V., SANTOS, A.C., GUEDES, A., BIALECKA, B., JOANNACBBUS, -, MOSZKO, POPESCU, L., CRUCERU, M., PREDEANU, G., VILJOEN, K.S., LÁZARO-MARTÍNEZ, J.M., ABAGIU, T.: In Char from coal ash as a possible precursor for synthetic graphite@ Recent developments of the Charphite project, 2019.
- [32] DOUCET, F., MOHAMED, S., NEYT, N., CASTLEMAN, B., VAN DER MERWE, E.: Thermochemical processing of a South African ultrafine coal fly ash using ammonium sulphate as extracting agent for aluminium extraction. *Hydrometallurgy* 2016, 166.
- [33] RUSHWAYA, M.J., NDLOVU, S.: Purification of coal fly ash leach liquor by solvent extraction: Identification of influential factors using Design of Experiments. *International Journal of Mineral Processing* 2017, 164, 11-20.
- [34] MATJIE, R.H., BUNT, J.R., VAN HEERDEN, J.H.P.: Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal. *Minerals Engineering* 2005, 18 (3), 299-310.

- [35] JANKOWSKI, J., WARD, C.R., FRENCH, D., GROVES, S.: Mobility of trace elements from selected Australian fly ashes and its potential impact on aquatic ecosystems. *Fuel* 2006, 85 (2), 243-256.
- [36] KEJÍK, P.: Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2010.
- [37] MARKO, M., OPRAVIL, T., MASILKO, J., PORIZKA, J.: Possibilities of fly ash activation in alumina recovery process. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2019, 583, 012003.
- [38] VASSILEV, S.V., VASSILEVA, C.G.: A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour. *Fuel* 2007, 86 (10-11), 1490-1512.
- [39] BISWAS, R.K., BANU, R.A., ISLAM, M.N.: Some physico-chemical properties of D2EHPA: Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺,H⁺) SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties. *Hydrometallurgy* 2003, 69, 157-168.
- [40] MORENO, N., QUEROL, X., ANDRES, J., STANTON, K., TOWLER, M., NUGTEREN, H., JANSSENJURKOVICOVA, M., JONES, R.: Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel* 2005, 84 (11), 1351-1363.
- [41] SIJAKOVA IVANOVA, T., PANOVA, Z., BLAZEVA, K., ZAJKOVA, V.: Investigation of fly ash heavy metals content and physico-chemical properties from thermal power plant, Republic of Macedonia. *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* 2011, 3, 8219-8225.
- [42] BHATT, A., PRIYADARSHINI, S., ACHARATH MOHANAKRISHNAN, A., ABRI, A., SATTLER, M., TECHAPAPHAWIT, S.: Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review. *Case Studies in Construction Materials* 2019, 11, e00263.
- [43] ŠKVARLA, J., SISOL, M., BOTULA, J., KOLESÁROVÁ, M., KRINICKÁ, I.: The Potential Use of Fly Ash With a High Content of Unburned Carbon in Geopolymers. *Acta Geodynamica et Geomaterialia* 2011, Vol. 8 (No. 2 (162)), 123-132.
- [44] FONT, O., QUEROL, X., JUAN, R., CASADO, R., RUIZ, C.R., LÓPEZ-SOLER, Á., COCA, P., PEÑA, F.G.: Recovery of gallium and vanadium from gasification fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 2007, 139 (3), 413-423.
- [45] CHIMENOS, J.M., FERNÁNDEZ, A.I., DEL VALLE-ZERMEÑO, R., FONT, O., QUEROL, X., COCA, P.: Arsenic and antimony removal by oxidative aqueous leaching of IGCC fly ash during germanium extraction. *Fuel* 2013, 112, 450-458.
- [46] ARROYO, F., PEREIRA, C., OLIVARES, J.N., LLANO, P.: Hydrometallurgical Recovery of Germanium from Coal Gasification Fly Ash: Pilot Plant Scale Evaluation. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES* 2009, 48.
- [47] PAN, J., HASSAS, B.V., REZAEI, M., ZHOU, C., PISUPATI, S.V.: Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production* 2020, 124725.
- [48] MURTHA, M., BURNET, G.: In Recovery of alumina from coal fly ash by high temperature chlorination, *Proceedings of the Iowa Academy of Science*, 1976, pp 125-129.
- [49] DIAZ, E.I., ALLOUCHE, E.N., EKLUND, S.: Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers. *Fuel* 2010, 89 (5), 992-996.
- [50] KIM, B., PREZZI, M.: Evaluation of the mechanical properties of class-F fly ash. *Waste Manag* 2008, 28 (3), 649-59.
- [51] HOWER, J.C., ROBERTSON, J.D., THOMAS, G.A., WONG, A. S., SCHRAM, W.H., GRAHAM, U.M., RATHBONE, R.F., ROBL, T.L.: Characterization of fly ash from Kentucky power plants. *Fuel* 1996, 75 (4), 403-411.
- [52] FRANUS, W., WIATROS-MOTYKA, M.M., WDOWIN, M.: Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research* 2015, 22 (12), 9464-9474.
- [53] MONDAL, S., GHAR, A., SATPATI, A.K., SINHARROY, P., SINGH, D.K., SHARMA, J.N., SREENIVAS, T., KAIN, V.: Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin. *Hydrometallurgy* 2019, 185, 93-101.