

Využití solné strusky z recyklace hliníku

Bc. Zuzana Krzempková

Diplomová práce
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Zuzana Krzempková**
Osobní číslo: **T17334**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Využití solné strusky z recyklace hliníku**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši na dané téma.
2. Navrhněte a laboratorně otestujte postup zpracování solné strusky.
3. Dosažené výsledky přehledně zpracujte a kriticky zhodnoťte.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. ROUČKA, Jaromír. Metalurgie neželezných slitin. Vyd. 1. Brno: Akademické nakla-datelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
2. TSAKIRIDIS, P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization -A re-view. Journal of Hazardous Materials. 2012, 217-218, s. 1-10. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052.
3. GIL, A. Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Proces-ses. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2005, vol. 44, issue 23, s. 8852-8857. DOI: 10.1021/ie050835o.
4. BRUCKARD, W.J a WOODCOCK, J.T. Characterization and treatment of Australian saltcakes by aqueous leaching. Minerals Engineering 2007, s. 1376-1390. ISBN 0892-6875.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2020**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 12. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce řeší otázku využití solné strusky. Struska vzniká při sekundárním zpracování hliníku. Pro své toxické vlastnosti je struska poměrně nebezpečným a problematickým produktem, který vzniká je řešen téměř po celém světě. Cílem bylo nalezení a použití metody, které solnou strusku dostatečně vymyjí a zbaví solí z podání tavidel (solí též slouží jako ochrana hliníku při tavení) při výrobě a umožní další zpracovávání. Při vylouhování jemné frakce ze strusky byly tvořeny toxické plyny. Tyto plyny byly uvolněny ze solné strusky hydrolyzou ve fluidní a destilační aparatuře, zachycovány a analyzovány. Dalším krokem byla solidifikace odsolené a odplyněné i surové jemné frakce solné strusky a hledání vhodného experimentálního poměru pojivového materiálu pro tvorbu tělísek z geopolymery a cementu. Vyhodnocení probíhalo na základě vyluhování, pozorování solidifikované solné strusky ve tvaru tělísek a měření výtěžnosti zvolených postupů. Použitím zkonstruovaných aparatur bylo umožněno hledat nejvhodnější podmínky pro získání vyloužené frakce a tím napodobit technologický postup v praxi. Solnou strusku se podařilo stabilizovat a solidifikovat procesem cementace. Po odsolení a odplynění byl odpad zbaven nebezpečných vlastností. V závěru práce jsou shrnuty postupy pro zpracování, jejich realizace a využití solné strusky do praxe.

Klíčová slova: hliník, solná struska, odpad, recyklace, metody zpracování.

ABSTRACT

This diploma thesis addresses the issue of the utilisation of salt slag. The Slag is formed during secondary processing of aluminum. Due to its toxic properties, the slag is relatively dangerous and problematic product, which is being dealt with almost all over the world. The aim was to find and examine a method which thoroughly washes the salt slag removing the salts from the administration of fluxes during production and allows further experimental processing. Toxic gases formed during the leaching of the fine slag fraction. These gases were subjected to hydrolysis in a fluidized bed and distillation apparatus. The next step was to solidificate both leached and raw fine fractions of salt slag searching for a suitable experimental ratio of binding material for the formation of geopolymer and cement bodies. The evaluation was based on leaching, observation, measurement of efficiency and yield of

selected procedures. By using the constructed apparatuses, it was possible to find the most suitable conditions for obtaining the leached fraction and thus to imitate the technological process in practice. The salt slag was stabilized and solidified by the cementation process. After desalination and degassing, the waste was stripped of hazardous properties. At the end of the work procedures for processing, their implementation and use of salt slag in practice are summarized.

Keywords: aluminium, salt slag, waste, recycling, treatment methods, slag processing.

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za jeho trpělivost, ochotu pomoci a cenné rady při vypracování diplomové práce, a především za čas, který mi věnoval po celou dobu při konzultacích.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I.	12
TEORETICKÁ ČÁST	12
1 HLINÍK.....	13
1.1 CHEMICKÉ A FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI HLINÍKU	13
1.2 VÝSKYT HLINÍKU V PŘÍRODĚ	14
1.2.1 BAUXIT	14
1.3 SLOUČENINY HLINÍKU	15
1.4 VYUŽITÍ HLINÍKU	16
1.5 HLINÍK A RECYKLACE ODPADU	16
2 PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU	18
2.1 PRIMÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU	18
2.1.1 VÝROBA OXIDU HLINITÉHO BAYEROVOU METODOU	18
2.1.2 VÝROBA OXIDU HLINITÉHO SPÉKACÍ METODOU	21
2.1.3 ELEKTROLÝZA	21
2.1.4 RAFINACE HLINÍKU	22
2.1.5 LITÍ	22
2.2 INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE (IAI) - MEZINÁRODNÍ INSTITUT HLINÍKU	22
2.3 SEKUNDÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU	23
2.3.1 TECHNOLOGICKÁ ZAŘÍZENÍ PRO RECYKLACI SEKUNDÁRNÍHO HLINÍKU	24
25	
NÁSLEDUJÍCÍ KAPITOLA 2.3.1.1 PŘEDSTAVUJE ZAŘÍZENÍ, KTERÁ JSOU BĚŽNĚ POUŽÍVÁNA PŘI RECYKLACI SEKUNDÁRNÍHO HLINÍKU	25
3 SOLNÁ STRUSKA	27
3.1 SLOŽENÍ A VLASTNOSTI SOLNÉ STRUSKY	27
3.1.1 SLOŽENÍ SOLNÉ STRUSKY	27
3.1.2 VLASTNOSTI SOLNÉ STRUSKY	28
3.1.3 NEBEZPEČNÉ VLASTNOSTI SOLNÉ STRUSKY	28
3.1.4 VZNIK SOLNÉ STRUSKY	30
4 EMISE PŘI VÝROBĚ SEKUNDÁRNÍHO HLINÍKU	31
4.1 EMISE DO VODY	31
4.2 EMISE DO OVZDUŠÍ A JEJICH PREVENCE.....	31
5 EMISE PŘI ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY	33
5.1 EMISE DO VODY A PEVNÝ ODPAD	33
5.2 EMISE DO OVZDUŠÍ.....	34
6 METODY A POSTUPY PRŮMYSLUVÉHO ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY	35
6.1 REGENERACE SOLNÉ STRUSKY	35
6.2 SPOLEČNOST ENGITEC TECHNOLOGIES S.P.A., ITÁLIE	36
6.3 SPOLEČNOST RVA, FRANCIE	36
6.4 SPOLEČNOST (ALUMITECH; ALERIS), NOVELIS INC., USA.....	37
6.5 REMET, SPOL. S.R.O., ČESKÁ REPUBLIKA, BRNO	37
6.6 SPOLEČNOST KVS EKODIVIZE, A.S. ČESKÁ REPUBLIKA, HORNÍ BENEŠOV	38
7 DALŠÍ METODY A POSTUPY PRO ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY	39
II.	42
PRAKTICKÁ ČÁST	42

8	PŘÍSTROJE A POMŮCKY POUŽITY V EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI.....	43
8.1	LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	43
8.1.1	LABORATORNÍ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE.....	43
8.2	POUŽITÉ POSTUPY A METODY V EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI.....	44
8.2.1	PŘESETÍ A PŘÍPRAVA SOLNÉ STRUSKY	44
8.2.2	CHARAKTERIZACE ODPADU VZORKU.....	44
8.2.3	VÝLUH PO DOBU 24 HODIN.....	44
8.2.4	VÝLUHOVÝ TEST ODPADU, METODA „A“	45
8.2.5	VÝLUHOVÝ TEST ODPADU, METODA „B“.....	45
8.2.6	VÝLUHOVÝ TEST ODPADU, METODA „C“.....	46
8.2.7	MĚŘENÍ KONDUKTIVITY VÝLUHŮ.....	46
8.2.8	STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK (RL105).....	46
8.2.9	STANOVENÍ CHLORIDŮ	47
8.2.10	STANOVENÍ AMONIÁKU KONDUKTOMETRICKOU TITRACÍ V KONDENZÁTU Z PLYNOVÉ APARATURY	47
8.2.11	STANOVENÍ FLUORIDŮ	48
8.2.12	MIKROSKOPOVÁNÍ VZORKŮ	48
8.2.13	SOLIDIFIKACE/STABILIZACE SOLNÉ STRUSKY.....	48
8.2.14	SOLIDIFIKACE PORTLANDSKÝM CEMENTEM	49
8.2.15	VYLUHOVÁNÍ TĚLÍSEK	49
8.2.16	POZOROVÁNÍ SOLIDIFIKOVANÝCH TĚLÍSEK	50
8.2.17	HYDROLÝZA VE FLUIDNÍM REAKTORU	50
8.2.18	STANOVENÍ KONCENTRACE KOVŮ – ZINEK, OLOVO, MĚĎ – ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS).....	51
8.2.19	STANOVENÍ K A Na POMOCÍ ATOMOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	51
8.2.20	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE	52
8.2.21	DESTILAČNÍ APARATURA	52
8.2.22	VYMÝVÁNÍ JEMNÉHO FRAKCE SOLNÉ STRUSKY ZA VARU A DETEKCE NH ₃	53
8.2.23	APARATURA S PLYNOMĚREM PRO MĚŘENÍ PLYNU NH ₃ Z FRAKCE SOLNÉ STRUSKY	53
	54	
9	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	55
9.1	ANALÝZA SOLNÉ STRUSKY.....	55
9.1.1	VYLUHOVÁNÍ A ODSOLOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY	55
9.1.2	STANOVENÍ FLUORIDŮ	57
9.1.3	RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE – PRVKOVÁ ANALÝZA	58
9.1.4	STANOVENÍ KONCENTRACE KOVŮ – ZINEK OLOVO, MĚĎ	60
9.1.5	STANOVENÍ K A Na POMOCÍ AAS	60
9.2	SOLIDIFIKACE/STABILIZACE JEMNÉ FRAKCE SOLNÉ STRUSKY	61
9.2.1	HYDROLÝZA VE FLUIDNÍ APARATUŘE	62
9.2.2	MĚŘENÍ PŘÍTOMNOSTI AMONIÁKU	63
9.2.3	STANOVENÍ AMONIÁKU V ROZTOKU Z APARATUR (DESTILAČNÍ APARATURA, FLUIDNÍ APARATURA).....	64
9.2.4	PLYNOVÁ APARATURA	64
10	NÁVRH ODSOLOVÁNÍ – VÍCESTUPŇOVÁ EXTRAKCE	68
	ZÁVĚR69	

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	71
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	75
SEZNAM TABULEK	76
OBRÁZKY.....	77
PŘÍLOHA P I:	82

ÚVOD

Téměř celý svět řeší problematiku s využitím odpadu. S rostoucí populací se zvyšuje spotřeba komodit a surovin. Zároveň ale roste množství vyprodukovaného odpadu. Dovolím si tvrdit, že otázka recyklace odpadu bude v budoucnu stále více aktuálnějším tématem.

Hliník je surovina vyráběna dvěma cestami – primárně a sekundárně. Primární výroba hliníku spočívá v použití surového bauxitu. Sekundární výrobu hliníku charakterizuje využití hliníkového šrotu z recyklace. Právě při sekundárním zpracování hliníkového odpadu vzniká v rotačních pecích solná struska. Tato hmota obsahuje 5 – 7 % zbytkového podílu kovového hliníku, 15 – 30 % oxidu hlinitého, 30 – 50 % chloridu sodného, 15 – 30 % chloridu draselného a další kontaminanty – karbidy, sulfidy, fosfidy a nitridy. Pro své toxické vlastnosti a vysokou schopnost vyluhování je nebezpečná pro životní prostředí a nakládání s ní vyžaduje mnohá opatření. V České republice je skládkování solné strusky zakázáno. Byť je solná struska nazvána odpadem, existují laboratorní experimenty a metody, které jsou z ní schopny vytěžit soli a kovový hliník. Těmito postupy se může solná struska stát cennou surovinou vhodnou pro další využití například v metalurgii a stavebnictví.

Bohužel jen asi polovina vznikající solné strusky je zregenerována. Tavicí soli jsou na trh dodávány jen od několika málo zahraničních dodavatelů. Právě výrobci strusku regenerují, jelikož výtěžky z ní vrací zpět do procesu zpracovávání. V praxi to vypadá obvykle tak, že solná struska je nakládána do prázdných kamionů, které přivezly do hliníkárně tavící sůl. Jelikož je množství strusky obvykle vyšší než množství využitých tavících solí, je solná struska za nějakou dobu nahromaděna v hliníkárnách.

Diplomová práce se zabývá využitím solné strusky z recyklace hliníku. První část teoretické práce byla věnována popisem a seznámením s prvkem hliníku, jeho výrobou, využití a použití v praxi. Druhá část předkládá pojem solné strusky, její charakteristiku a průmyslové postupy zpracování v České republice i ve světě. Důležitou částí je také zmínka o potencionálních problémových emisích při výrobě a zpracování tohoto kovu. Praktická část uvádí laboratorní metody, kterými byla solná struska podrobena.

Zadání a cílem této práce spočívalo v navržení a použití co nejvhodnější metody a navržení dalšího postupu zpracování ze solné strusky, která neponese známky toxicity a následně bude vhodná pro další využití v praxi.

I. TEORETICKÁ ČÁST

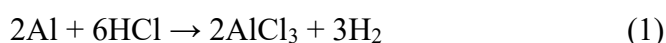
1 HLINÍK

1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti hliníku

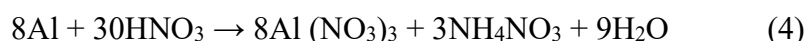
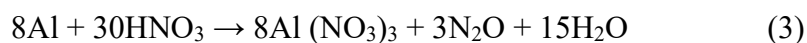
Hliník je nestálý, tažný, měkký, kujný a stříbřitě šedý kov. Je charakteristický skvělou elektrickou a tepelnou vodivostí. Teplota tání činí 660 °C, teplota varu 2519 °C a hustota 2702 kg.m⁻³. Tento prvek krystaluje v kubické krystalografické soustavě. Hliník velmi dobře reaguje s atmosférickým kyslíkem. Na samotném kovu se vytvoří tenká vrstva oxidu hlinitého, která jej chrání před oxidací. Touto reakcí neboli pasivací je zajištěna odolnost hliníku proti korozi, zvyšuje ošetrivost a kvalitu produktu. Pasivace může být urychlována elektrolytickou povrchovou úpravou zvanou eloxování. Eloxování je elektrochemický proces, kdy dochází k anodické oxidaci povrchu hliníku. Na povrchu hliníku dochází k tvorbě rovnoměrné kompaktní vrstvy oxidů, která zlepšuje chemickou odolnost a tvrdost samotného kovu. [1; 2; 3]

V přírodních nalezištích se vyskytuje výhradně v podobě sloučenin hliníku, které jsou rozptýleny v zemské kůře. Elementární hliník byl laboratorně připraven roku 1825 dánským fyzikem Hansem Christianem Oerstedem. [1; 4]

Hliník má amfoterní charakter. S kyselinami tvoří hlinité soli Al³⁺, se silnými zásadami reaguje hliník za vzniku tetrahydroxohlinitanů [Al(OH)₄]⁻ [1]:



Reakce hliníku s kyselinou dusičnou probíhají bez uvolňování vodíku, se zředěnou kyselinou vzniká oxid dusný, reakcí hliníku se značně zředěnou kyselinou dusičnou vzniká dusičnan amonný:



S halogeny se slučuje přímo a reakce jsou silně exotermní. S bromem v kapalném skupenství, reaguje práškový hliník za vývoje plamene. Se selenem a tellurem reaguje téměř výbušně za vzniku selenidu Al₂Se₃ a telluridu Al₂Te₃. S dusíkem se slučuje na nitrid AlN. Nitrid AlN vznikne dosažením teplot okolo 800 – 1200 °C. Hliník s amoniakem reaguje za

přítomnosti vzniklého nitridu při teplotě nad 600 °C. Reakce hliníku se sírou proběhne za vzniku hydrolyzujícího sulfidu hlinitého Al_2S_3 od teploty 150 °C [1].

Za mírně zvýšené teploty okolo 70 – 100 °C reaguje s peroxidy a superoxidy alkalických kovů, a to za vzniku alkalických hlinitanů [1]:



1.2 Výskyt hliníku v přírodě

V přírodě nalezneme hliník, který je směsí dvou izotopů ^{26}Al a ^{27}Al a nachází se v necelých 250 minerálech. Mezi ty nejvýznamnější minerály patří alunit, nefelin, kaolinit, silimanit, korund, diaspor, spinel, gibbsit, boehmit, kyanit a andaluzit (Tab.č.1). Nejhodnotnější a ekonomicky nejvyužitelnější rudou pro výrobu hliníku je bauxit [1].

Tab. č. 1 Nejvýznamnější minerály obsahující prvek hliník [1]

Minerál	Chemický vzorek	Podíl Al_2O_3 v %
korund	Al_2O_3	100
diaspor, boehmit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	85
spinel	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	71
gibbsit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	65,4
kyanit, andaluzit, silamanit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	63
kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	39,5
sericit	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,4
alunit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$	37
nefelín	$(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	32,3 - 35,9
leucit	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	23,5

1.2.1 Bauxit

Bauxit se nejčastěji vyskytuje v subtropích a tropech. Bauxit vzniká zvětráváním vyvřelin. Tato hornina obsahuje hydratované oxidy hliníku – gibbsit, diaspor, boehmita, přiměsí ve

formě křemičitanů, jílu, usazenin, hydroxidů železa, hliníku a nečistot. Stopové prvky, které můžeme klasifikovat ve velmi malém množství (ppm), ve složení v bauxitu jsou – Cr, Pb, Nb, V, Zr, Cu, Co, Ba, Sn, In, Ga, Y, Li, Mn, Sr, As [1; 5; 6].

V mineralogické terminologii je bauxit definován jako zbytková jílová hornina, seskupená primárně z hlinitých hydroxidů vznikající v tropických oblastech chemickým zvětráváním. Bauxit lze podle geologického původu rozdělit na usazeninové, lateritické a karstové. Nejvíce obsaženým z celkového množství tvoří lateritický bauxit (86 %), vznikající zvětráváním a nacházející se u rovníku Země. Karstový bauxit (13 %) je vytvořen v krasových podložích s nalezišti v Číně, Evropě a pacifické oblasti. Usazeninový bauxit představuje pouze 1 % z celkového množství. V celosvětovém měřítku představuje Jamajka, Brazílie, Austrálie a Čína nejvyšší výtěžnost v těžbě bauxitu. Na výrobu hliníku o hmotnosti 1 tuny je potřeba téměř 4 – 6 tun bauxitu [5].

Dále se uvádí dva typy této horniny – autochtonní a alochtonní bauxit. Primární autochtonní bauxit je navázán na mateční horninu a je méně kvalitní. Sekundární alochtonní bauxit je naopak tvořen sedimentací z naplavenin a je mnohem kvalitnější. Kvalitu sekundárního bauxitu určuje míra vymytí SiO_2 a Fe_2O_3 v průběhu transportu [1; 6].

1.3 Sloučeniny hliníku

V podobě sloučenin se hliník vyskytuje nejčastěji v oxidačním čísle III. Mezi nejdůležitější sloučeninou jednomocného hliníku je AlCl_3 , který vzniká jako meziproduct při chemické rafinaci hliníku. V případě dvoumocného hliníku se jedná o Al_2O_3 . Hlinité soli ve vodných roztocích jsou bezbarvé. Bílé látky jsou charakteristikou pro nerozpustné hlinité sloučeniny. Výjimkou je světle žlutá sloučenina karbidu Al_4C_3 [1; 5].

Mezi nejdůležitější zástupce slitin hliníku se řadí magnalium (hliník/hořčík 10 – 35 %), silunium (hliník/křemík 13 – 25 % Si), hydronalium (hliník/hořčík), pental (hliník/hořčík/křemík) a duraluminium (hliník/měď/hořčík/mangan/křemík) [5].

Pro dosažení lepší charakteristiky hliníku, můžeme použít legování pomocí jednoho či více prvků. Dochází ke změně chemického složení a tím vylepšení jeho vlastností:

- technologické vlastnosti: křemík zlepšuje slévárenské vlastnosti Al
- pevnost: měď a hořčík (duraly – slitiny)
- chemické vlastnosti: stříbro napomáhá k odolnosti některých vybraných slitin proti korozi [5].

1.4 Využití hliníku

Vzhledem k výborným vlastnostem hliníku je jeho použití velmi všestranné. Vyznačuje se elektro pozitivitou, dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí, zdravotní nezávadností, bariérovou vlastností, snadno se zpracovává, je odolný vůči korozi, má nízkou hustotu a je vysoce tvárný.

Největší použití tohoto kovu a jeho slitin je v automobilovém průmyslu, leteckém průmyslu, stavebnictví, elektrotechnice, elektronice, pro aplikaci obalových materiálů, strojírenství dokonce i v potravinářství a kosmetice [7; 8].

1.5 Hliník a recyklace odpadu

Každé zvýšení jmenovaných odvětví průmyslu vytváří odpad, který je následně zpracován, popřípadě se hledají technologické cesty, jak nejlépe recyklaci umožnit a výtěžek zpracovat. Čisté hliníkové produkty neobsahující žádnou příměs, lze použít k výrobě nového hliníku.

V potravinářství a obalovém průmyslu je zastoupen hliník v kombinaci s příměsí jiných materiálů a látek – hliník a železo (nádoby od sprejů), pryž (pogumování obalových materiálů) a například také plast. Recyklaci může znemožnit znečištění odpadu (tuky, barvy). Problematické je také třídění nápojových kartonů. Tento obalový materiál používaný v potravinářství se skládá ze 75 % z kartonu (papíru), 20 % plastu a 5 % z tenkostěnného hliníku. Velkým zpracovatelem tenkostěnného hliníku je Kovošrot Moravia. Z plechovek a potravinářských folií je vyráběn granulát. V hutích nachází uplatnění jako redukční činidlo při aluminotermickém zpracování při výrobě neželezných kovů. Plná kapacita zpracovatelské linky (až 150 t/měsíc) není zcela využita, jelikož z českých zdrojů je náročné získat vytríděné plechovky. Plán Evropské unie zní, že do roku 2025 bude sběr hliníkových obalů na území České republiky 50 % a v roce 2030 dokonce 60 %. [9; 10; 11; 12].

V průběhu let 2020 – 2021 vznikly iniciativy o edukaci společnosti s cílem zaměřeným na třídění hliníkových obalů od komerčních nápojů a výrobků. Smyslem těchto činností je zvýšit efektivitu sběru, recyklace a její následného znovupoužití. Do tohoto trendu se zapojují města. Například budováním sběrných míst, pro stále rostoucí odpad hliníkových kapslí z kávovarů [13; 14].

V celosvětovém měřítku bylo v roce 2010 vytvořeno okolo 56 milionů tun hliníkového kovu a recyklováno přibližně 18 milionů tun zbytku. V porovnání s rokem 1990 kdy bylo vyrobeno 28 milionů tun a recyklováno 8 milionů tun zbytků, vzrostla nejen poptávka po

této surovině, ale také její zpracování v odpadovém průmyslu. Do roku 2020 celosvětová poptávka po hliníku vzrostla až na 97 milionů tun a 31 milionů tun bude dodáno do recyklace. V odvětví sekundárního zpracování hliníku bylo v roce 2006 vyrobeno okolo 200 kg hliníku na každou tunu primárního hliníku [15].

Výroba hliníku je ve srovnání s jinými materiály energeticky náročným odvětvím, vykazující rozdíl v energii ve srovnání mezi primární a sekundární výrobou hliníku. Primární výroba vyžaduje 174 – 186 MJ / kg a sekundární produkce pouze 10 – 20 MJ / kg. Příčinou tak značného rozdílu je fakt, že surovinou pro sekundární výrobu jsou zbytky hliníku, šrot (použité hliníkové výrobky) a primární kovový hliník [15].

Následující kapitoly 2. 1. a 2. 2. podrobněji charakterizují výrobu a recyklaci primárního a sekundárního hliníku. Zde je podrobně rozvedena problematika tohoto kovu a jeho následného využití v praxi. Při recyklaci sekundárního hliníku, vzniká velmi nebezpečný odpad s názvem solná struska. Kapitola číslo 3. 1. 1. a 3. 1. 2. se věnují složením a vlastnostmi tohoto nebezpečného odpadu.

2 PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU

2.1 Primární výroba hliníku

Samotné získání a zpracování rudy je velmi environmentálně a energeticky náročný proces. V důsledku tohoto faktoru vznikají emise a další znečišťující látky spojené s logistickými cestami a výrobou oxidu hlinitého. Výroba primárního hliníku se skládá ze tří kroků: těžba bauxitu, výroba aluminy a rafinace.

Nejznámější procesy pro zpracování primárního hliníku jsou Bayerova metoda, spékací metoda a Hall-Héroultova elektrolýza. Při výrobě čistého Al_2O_3 je v moderní technologii známo mnoho způsobů. Z hlediska amfoterní vlastnosti oxidu hlinitého je možno získání rudy kyselou i zásaditou metodou. Významný environmentální problém primární výroby hliníku (Hall-Héroultova elektrolýza) je tvorba skleníkových plynů, perfluorované uhlovodíky (CF_4 –tetrafluormethana C_2F_6 –hexafluorethan), tvořící se během elektrolýzy. Perfluorované uhlovodíky mají vyšší potenciál globálního oteplování než CO_2 . [5; 6; 16].

2.1.1 Výroba oxidu hlinitého Bayerovou metodou

V celosvětovém měřítku se jedná o nejrozšířenější metodu pro výrobu oxidu hlinitého. Vstupní surovinou je bauxit. Tento proces plně využívá termodynamické vlastnosti hydroxidu hlinitého. Hlavní sloučeniny na bázi hliníku v bauxitu při tomto procesu jsou: trihydrát oxidu hlinitého–gibbsite, γ - monohydrát oxidu hlinitého–boehmit a α -monohydrát oxidu hlinitého – diaspor.

Základní podstatou výrobního postupu se staly dva jevy. Rakouský chemik Karel Josef Bayer objevil samovolný rozklad roztoků hlinitanu sodného a následné vylučování hydroxidu hlinitého. Druhým objevem bylo zjištění, že oxid hlinitý lze tlakově loužit působením hydroxidu sodného za vzniku hlinitanu sodného. Po odseparování pevné a kapalné fáze představují tyto nerozpuštěné zbytky odpad ze zpracování bauxitu, který se označuje jako červený kal.

Červený kal je alkalický a jeho složení závisí na kvalitě bauxitu. Může obsahovat 3 – 12 kg NaOH na 1 tunu vyrobeného oxidu hlinitého. V praxi bývá ukládán do speciálních, izolovaných odkališť, které jsou konstruována v místě výroby. Přebytečná voda z odkališť je navracena zpět do výrobního procesu a znovu použita pro počáteční loužení v autoklávu [16; 17; 18].

Při výrobě Al_2O_3 je důležité dodržet a sledovat chemickou čistotu a mineralogické složení bauxitů. Bauxitový modul, což znamená stupnice pro hodnocení těchto vlivů, člení bauxity vhodné a nevhodné pro výrobu oxidu hlinitého.

Pro výrobu Bayerovou metodou jsou vhodné bauxity s hodnotou $M=10$ a více, pro metodu spékací popřípadě kombinovanou výrobu $M > 5$ a < 8 bauxity jsou nevyhovující pro výrobu této suroviny. Schematicky je Bayerův proces znázorněn na obrázku číslo 1 [5; 16; 17].

2.1.1.1 Popis Bayerovy metody

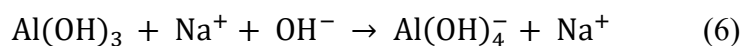
1. *Úprava bauxitu* – příprava bauxitu začíná při fázi drcení, promývání a odstranění jílových minerálů. Drcení probíhá v čelistovém či kladivovém drtiči na částice menší než 50 mm. V této fázi je velmi důležitá velikost zrn z důvodu dosažení vysoké účinnosti rozkladu a následnému zamezení usazování a minimalizování abrazivního efektu.

2. *Desilikace* – po drcení je upravená suspenze bauxitu zahřívána téměř na teplotu rozkladu. Během fáze je reaktivní křemičitý podíl rozpuštěn v leptavém roztoku. Následně jsou z roztoku odstraněny vysrážením sodnohlinité hydrosilikáty. Někdy je použita před desilikace, která probíhá ještě před rozkladem v autoklávu.

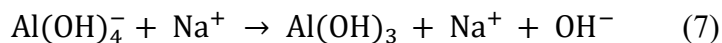
3. *Loužení bauxitu a jeho následný rozklad* – Vyluhování probíhá za přítomnosti roztoku hydroxidu sodného, popřípadě matečnými roztoky při určité teplotě a tlaku vyšším, než je tlak atmosférický [3].

Chemická reakce Bayerovy metody [5]:

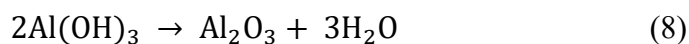
- v autoklávech je bauxit loužen v horkém roztoku NaOH. Vzniklé oxidy železa a křemičitany jsou odstraněny. Vzniká červený kal.



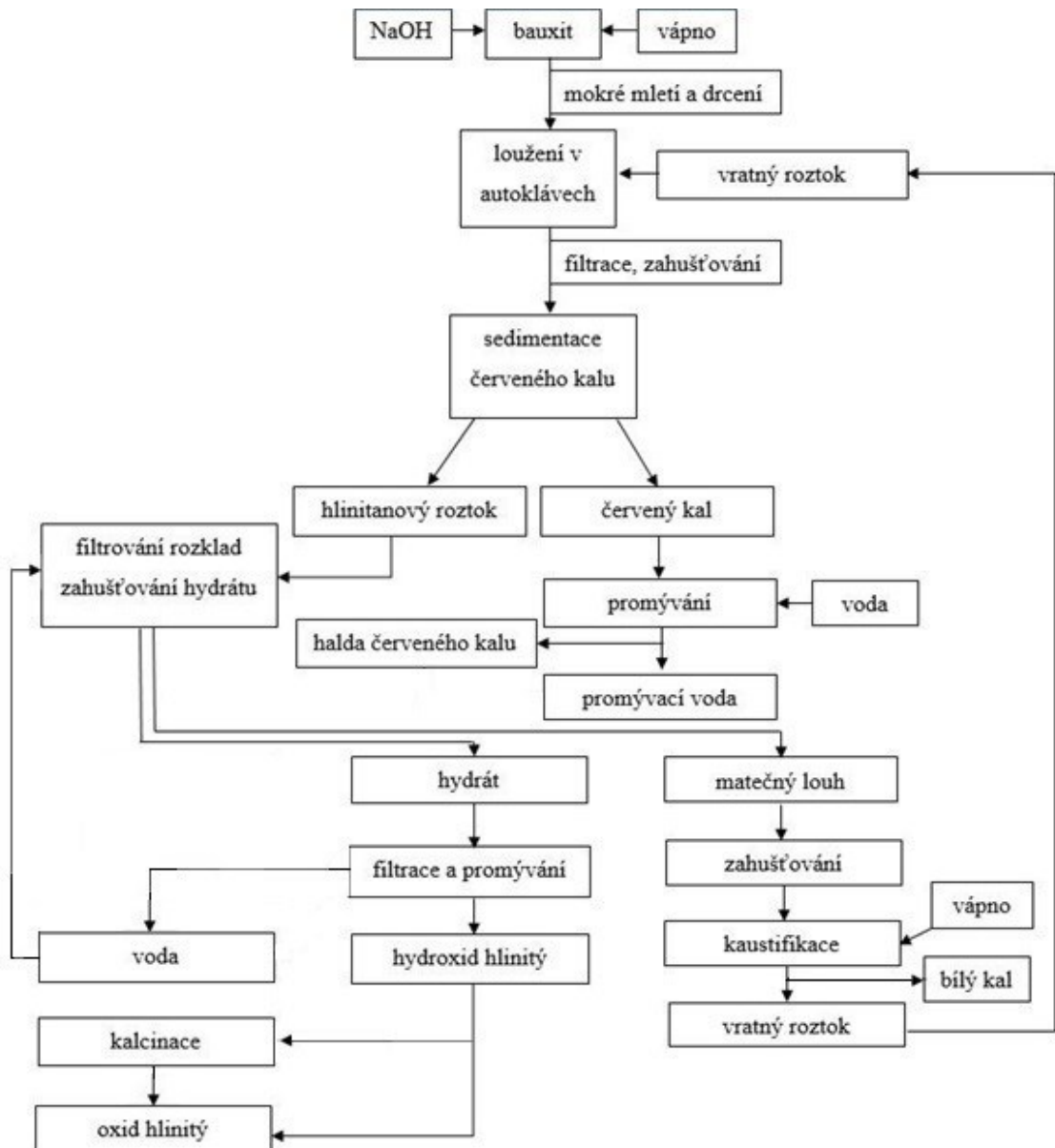
- do procesu nastupuje ochlazení a hydrolyza,



- hydroxid hlinitý se odfiltruje, vysuší a kalcinuje při 1200 °C,



- vzniká Al_2O_3 [5].



Obr. č. 1 Schéma Bayerovy metody [5]

2.1.1.2 Vliv podmínek pro vyluhování bauxitu a získání Al_2O_3

Velmi důležité parametry pro vyluhování bauxitu a získání plnohodnotného Al_2O_3 jsou:

- teplota a tlak v autoklávu – pokud stoupá teplota a tlak, stoupá také výtěžnost Al_2O_3 , loužení se zkracuje
- doba loužení – závislost na mineralogickém složení hydroxidu hlinitého obsaženého v bauxitu [5]
- koncentrace loužícího roztoku – s rostoucí koncentrací loužícího roztoku, se dosahuje i vyšší výtěžnost Al_2O_3

- přítomnost vápna – zvýšení množství vápna v autoklávu vede k vyšší výtěžnosti Al_2O_3 [5]

2.1.2 Výroba oxidu hlinitého spékací metodou

Tento proces je úspěšný při zpracování méně obohaceného bauxitu, který má vyšší obsah SiO_2 . Princip metody spočívá ve spékání bauxitů se sodou a vápencem. Spojením těchto tří látek vznikne spečenec, který je rozpustný ve vodě. Vyluhováním spečence vzniká hlinitanový roztok. Průběhu procesu vzniká odpad zvaný hnědý kal, který se následně odfiltruje a vzniklý hlinitanový roztok se za působením karbonizace CO_2 rozkládá. Výsledkem této reakce je vznik hydroxidu hlinitého a matečního roztoku (uhličitanu sodného – Na_2CO_3). Matečný roztok je recyklován na začátek procesu do větve mokrého mletí a spékání. Hydroxid hlinitý projde procesem odfiltrování, čištění a kalcinací [5].

2.1.3 Elektrolýza

Principem metody je působením elektrického proudu a roztavených solí na oxid hlinitý. Elektrolýza probíhá v elektrolyzních pecích, kdy oxid hlinitý spolu kryolitem Na_3AlF_6 , reaguje při teplotě $960\text{ }^\circ\text{C}$. Je to samostatný, uzavřený systém. Obsahuje uhlíkové katody, které se nachází na spodní části elektrolyzéro a uhlíkovou anodu ponořenou do roztavené lázně. Do roztaveného elektrolytu, kde je umístěná uhlíková katoda, se přidává oxid hlinitý. Ten se za těchto podmínek rozpouští v kryolitu a následně se pomocí napětí na elektrolyzéro rozkládá na kovový hliník. Dochází k anodové a katodové reakci. Kovový hliník klesá ke katodě a kyslík oxiduje uhlíkovou anodu. Tento proces je také nazýván Hall-Héroultova elektrolýza. Výsledkem je čistý hliník s hodnotou čistoty okolo 99,0 – 99,9 % [5; 7].

Tekutý hliník je usazován na katodě ve spodní části článku. V průběhu elektrolýzy je kyslík z oxidu hlinitého zachytáván s uhlíkovou anodou a vytváří oxid uhličitý a oxid uhelnatý.

Existují dva typy elektrolytických článků:

- Søderberg článek (jedna kontinuální anoda vyrobená z kalcinované pasty, ropného koksu a černouhelného dehtu). Pro sběr plynů vytvořených v průběhu procesu se používají plynové clony, nainstalované ve spodní části anodového pouzdra. Nashromážděné výpary jsou následně spalovány v hořácích za účelem snížení emisí dehtů a PAH (polycyklické aromatické uhlovodíky) [19].
- Prebake článek (více anod, vyrobeny ze směsi kalcinovaného ropného koksu, recyklovaných anodových zbytků a dehtové směli). Systém pro sběr plynu používá

suchý oxid hlinitý. Pracuje na principu pračky, odstraňuje fluoridy a zbytky dehtu. Fluorovaný oxid hlinitý je přefiltrován a dováděn zpět do článků [19].

2.1.4 Rafinace hliníku

Zbavení nečistot neboli rafinace je v primární výrobě poslední krok k dosažení vysoce čistého hliníku s až hodnotou 99,99 %. Při výrobě komplikovaných útvarů z hliníku je velmi důležitá čistota a úprava vstupního materiálu. Nečistoty v podobě sloučenin a prvků se odstraňují několika technologickými postupy. Roztavený hliník může obsahovat rozpuštěné kovy, plyny, exogenní a endogenní inkluze. Často také oxidy a sloučeniny jako jsou nitridy, sulfidy, karbidy, boridy, halogenidy a fosfidy. Z plynů je přítomen vodík, ostatní plyny při kontaktu s kovem jsou inertní, popřípadě tvoří nerozpustné sloučeniny [5].

V případě nerozpustných částic se uplatňuje metoda usazování, filtrace, probublávání, odsátí taveniny nebo vyplavení. Naopak rozpustné části se přemístí nebo transformují a odstraňují se probubláváním inertním a reaktivním plynem, popřípadě rafinačními solemi nebo působením vakua [3; 15].

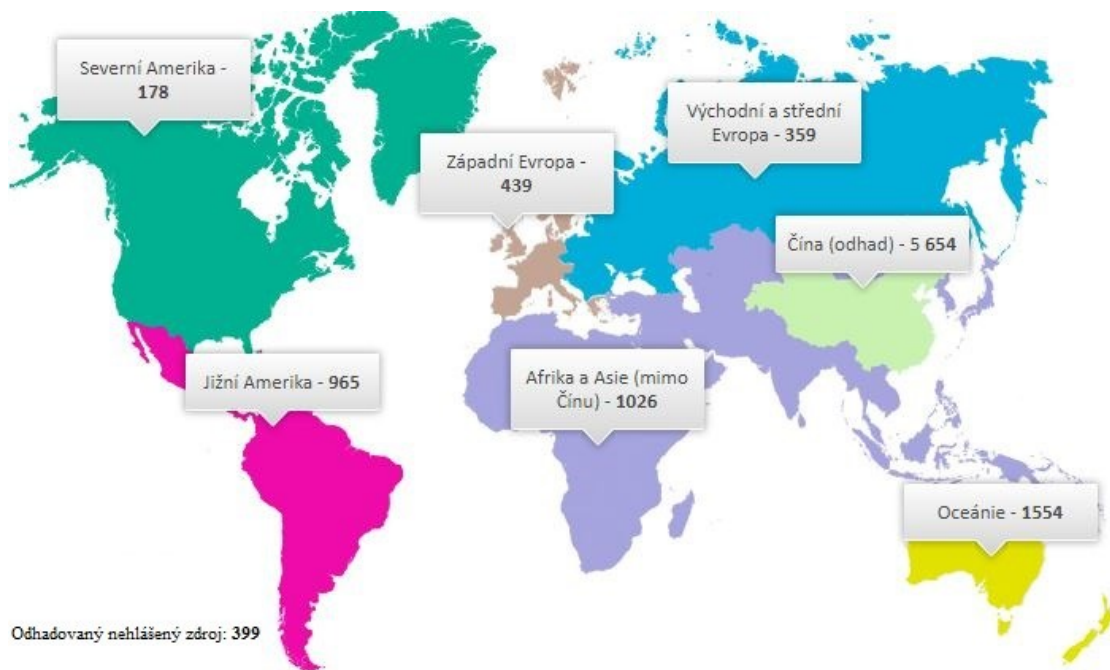
2.1.5 Lití

Tato metoda spočívá v odlévání čepů, desek a T-ingotů do kokil. Stroje mají vertikální podobu a za přítomnosti chladicí kapaliny (vody) dochází k ochlazování kovových kokil. Upínací stůl ve spodní části kokil se v průběhu odlévání ingotů spouští směrem dolů.

Další metody odlévání využívají použití kovových stabilních či pohybujeících kokil nebo plynulé lití plechů. Vzniklá struska v této fázi procesu je odebírána z povrchu tekutého materiálu [17].

2.2 International Aluminium Institute (IAI) - Mezinárodní institut hliníku

Společnost IAI se od roku 1972 podílí na monitoringu podniků a společností, které se zabývají výrobou bauxitu, oxidu hlinitého, výrobou hliníku a také jeho recyklací. Prostřednictvím IAI jsou dány cíle, kterými se zabývá spolu s členskými státy z celého světa. Například podpora moderních, technologických postupů výroby a recyklace, shromažďování relevantních informací a statistik. Dále také rozvíjení povědomí o využití tohoto kovu a jeho cenných vlastnostech [20].



Obr. č. 2 Světová produkce oxidu hlinitého [20]

Předkládaná mapa obrázek číslo 2, zobrazuje celkovou produkci oxidu hlinitého bez dalšího průmyslového a technologického zpracování. Údaje zobrazují dvě složky výroby hliníku – Al_2O_3 metalurgické kvality a Al_2O_3 chemické kvality. Data jsou odebírány z dobrovolných zpráv členských i nečlenských společností AIA. Statistika je aktuální k měsíci březen roku 2021. Prvenství má Čína, která je nejen hlavním výrobcem, ale také vývozcem této suroviny. Vývoz hliníku v roce 2020 činil v hodnotě přes 24 miliard USD. [20]

2.3 Sekundární výroba hliníku

Sekundární výroba je důležitá v oblasti zpracovávání hliníkových odpadů. Jedná se v podstatě o konečný recyklační proces starého hliníkového šrotu neboli jeho recyklace. Při porovnání s primární výrobou je recyklace šetrná k životnímu prostředí a energii. Odhadem vyžaduje méně než 5 % energie a je uvolněno pouze 5 % emisí skleníkových plynů. Celosvětový zájem po této surovině stále vyšší. Studie uvádí, že v roce 2020 vzrostla poptávka na 97 milionů. Recyklace hliníku umožňuje snižovat spotřebu surovin pro jeho výrobu z přírodních zdrojů [5; 16].

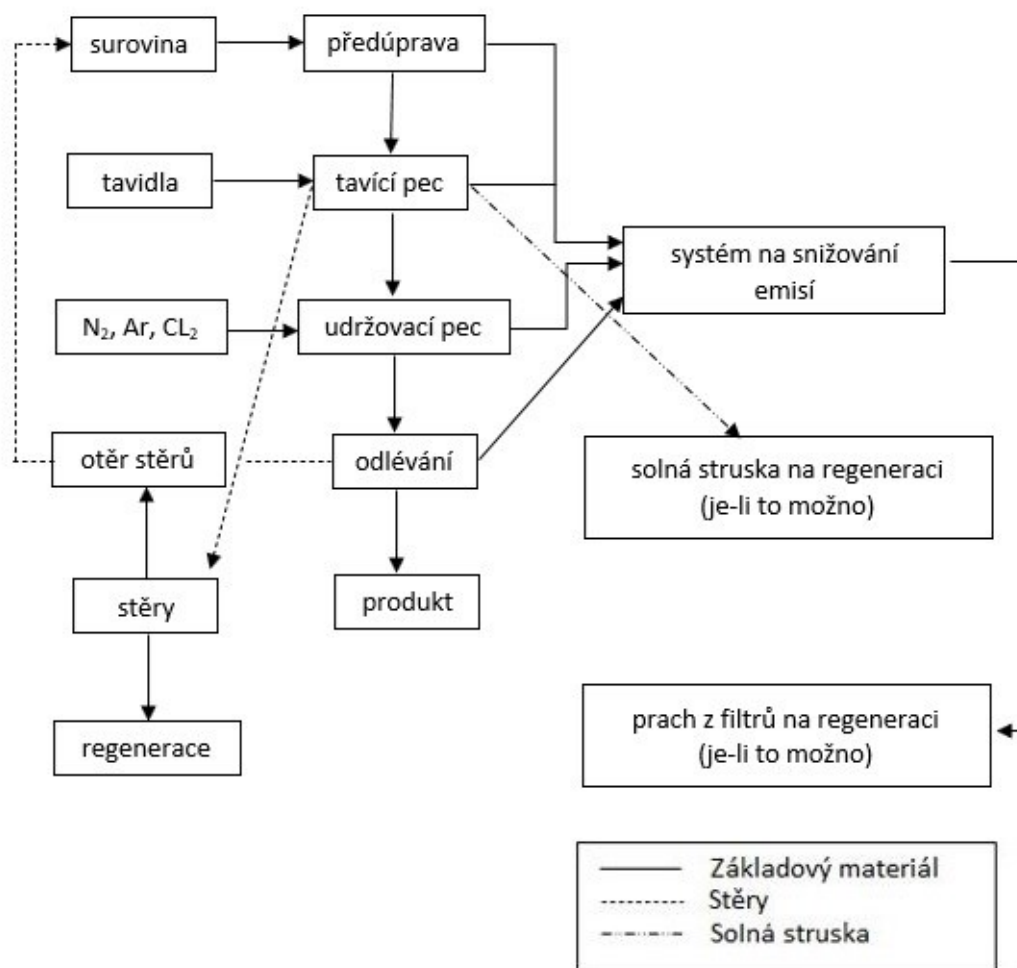
Obecně řečeno existují dva druhy hliníkového šrotu – nový (výrobní šrot) a starý šrot. Nový (výrobní) šrot pochází přímo z výrobních procesů. Je velmi snadno recyklovatelný, zatímco

starý šrot je těžce recyklovatelný, může být složen z různých zdrojů použitého hliníkového kovu. Další nevýhodou u starého šrotu je možná kontaminace cizími prvky a organickými látkami [21].

Typickým zdrojem tlustostěnného hliníkového recyklovatelného odpadu je průmyslový hliníkový odpad, stavební materiály, dráty, plechy, potrubí a hliníkové polotovary [22].

2.3.1 Technologická zařízení pro recyklaci sekundárního hliníku

Šrot je tříděn podle normy EU EN 13920 (obsah kovů, nečistot a zdroj sekundárního hliníku). Další specifikace a kategorizace vycházejí například ze Směrnice Rady (EU) č. 333/2011. Průmysl a státní specifikace jsou charakterizovány vlastními podmínkami pro třídění. V prvotní části výroby sekundárního hliníku je roztřídění na lité a tvářené slitiny (šrot). Část tvářeného slitiny je přetavována v nístějových či komorových pecích. Lité slitiny jsou přetavovány v rotačních pecích. Charakteristické části procesu tvoří předúprava, zavážka, tavení, stěr, udržování a úprava pecí pro konkrétní šrot. Velkým problémem je vznik solné strusky při tavení v rotačních pecích. Vznik solné strusky závisí na typu použitého šrotu, jeho znečištění a volbou zvolené pece. Obecné schéma procesu výroby sekundárního hliníku je znázorněno následujícím obr. č. 3 [19].



Obr. č. 3 Generické schéma postupu výroby sekundárního hliníku [19]

Následující kapitola 2.3.1.1 představuje zařízení, která jsou běžně používána při recyklaci sekundárního hliníku.

2.3.1.1 Rotační tavicí pec

Rotační tavicí pece, známé také pod názvem palivové pece se využívají pro tavení hliníkového šrotu a materiálů, které hliník obsahují. Tento proces se provádí pod vrstvou tavicích solí. Aplikace těchto solí mají za následek absorpci nečistot a oxidů ze šrotu a ochranu hliníkové taveniny před oxidační ztrátou. Nejčastěji používaným druhem tavicích solí jsou NaCl, KCl nebo CaF₂. Pracovní objem pece činí 500 až 700 kg hliníkového materiálu a teplotu odpadních plynů 1000 °C. Přičemž proces tání probíhá v teplotách o rozmezí 500 až 750 °C. Velký přínos tohoto procesu spočívá v manipulaci i s vysoce

kontaminovaným šrotem. Naopak nevýhodou je vysoká energetická náročnost a vznik solné strusky [5; 16].

2.3.1.2 Palivová pec nístějová

Palivové pece se uplatňují především k tavení velkého množství hliníku. Pracovní kapacita činí okolo 13 – 45 t. Moderní technologie využívá vysokorychlostní impulzní hořáky, obohacování spalovacího vzduchu O_2 , regeneraci spalin tepelnou izolací a rekuperaci. Například aplikací rekuperace při spalovacím procesu, lze zvýšit účinnost až o 15 %. Tavidla obsahují NaCl a KCl [5; 16].

Princip palivové pece spočívá v natavení šrotu z hliníku, spolu se solemi a pomocí přenosu tepla. Vzniklá vrstva je periodicky odstraňována z hladiny taveniny. Tato vrstva obsahuje černou strusku, která má charakteristickou sytě černou barvu. Může obsahovat ve své struktuře až 20 % kovového hliníku a 20 – 50 % oxidu hlinitého. Výhodou této metody je velkokapacitní použití pro tavení hliníku a poměrně nízká finanční náročnost. Nevýhoda spočívá ve vysoké produkci oxidů a v malé efektivitě. Při procesu dochází k velkým ztrátám hliníku [5; 16].

2.3.1.3 Tavidla

Při sekundárním výrobě hliníku jsou použita tavidla pro vylepšení vlastností kovu. Soli chloridu draselného, chloridu sodného, kryolitů a fluoridů brání oxidaci kovu, zvýšení tepelné účinnosti a absorpci nečistot. Použití různého množství tavidla může záviset na zvoleném druhu pece a případně koncentraci oxidu v surovině. V praxi jsou používány fluorovaná a žáruvzdorná tavidla.

Hliníkové slitiny mající při zpracování různorodé vstupní surovinu jsou taveny pod vrstvou krycích solí a tavidel [5; 17; 19].

Krycí soli musí splňovat:

- nižší měrnou hmotnost než hliníková tavenina
- teplota tavení a primární krystalizace musí být nižší než teplota hliníkové taveniny
- správné zvolení krycí soli, aby byla umožněna rafinace
- zamezení reakce se spalinami a s hliníkovou taveninou [5]

3 SOLNÁ STRUSKA

Termín solná struska je nejčastěji používán v metalurgickém oboru. Jedná se v podstatě o typický pozůstatek a odpad při přetavování kovu pod vrstvou soli v rotačních pecích. Solná struska je směs solí, oxidu hlinitého, kovového šrotu a nečistot. Vzniká při pokrytí pomocí solných směsí, díky kterým roztavený kov neoxiduje. Což následně vede k lepší a vyšší výtěžnosti použitelného tepelného procesu. Může nabývat tvaru pevných částic nebo prášku. V Evropských zemích je tento zbytkový materiál v metalurgii klasifikován jako nebezpečný odpad pro své toxické vlastnosti pro životní prostředí. Jakmile je solná struska nevhodně skladována (například na propustném podloží nebo v nezastřešených objektech) dochází k tvoření nebezpečných plynů, vyluhování a následnému smývání solí do kanalizačního systému a krajiny [19; 23].

3.1 Složení a vlastnosti solné strusky

3.1.1 Složení solné strusky

Solná tavidla, která se odpichují nejčastěji z rotačních pecích, jsou nazývána solnou struskou. Solná struska známá také jako hliníkový koláč, je jedna z produktů sekundárního zpracování hliníku. Je to šedočerný, velmi prašný a hrubý sypký materiál. Odpad z hliníkového šrotu, který obsahuje více, než 45 % Al je nazýván pěnou. Zatím co odpad obsahující méně než 45 % Al označujeme jako struska. Bílou strusku je možné definovat při vzniku primárního zpracování hliníku jako výroba hliníku elektrolýzou z oxidu hlinitého. Obsahuje jemný prášek ze stírání rozžhaveného hliníku a okolo 20 – 45% obnovitelného kovového hliníku. Naopak černá struska, která vzniká sekundárním zpracováním, obsahuje 10 – 20% kovového hliníku, soli 40 – 55 % a oxidu hlinitého okolo 20 – 50 %. Solná struska obsahuje 5 – 7% zbytkového podílu kovového hliníku, 15 – 30% oxidu hlinitého, 30 – 50% chloridu sodného, 15 – 30% chloridu draselného a další kontaminanty – karbidy, sulfidy, fosfidy a nitridy. Přítomné mohou být též toxické perzistentní látky – polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) [16; 19].

Elementární analýze se věnovali autoři Graczyk a kol., kteří stanovili zastoupení 30 chemických prvků, solí, halogenidů v solné strusce a solném koláči – Al: 25,5; Ba: 0,09; Be: <0,002, Ca: 1,23; Cd: <0,002; Cr: 0,09; Co: <0,01; Cu: 0,39; Fe: 1,58; Mg: 6,69; Mn: 0,14; Mo: <0,005; Ni: 0,02; Pb: 0,10; Si: 3,40; Sr: 0,01; Sn: 0,01; V: <0,02; K: 0,49; Na: 0,66; P: <0,10; Ti: 0,55; Zn: 0,25; Zr: <0,02; Cl: 0,59; F: 3,87; S: 0,22; C: 3,60; N: 0,54; H: 1,34

(hm. %). Dále bylo zjištěno množství methanu, které se ze strusky uvolní při reakci s vodou, pohybovalo v řádu jednotek $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ [16].

Autoři Bruckard a Woodcock, prezentovali výsledky chemické a mineralogické analýzy dvou vzorků solné strusky získané od australské firmy zpracovávající sekundární hliník. Stanovení obou vzorků proběhlo za použití Rentgenové difrakční analýzy (RDX). Byly nalezeny a stanoveny následující složky – hliník, nitrid hlinitý, oxid hlinitý, nitrid oxidu hlinitého, bayerit, slitiny hliníku a vápníku, korund, kryolit, halit, elpasolit, sylvin a diaoyudaorit [16].

Autoři Pereira a kol. zkoumali solnou strusku z portugalské firmy. Podle jejich výsledků je struska složena z heterogenní hmoty – soli ve vodě rozpustné (KCl, NaCl), menšinové zastoupení látek reagující s vodou a látky ve vodě nerozpustné (Al_2S , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-CaOSiO}_2$) [24].

3.1.2 Vlastnosti solné strusky

Struska je směsí elementárních kovů a nekovových materiálů. Přibližně na 100 kg roztaveného hliníku připadá 15 – 25 kg hliníkové strusky. Obecně je chemické složení ovlivněno metalurgickými procesy a podmínkami a druhem použité pece. Struska s vysokým obsahem kovu (více než 50 hm. % z celkové hmotnosti strusky) je tvořena při primárním zpracování hliníku. V porovnání se sekundární struskou není tak nebezpečná. Struska (s obsahem kovu 5 – 20 hm. % z celkové hmotnosti strusky) ze sekundárního zpracování hliníku je velmi specifickým odpadem [15].

Odpadní struska má vysoký podíl solí na bázi alkalických chloridů. Při laboratorních zkouškách bylo potvrzeno, že vodné výluhy ze strusek překračovaly desetinásobně povolené limity III. výluhové třídy. Při bližším zkoumání vzorku byl zjištěn vysoký obsah chloridu a fluoridů. Vysoká reaktivita strusek z recyklace hliníkových slitin nastává při kontaktu s vodou, při kterém nastává vývoj plynné fáze. Tato plynná fáze je tvořena amoniakem a vodíkem s možnou příměsí metanu [23].

3.1.3 Nebezpečné vlastnosti solné strusky

Podle vyhlášky 8/2021 Sb., Katalog odpadů, je solná struska v katalogu zařazena pod katalogové číslo 10 03 08 jako nebezpečný odpad [25].

Solná struska obvykle vykazuje následující nebezpečné vlastnosti:

HP3 – Hořlavé: charakterizovány látky a přípravky, které mohou při styku s vodou nebo vlhkým vzduchem vyvíjet vysoce hořlavé plyny v nebezpečném množství

HP5 – Toxicita pro specifické cílové orgány: látky a přípravky, které při požití, vdechnutí či proniknutí do těla přes kůži mohou způsobovat omezené zdravotní riziko

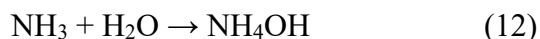
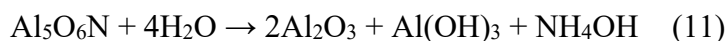
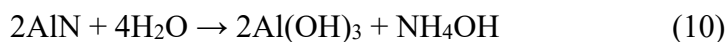
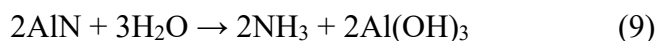
HP12 – Uvolňování akutně toxického plynu: odpady, které při styku s vodou tvoří a uvolňují akutně toxické plyny

HP13 – Senzibilizující: látky a odpady, které mají známé senzibilující účinky na dýchací orgány nebo kůži

HP15 – Odpad schopný vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl [26; 27; 28].

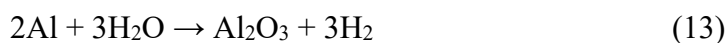
Odstraňování a skladování solné strusky je celosvětovou problematikou a tématem k dalším studiím. Volné umístění na skládku je zakázáno. Pokud je se struskou nevhodně nakládáno, může dojít k vyluhování solí do podzemních vod, což by způsobilo závažné problémy se znečištěním životního prostředí. Z důvodu vysoké reaktivity s vodou a vlhkostí je nutno dbát na pečlivé skladování solné strusky (krytá hala, přístřešky). Reaktivita solné strusky vede k tvorbě toxických, škodlivých a hořlavých plynů jako jsou například amoniak, vodík, methan, kyanovodík, fosfan a suflan. Reakce těchto plynů jsou zobrazeny a popsány níže [16].

Plynný amoniak vzniká v kapalném prostředí hydrolyzou nitridů, které jsou přítomny v solné strusce [16]:



Amoniak je velmi snadno rozpustný ve vodě. Ve vodním prostředí současně zvyšuje svoji pH hodnotu na 9 a vyšší.

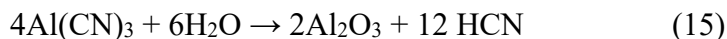
Vodík vzniká reakcí hydrolyzou kovového hliníku [16]:



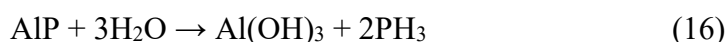
Methan vzniká v kapalném prostředí reakcí Al_4C_3 (karbidu hliníku) s vodou. Množství methanu je kvantitativní ukazatel pro obsah karbidu hliníku v solné strusce [16]:



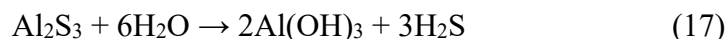
Kyanovodík vzniká pomocí hydrolyzy kyanidu hlinitého [16]:



Fosfan vzniká reakcí fosfidu hlinitého v kapalném prostředí. Je schopen též absorbovat vlhkost ze vzduchu [8]:



Sulfan vzniká reakcí sulfidu hlinitého v kapalném prostředí [16]:



3.1.4 Vznik solné strusky

V praxi se v rotační peci při teplotě 700 – 750 °C za stálého míchání roztaví tavidla. Jakmile je docílena požadovaná teplota na hladině tavidel, je vložen hliníkový šrot. Při tavně hliníkového šrotu probíhají reakce s nečistotami v tavenině a s okolní atmosférou. V tomto kroku zpracovávání dochází ke vzniku karbidů, sulfidů a nitridů. Výskyt fosfidu hlinitého v solné strusce je dán korekcí, přesněji očkováním primárního hliníku fosforem, při výrobě nadteutektických slitin neboli silumin. Proces očkování má upravovat vnitřní strukturu silumin.

Jakmile se hliníkový šrot roztaví a zanoří pod hladinu tavidel, přichází reakce s rafinačními tavidly. V průběhu této reakce dochází ke vzniku solné strusky [19; 21].

4 EMISE PŘI VÝROBĚ SEKUNDÁRNÍHO HLINÍKU

Každá výroba a zpracovávání materiálu s sebou nese značné množství spotřebovaných surovin a činidel. Snahou jakéhokoliv průmyslového procesu je snížení vzniku odpadu a emisí do životního prostředí na co nejmenší úroveň. V následující kapitole 4.2 jsou popsány potencionální emise při výrobě a zpracovávání sekundárního hliníku a jejich stručná charakteristika [19].

4.1 Emise do vody

Při výrobě sekundárního hliníku se voda používá v případě chladicí vody při ochlazování kovu. Tato vypouštěná odpadní voda je nejčastěji zpětným chodem navracena do oběhu. V nádržích chladicí vody může vzniknout zadržetí a vysrážení znečišťujících látek. Byť tyto látky nenesou známky toxicity a nebezpečí pro životní prostředí, bývá voda přečerpávána do komunální čistírny odpadních vod. Při špatném skladování surovin (v některých zemích EU je skladování solné strusky zakázáno) může docházet k vyluhování znečišťujících látek a následné kontaminaci podzemních vod [19].

4.2 Emise do ovzduší a jejich prevence

Potencionální emise do ovzduší při sekundární výrobě hliníku:

- polétavý prach, prach PM₅ a PM₁₀
- TOC a PCDD/F, CO
- NO_x
- SO₂
- Cl₂, HCl, HF
- kovové sloučeniny [19]

Uvedené emise do ovzduší nejčastěji pocházejí komínů (komínové emise) z použitého paliva a znečištění. Při přetavování, manipulací a také skladování vznikají difúzní emise. Prachové částičky vznikají z velmi jemného a zároveň prašného šrotu. Vznik prachu je závislý na složení vstupního zdroje, případně jeho výstupů a také použití mechanické metody a úprav. Kouř díky obsahu chloridu a organického uhlíku přispívá k tvorbě dioxinů. Některé znečišťující prvky v podané surovině jako rtuť, zinek, měď a magnezium se mohou při tavení navázat na částice obsažené v kouři a tvořit prach. Přítomnost látek se odráží též na technologickém stavu zařízení a implementaci filtrů [19].

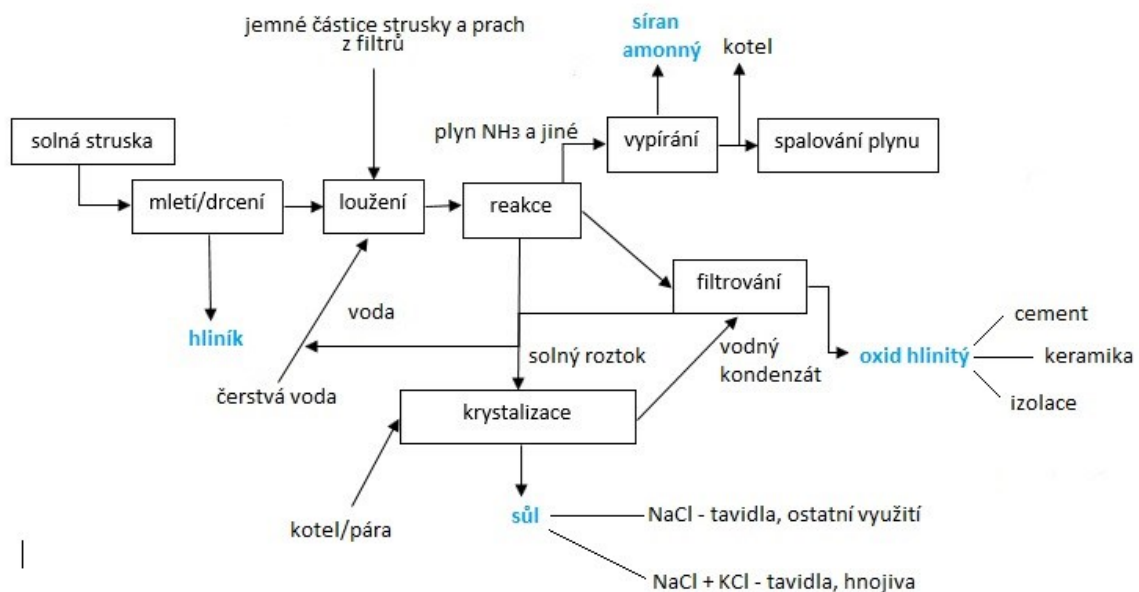
Při nedokonalém spalování paliva a aplikace solných tavidel, může docházet ke vzniku emisím organického charakteru (PCDD/F, TOC a CO). Prevencí je regulace hořáků, použití filtrů [19].

Oxid siřičitý a oxid dusíku je tvořen ze síry a dusíku, které jsou součástí v palivech a surovinách. Ke snížení těchto emisí je možno použít nízkoemisní hořáky a paliva s nízkým podílem síry [19].

K čištění roztaveného hliníku před lití od vodíku a hořčíku je možno používat chlor. Při nadměrnému obsahu chloru může docházet k přeměně na chlorid hlinitý. Může dojít k reakci chloridu hlinitého se vzdušnou vlhkostí a tím ke vzniku HCl. Používaná zařízení v praxi vypírá tyto sloučeniny za suché či mokré metody. V případě použití fluoridů k například odstraňování hořčíku či jako tavidla může způsobit uvolnění fluoridů a HF v malých koncentracích. Tvorbu těchto látek a jejich sloučenin lze snížit pečlivou kontrolou, používání inertních plynů a směsí chloru (místo čistého chloru) [19].

5 EMISE PŘI ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY

Solná struska nebo stěry z výrobních postupů jsou odhadovány ve množství okolo 15 – 30 kg/1 tunu vyrobeného hliníku. Stěry spolu se struskou jsou používány jako surovina v technologických procesu sekundárního hliníku, kdy jsou zaváženy do pecí pro opětovné získání kovového hliníku. Jak již bylo zmíněno, v průběhu skladování nebo manipulace jsou tyto suroviny velmi náchylné k reakci s vlhkostí nebo přímo vodou – tvorba amoniaku. Blíže o nebezpečných vlastnostech solné strusky je zmiňováno v kapitole 3.1.3. [19].



Obr. č. 4 Schéma typického složení výstupů při různých metodách procesu regenerace solné strusky [19]

Uvedený obr. č. 4 představuje charakteristické znázornění hmotnostních vstupů a výstupů při různých metodách (úplné a neúplné) regenerace solné strusky. Meziprodukty, popřípadě odpady z těchto metod jsou dále komerčně využívány.

5.1 Emise do vody a pevný odpad

Odpadní voda vznikne při „částečné recyklaci“. Naopak při „úplné recyklaci“ vznikne pevný odpad v podobě aktivního uhlí sloužící v průběhu mletí za mokrého procesu. Z odpadu je možno loužit sůl (tavidla). Odpadní voda prakticky nevzniká. Je to dáno díky znovuzavedení vody zpět do procesů – například v rozpouštěcích nádržích, aby byla doplněna vypařená voda v průběhu úprav [19].

5.2 Emise do ovzduší

V průběhu mokrých postupů v procesech dochází k tvorbě plynů – vodíku, metanu, sirovodíku, fosfanu a amoniaku. Amoniak je v procesu oddělován a používán k výrobě roztoku nebo solí síranu amonného, který je použit pro komerční účely. V praxi se používá suché drcení, které minimalizuje vznik nebezpečných a výbušných plynů. Pro zachycení prachových částic ze solné strusky se používají tkaninové filtry. V případě úniku fosfanu a sirovodíku je aplikován filtr s obsahem aktivního uhlí. Prach je logicky tvořen v průběhu mechanického suchého zpracování (mletí, drcení) a při manipulaci se struskou [19].

6 METODY A POSTUPY PRŮMYSLOVÉHO ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY

Rostoucí počet zákonů a vytváření předpisů v oblasti životního prostředí doslova přinutil hliníkový průmysl v Evropě a Spojených státech zvážit recyklační technologie pro snížení odpadu. Solná struska z recyklace sekundárního hliníku se velmi obtížně likviduje a představuje poměrně velké riziko výluhu do podzemních vod a úniku toxických látek a plynů do životního prostředí. V Evropě je volné skládkování solné strusky zakázáno [8].

Otázkami zpracování a využití solné strusky se zabývali již na konci 70. let ve Spojených státech amerických. Úřad pro těžbu v USA vyvinul postup zpracování solné strusky, při které lze získat čistý hliník, oxid hlinitý a tavicí soli ze solného koláče bez použití metody mletí. Solná struska se vyluhuje ve vodě při pokojové teplotě. Vzniklá kaše neboli rmut je proseta, aby byla získána frakce bohatá na hliník. Tato frakce je zpět vložena do rotační pece k dalšímu zpracování. Rmut je vakuově filtrován, čímž je získán čirý roztok solanky a substance oxidu hlinitého. Zisk a výtěžnost kovové hliníku a tavicích solí z této metody je téměř 80 % [8].

6.1 Regenerace solné strusky

Bloky solné strusky jsou drceny na určitou velikost a prosety k regeneraci kovových hliníkových granulí. Jemná frakce se vyluhuje a rozpustí ve vodě, kde dochází k vyluhování chloridů do roztoku. Vzniklý roztok tvoří solanku. Dále jsou v roztoku obsaženy jemné části frakce kovového hliníku a nerozpustný oxid hliníku. Při tomto procesu se vytvářejí plyny jako čpavek, vodík, metan a fosfan, které mohou být dále v procesu využity. Solanka je přefiltrována a zbavena nerozpustných oxidů. Vzniklý roztok prochází odpařování a krystalizaci, přičemž je získán prvotní NaCl a KCl (tavidla). Chlorid sodný a chlorid draselný mohou být použity opět jako tavidlo v tavicím procesu. Zbytkové kovové oxidy jsou tvořeny z oxidu vápníku, hliníku, hořčíku. Své zastoupení mají i sírany, dusičnany. Pokud frakce není již vhodně vyčištěna na únosnou mez na přítomnost zmíněných aniontů, dochází k opětovnému vypírání. Zasolené roztoky jsou vráceny do prvotní fáze vypírání [17].

6.2 Společnost Engitec Technologies S.p.A., Itálie

V Itálii byl společností Engitec Technologies S.p.A. v roce 1977 vytvořen proces regenerace solí ze solné strusky.

Proces se skládá z následujících kroků:

- drcení/ prosévání
- vyluhování/filtrace vody
- odstranění plynů
- přečištění solanky
- odpařování
- krystalizace

Solná struska je nejprve drcena, mleta a loužena vodou ve speciálních bubnech. Velké frakce hliníku jsou tříděny a odděleny. Z výluhu jemné frakce solné strusky jsou promyta zrna hliníku, oddělena pomocí rotačního síta a nakonec usušena. Oxidový „koláč“ je důkladně promyt od zbytků chloridů. Plyny z procesu zpracování strusky jsou dopravovány do spalovacího zařízení, kde jsou znečišťující látky (vodík, amoniak, fosfan a metan) přeměněny na vodu, další inertní látky a teplo. Výsledný koláč ze solné strusky má velmi nízkou hodnotu chloridů $<0,2\%$ a může být dále použit pro výrobu stavebních materiálů, například cementu. Posledním krokem je spuštění krystalizace solí [16].

6.3 Společnost RVA, Francie

Společnosti RVA byla založena v roce 1990 a nachází se v blízkosti malé vesnice Les Islettes, nedaleko od Paříže. Je to jediný závod ve Francii, který zpracovává solnou strusku. Proces recyklace strusky společnosti RVA je systém s uzavřenou smyčkou, při kterém nevzniká prakticky žádný odpad. Tedy můžeme říct, že je zde nulová zátěž na životní prostředí a téměř plné využití veškerých vstupních materiálů a surovin. Voda používána k promývání je recirkulována a plynné emise jsou spalovány a přeměněny na neškodné zbytky. Plynný amoniak je zneutralizován [16; 29].

RVA proces zahrnuje čtyři fáze:

- mletí
- loužení
- filtrace
- krystalizace [16; 29]

Mletí solné strusky a separace zbytkového hliníku probíhá pomocí odlučovače s vířivými proudy. Takto odloučené hliníkové granule jsou prodány pro další zpracování. Jemně namletá solná struska je vedena do rozpouštěcí sekce, kde je loužena s vodou a poté mísená v reakční nádobě. Plynné reaktanty vzniklé v průběhu procesu jsou spalovány. Energie z odpadních plynů je využívána pro další části procesu. Solanka spolu s vodou jsou odsávány ve vakuu a zůstává tuhý zbytek, který je promýván vodou a poté filtrován. Konečná fáze tohoto procesu pokračuje do krystalizační sekce. Tavicí soli NaCl a KCl jsou krystalizovány z roztoku. Touto cestou je získána směs solí o složení 67 hmot. % NaCl, 28 % hmot. KCl a 2 % hmot. CaF₂. Zbytkové oxidy jsou prodávány a dále zpracovávány v odvětví stavebního průmyslu [16; 29].

6.4 Společnost (Alumitech; Aleris), Novelis Inc., USA

Společnost Alumitech (Aleris vyvinula a patentovala uzavřenou smyčku – recyklační systém pro regeneraci hliníkových a nekovových materiálů, které následně zpracovává a převádí na suroviny a produkty. Opět dochází k drcení loužení solné strusky ve vodě. Za okolních podmínek vznikne solanka o koncentraci 22 hmot. %. Nerozpustné látky (zejména oxidy) jsou separovány od solanky. Oxidy obsahující hliník jsou prodány. Oxidy neobsahující kov hliníku jsou zpracovány za účelem výroby a využití v podobě keramických vláken. Používají se jako izolace v průmyslových aplikacích. Vlákná jsou velmi odolná téměř až do teploty 1100 °C. [16].

Společnost Novelis Inc., přední světový výrobce válcování a recyklace hliníku dne 14. 4. 2020 oznámila dokončení akvizice společnosti Aleris Corporation, světového dodavatele válcovaných hliníkových výrobků [30].

6.5 REMET, spol. s.r.o., Česká republika, Brno

REMET, spol. s.r.o. se sídlem v Brně byla založena v roce 1990. Společnost je významným odběratelem kovového šrotu. Dodává také hliníkové slitiny a kovové polotovary. Objem vyrobených slévárenských hliníkových slitin se pohybuje okolo 55 000 tun. Téměř 60 % –

70 % vyrobených základních slitin jsou použity v automobilovém průmyslu. Produkce společnosti REMET, s.r.o. je vyvážena do zahraničí. Firma je držitelem ČSN ISO 14001:2005, systém ochrany životního prostředí. Je zavázána, že řízení celé své činnosti bude v souladu s certifikátem Environmentální politiky. [31]

Solná struska, se kterou je nakládáno během této diplomové práce pochází ze společnosti REMET, spol. s.r.o., rok odběru 2015.

6.6 Společnost KVS Ekodivize, a.s. Česká republika, Horní Benešov

Společnost Ekodivize, a.s. se sídlem v Horním Benešově se zaměřuje na zpracování prachových frakcí hliníkových stěrů a solných strusek. Vstupní materiál se katalyticky rozloží za použití vyšší teploty a tlaku vody v míchaných několikastupňových reaktorech, které jsou vyhřívány.

Plyny vznikající během zpracování jsou odváděny do spalovacích komor a teplo je dále využíváno pro ohřev rozkladných procesů, popřípadě pro odpad vody ze solanek.

Solanka je získána oddělením pevné a kapalné fáze. Pevná fáze je vypírána a čištěna. Díky těmto postupům lze získat inertní produkt zbavený nebezpečných vlastností. Inertní materiál je smíchán s pojivem, provede se peletizace. Vzniklé pelety jsou sušeny a jako konečný produkt v této fázi expedovány. Soli v kapalné fázi jsou odpařovány. Solanka je následně podrobena krystalizací. Krystalky jsou sušeny, smíchány s příslušnými aditivy.

Výsledkem tohoto procesu jsou krycí nebo rafinační soli, používané v hutnictví hliníku. KVS Ekodivize, a.s., je zaměřena na využití veškerých odpadních látek vzniklých při procesu. [32]

7 DALŠÍ METODY A POSTUPY PRO ZPRACOVÁNÍ SOLNÉ STRUSKY

Další metodu navrhli autoři Wohlk a kolektiv. Cílem bylo získání tavících solí, kovového hliníku a oxidu hlinitého (aluminy). Kovový hliník prochází separací. Solná struska hliníku je nejprve drcena v kladivovém mlýnu a následně vyluhována ve vařící vodě. Bod varu vody a solné strusky v této metodě, vede k poměrně rychlé a účinné odplyňovací reakci vzniklých toxických plynů.

Základní cíle tohoto vyluhovacího procesu:

- obsah tavících solí nacházející se strusce musí být zcela rozpuštěn
- kompletní odstranění toxických plynů
- obsah chloridů menší než 0,5 hm. %

Solanka vytvořena z oddělení pevné a kapalné fáze je vložena do vícestupňového odpařovacího systému. Soli (NaCl a KCl) obsažené v solance jsou krystalizovány a vysušeny a vzniklý produkt z výparníku je směřován pro další zpracování [16].

Autoři Graziano a kolegové studovali a představili čtyři potencionální technologie pro recyklaci solného koláče. Jako první proběhne suché mletí solného koláče, prosetí a magnetická separace. Plyny tvořící se během loužení upravuje tepelný oxidátor.

- proces vyluhování: drcení solného koláče, loužení v nádrži s vodou o teplotě 25 °C, odpařování a následná krystalizace solí, výtěžnost roztoku solanky 22 hm. %
- vysokoteplotní proces: loužení ve vodě při vysokém tlaku (51 atm) a teplotě 250 °C s rychlou krystalizací za účelem vysrážení solí, výtěžnost roztoku solanky 40 hm. %
- proces pomocí rozpouštědla/antisolventu: loužení solného koláče ve vodě o teplotě 25 °C, s vysrážením solí přídatkem acetonu
- proces elektrodialýzy: vyluhování ve vodě při 25 °C, s koncentrací a regenerací solí elektrodialýzou s použitím iontoměničových membrán [16].

Autoři Hazar a kolegové se věnovali studii fyzikálních vlastností solné strusky za účelem získání solí, kovového hliníku a nekovových produktů, které by mohly být použity pro další účely případně zpracování. Experimentální analýza se zabývala vlivem teploty a času na vzorek. Byl použit poměr 1:5 (pevná látka:voda) při teplotách od 20 °C – 100 °C po dobu 60 minut. Vliv doby míchání na rozpustnost tavících solí ve vzorku byl hodnocen po dobu 75 minut v poměru 1:14 (kapalina:pevná látka), při pokojové teplotě 20 °C. Po dokončení

této analýzy byly vzniklé roztoky zfiltrvány a podrobeny odpařovacímu procesu. Pevná fráze získaná filtrací byla vysušena při teplotě 110 °C.

Výsledky odhalily, že teplota neměla téměř žádný významný vliv na vzorek. Experimentální výsledky roztoků pro proces rozpouštění prokázaly, že při pokojové teplotě 20 °C po dobu 30 minut lze získat dostatečně koncentrovaný výluh.

V této části též proběhl tavící experiment za použití již zregenerovaného taviva a použití průmyslově vyráběné tavící soli aplikované na solnou strusku za použití teploty 800 – 850 °C. Cílem této metody bylo posouzení obsahu regenerovaného taviva a taviva vyráběné průmyslovou cestou. Stanovení složení regenerovaného tavidla obsahovalo přibližně 70 % NaCl, 30 % KCl a bylo téměř shodné se složením průmyslově vyráběného tavidla 69 % NaCl, 29 % KCl a 2 % CaF₂ [33].

Hlavním cílem diplomové práce je nalezení nejvhodnější metody pro využití solné strusky z recyklace hliníku. Tento cíl je realizován uskutečněním dílčích teoretických a praktických cílů v této práci.

Mezi teoretické dílčí cíle diplomové práce patří:

- popis základních vlastností hliníku, odborná rešerše problematiky ve výrobě primárního a sekundárního hliníku
- vystižení podstaty solné strusky a její vlastnosti
- charakteristika dostupných průmyslových i alternativních zpracování a postupů využití strusky ze sekundárního zpracování hliníku a jejich realizace

V praktické části diplomové práce je zhodnocena realizace a použitelnost metod pro zpracování jemné frakce ze solné strusky.

Mezi praktické dílčí cíle diplomové práce patří:

- aplikace odsolení surové solné strusky ze sekundární recyklace hliníku
- výpočet a určení efektivnosti jednotlivých metod
- nalezení vhodného pojiva pro jemnou frakci a zbavení nežádoucích látek a reakcí ovlivňující tvorbu tělísek
- výtěžnost provedených metod

Výsledky a hodnocení budou popsány a zobrazeny v kapitolách této diplomové práce, která je doplněna grafy, tabulkami a také fotografiemi v přílohové části. Výsledky práce budou využitelné pro další technologické postupy a zpracování solné strusky.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 PŘÍSTROJE A POMŮCKY POUŽITY V EXPERIMENTÁLNÍ ČÁSTI

8.1 Laboratorní přístroje a pomůcky

- Teflonové filtrační zařízení
- Filtry ze skleněných mikrovláken, typ Z8, průměr = 50 mm, Pernštejn, ČR
- Analytické váhy, Precisa 120A, Precisa Gravimetrics AG, Švýcarsko
- Třepačka
- Laboratorní sklo
- Exsikátor
- Konduktometr LF 3000, WTW
- Sušárna, Memmert UM 100, Memmert GmbH + Co.KG, Německo
- Laboratorní míchadlo RZR 2000 Heidolph
- Fluidní reaktor, Fakulta technologická UTB, 2015 Ing. Josef Řezníček [1]
- Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX
- Topné těleso LTHS 500, Brněnská Drutěvav.d.
- Bubnový laboratorní plynoměr, TCM 143/10 – 4726
- Digitální mikroskop DTX 30, levenhuk, Zoom&Joy
- Hydraulický lis zn. BSML 21, AUTOMAT

8.1.1 Laboratorní materiály a chemikálie

- Destilovaná voda
- Vzorek odpadu: solná struska, odběr 2015
- Portlandský směsný cement CEM II/B-LL 32,5 R, Cement Hranice, a.s.
- Dusičnan stříbrný
- Krystalický chlorid sodný
- Chroman draselný
- Dihydrát kyseliny šťavelové
- Kyselina sírová
- Křemičitý písek do pískových filtrů praný, sušený, ostře tříděný, zrnitost 0,6 – 1,2 mm, Techneco Praha, s.r.o.
- Portlandský směsný cement CEM II/B-LL 32,5 R, CEVA Prachovice

- Jíl (vyžíhaný při 550 °C)
- Vodní sklo
- Fluorid sodný
- 0,01 M TISAB – vodný roztok pro stanovení fluoridů
- 0,1 M kyselina chlorovodíková
- Fluorid sodný
- Methyloaranž
- Fenolftalein

8.2 Použité postupy a metody v experimentální části

8.2.1 Přesetí a příprava solné strusky

Solná struska byla přeseta přes středně hrubé síto $\pm 0,1 \times 0,1$ cm a následně byl oddělena jemná a hrubá frakce. Hrubá frakce byla uložena a jemná část byla použita pro laboratorní práci.

8.2.2 Charakterizace odpadu vzorku

Vzorek odpadu, se kterým bylo nakládáno po dobu experimentální části, pochází z firmy REMET spol. s.r.o. v České republice, zabývající sekundární recyklací hliníku. Byl odebrán v roce 2015. Jedná se o solnou strusku, jejíž chemické vlastnosti jsou popsány výše v kapitole číslo 3. teoretické části. Při bližším ohledání je vzorek sypký s obsahem slepenců a hrudek solné strusky a kovových částic ze zbytku recyklace hliníku. Má šedo-bílé zabarvení, je velmi prašný a téměř bez zápachu.

8.2.3 Výluh po dobu 24 hodin

Solná struska byla nejprve přeseta a oddělena jemná a hrubá frakce. Na laboratorních vahách byla navážena frakce o hmotnosti 50 g, přesypána do sklených nádob a zalita 500 ml destilované vody. Po dobu 24 hodin o frekvenci 90 – 120 kmitů za hodinu byly nádoby promíchávány na laboratorní třepače. Po uplynutí 24 hodin byly nádoby sejmuty, výluh přefiltrován na filtračním zařízení s filtračními papíry ze skleněných mikrovláken typu Z8 s průměrem 50 mm. Z výluhu bylo odpipetováno 10 ml filtrátu a vloženo na předem vysušenou porcelánovou misku. Za konstantní teploty 105 °C byla porcelánová miska sušena dalších 24 hodin. Následně byly ze sušiny stanoveny RL_{105} . Ve filtrátu byla měřena konduktivita, pH a koncentrace chloridů.

8.2.4 Výluhový test odpadu, metoda „A“

Z jemné frakce bylo naváženo na laboratorních vahách 50 g solné strusky. Do 1 litrových skleněných nádob bylo vloženo 50 g jemné frakce a 500 ml destilované vody. Nádoby byly po určenou dobu míchány o frekvenci kmitů 90 – 120 kmitů za minutu na vibrační třepačce. Z důvodu uvolňování plynů při reakci solné strusky s destilovanou vodou nebyly uzávěry láhví utaženy, aby nedošlo k akumulaci plynů.

Po sejmutí láhví z třepačky byl výluh přefiltrován přes teflonové filtrační zařízení a filtrační papíry ze skleněných mikrovláken typu Z8 s průměrem 50 mm.

Vznikly dvě fáze – pevná a kapalná. Do suché fáze byla přidána destilovaná voda a výluh se opakoval stejným postupem. Pro potřeby laboratorního experimentu bylo vyluhování vždy prováděno pětkrát za sebou.

V průběhu loužení byl vzniklý roztok vždy odpipetován v objemu 10 ml a aplikován na porcelánovou misku za účelem stanovení rozpustných látek vždy z nového vyprání odpadu. Následné měření konduktivity proběhlo ve výluhu z každého odpadu.

Kapalná fáze byla uskladněna ve skleněných láhvích. Po dokončení vyprání jemné frakce, byl odpad vložen na odpařovací misky a za pokojové teploty 23 °C sušen a popřípadě dosušen v sušárně, při konstantní teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti.

Důležité je též podotknout, že uvolňování plynů se projevovalo štiplavým zápachem výluhu.

Výluhový test byl prováděn třemi způsoby. Pracovně pojmenovanou metodou A, metodou B a metodou C.

8.2.5 Výluhový test odpadu, metoda „B“

Metoda byla navrhována z důvodu úspory použité destilované vody. První výluh v poměru 1000 ml destilované vody a 50 g jemného odpadu (jemné frakce) se vyluhoval po dobu 60 minut a při pokojové teplotě 23 °C za mechanického míchání. Po uplynutí stanovené doby, byl roztok přefiltrován přes filtrační papír ze skleněných mikrovláken (typu Z8 s průměrem 50 mm) a po změření vodivosti odpipetován v množství 10 ml na odparku. Tento proces probíhal vždy z láhve prvního luhování, která obsahovala nejvíce vyluhovaných solí.

Opětovné použití 1000 ml destilované vody a vyluhování všech pěti navážených frakcí vznikal hodnotný filtrát, který byl opakovaným způsobem použit pro efektivní vymývání solné strusky a obsažených solí.

8.2.6 Výluhový test odpadu, metoda „C“

Do kádinky o objemu 500 ml bylo naváženo 10 g jemného frakce solné strusky a zalito 100 ml destilované vody. Vzniklá suspenze byla zahřívána na laboratorním vařiči při teplotě varu (96 °C – 97 °C). V průběhu vaření byla přítomnost NH₃ detekována přes přiložený pH papír nad kádinku každých 10 minut. Amoniak je zásaditá sloučenina s hodnotou pH okolo 10 – 11 pH. Výsledný čas, kdy zbarvení pH papírku vystaveného parám uvolňovaným z vroucí suspenze solné strusky ve vodě odpovídalo hodnotě pH 6-7, byl přibližně 120 minut. Za horka byla směs přefiltrována přes filtrační papír se skleněným mikrovlákmem typu Z 8. Následně byla vymytá a přefiltrovaná jemná frakce solné strusky vložena na Petriho misku k vysušení v sušárně za konstantní teploty 35 °C po dobu 3 dnů. Z filtrátu byly stanoveny RL₁₀₅ v objemu 10 ml na odpařovací misce a stanovena koncentrace chloridů. Také byla zaznamenána výtěžnost filtrátu. Tento postup byl opakován celkem 3krát vedle sebe (odpad s označením A, B, C, D, E, F).

8.2.7 Měření konduktivity výluhů

Konduktivita neboli hodnota měrné vodivosti je sumární parametr pro měření koncentrace iontů ve vodném roztoku. Obecně je vodivost závislá na koncentraci iontů v kapalině. Pokud vzorek obsahuje vysoké koncentrace solí a zásady, popřípadě kyseliny, tím vyšší bude jeho vodivost. Jednotkou konduktivity je S/m, často též S/cm.

U kapalných výluhů metody A i B a 24hodinovém výluhu ze solné strusky, odpadu a filtrátu, byla změřena konduktivita při teplotě 25°C.

8.2.8 Stanovení rozpuštěných látek (RL₁₀₅)

Ze všech vytvořených kapalných výluhů, filtrátů a kondenzátu, bylo vždy odebráno 10 ml roztoku na odpařovací misky a za pokojové teploty došlo k sušení. Vysušený filtrát prošel ještě k dosušením v muflové peci nebo v sušárně při konstantní teplotě 105 °C po dobu přibližně 75 minut. Koncentrace rozpuštěných látek pak byla vypočtena dle vzorce (1):

$$RL_{105} = \frac{(m_2 - m_1) * 1000}{V} \quad (1)$$

m_1 – hmotnost prázdné odpařovací misky [g]

m_2 – hmotnost odpařovací misky se vzorkem (odparkem) [g]

V – pipetovaný objem [ml]

RL₁₀₅ – hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek [g/l]

8.2.9 Stanovení chloridů

Chloridy byly stanoveny titračně argentometrickou metodou. Pro navážku na analytické váze byla zvážena přesná hmotnost NaCl na 4 platné číslice. Přesná koncentrace odměrného roztoku AgNO₃ byla zjištěna standardizací na roztok primárního standardu NaCl. K odpipetovanému objemu vzorku se přidaly 2-3 kapky indikátoru K₂CrO₄ a následně proběhla titrace titračním roztokem 0,05 M AgNO₃.

Argentometrická metoda titrace proběhla u metody A, B a při stanovení chloridů ve vyluzích tělísek ze solidifikace.

Pro výpočet skutečné koncentrace NaCl byl použit chemický vzorec:

$$c = \frac{m}{M * V} \quad (2)$$

m_{NaCl} = skutečná navážka NaCl [g]

c = koncentrace [mol/l]

V = objem [ml]

M = molární hmotnost NaCl [g/mol]

Koncentrace chloridů v analyzovaném vzorku byla poté vypočtena dle vzorce:

$$c_{Cl} = \frac{M_{Cl} * c_{AgNO_3} * V_{AgNO_3}}{V_{vzorku}} \quad (3)$$

c_{Cl} – stanovená koncentrace chloridů ve vzorku [g/l]

M_{Cl} – molární hmotnost Cl [g/mol]

c_{AgNO₃} – koncentrace odměrného roztoku AgNO₃ [mol/l]

V_{vzorku} – pipetovaný objem vzorku [ml]

8.2.10 Stanovení amoniaku konduktometrickou titrací v kondenzátu z plynové aparatury

Konduktometrická titrace spočívá v měření změn vodivosti v roztocích. Po vhodně zvolených dávkách titračního činidla dochází k závislosti vodivosti činidla na objemu titrovaného roztoku (G). Z výsledných naměřených hodnot (G) se sestrojí graf se dvěma

přímkami. Průsečík těchto přímek je takzvaný bod ekvivalence. V bodě ekvivalence dochází ke kvantitativnímu konci reakce.

Jako titrační roztok byl zvolen připraven 1 M NaOH o přesné navážce 8,0032 g a objemu 200 ml. Před samotným stanovením vzorku byla provedena standardizace NaOH na navážku primárního standardu $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ s použitím fenolftalein jako indikátoru.

8.2.11 Stanovení fluoridů

Stanovení fluoridů probíhalo iontově – selektivní elektrodou pomocí metody přímé potenciometrie. Potenciometrie je elektrochemická metoda, založená na rozdílu potenciálů článku, který je složen z indikační a referenční elektrody. Pomocí voltmetru [mV] měříme napětí mezi oběma elektrodami s vyšší vstupní impedancí při nulovém proudu.

Pro stanovení fluoridů bylo připraveno 6 kalibračních roztoků s různou koncentrací fluoridu sodného ($c = 2000 \text{ mg/l F} - 0,2 \text{ mg/l F}$). Čerstvý filtrát ze solné strusky byl vložen do 100 ml kádinky, změřen a vyhodnocen.

8.2.12 Mikroskopování vzorků

Na laboratorním mikroskopu byly pozorovány vzorky různého charakteru solné strusky. Pod 20 x zvětšením optiky byl zkoumán oškrabek přefiltrované solné strusky z filtračního papíru, vymytá solná struska a jemná frakce. Na obr. 6 je mikroskopický pohled na vylouženou frakci solné strusky. V každém vzorku byly viděny kovové částičky a téměř nepatrné zbytky nevymyté soli a případně kontaminantů z hliníkového šrotu.

Na digitálním mikroskopu DTX 30 byla snímána se šířkou snímku $\pm 1 \text{ cm}$ vymytá a nevymytá solná struska. Snímky vymyté frakce byly tmavší než fotografie nevymyté solné strusky. V nevymyté solné strusce se nacházely bílé krystalky NaCl. Fotografie z metody mikroskopování jsou přiloženy v přílohové části této diplomové práce.

8.2.13 Solidifikace/stabilizace solné strusky

Podstata solidifikace neboli stabilizace odpadu, spočívá v nalezení pojiva pro vylepšení fyzikálních a chemických vlastností. Tento proces přispívá ke snížení nebezpečných vlastností a tím i splnění přísných kritérií pro uložení na skládku odpadu. V praxi je výsledný produkt solidifikace legislativně zpracován podle vyhlášky č. 8/2021 Sb. vyhláška o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů [14].

8.2.14 Solidifikace portlandským cementem

Pro vytvoření tělísek byl použit jemný frakce z vymyté solné strusky (přípravenou v části při měření fluoridů), přesetý jemný frakce nevylouhovaný, cement CEVA Prachovice, CEM I 32,5 R a písek pro určení slepého vzorku. To vše v poměru 60 g písku + 20 g cementu + 25 ml destilované vody pro vznik slepého vzorku.

Vzorek odsolené strusky byl vytvořen v poměru 60 g odpadu + 20 g cementu + 25 ml destilované vody.

Smícháním destilované vody, portlandského směsného cementu, jílu nebo odpadu, vznikla tekutá homogenní hmota, která se po promíchání na míchadle následně vlila do uzavíratelných, plastových formiček ve tvaru válce o rozměru 3,3 cm x 6,6 cm. V kroku míchání byla nejlépe savá směs s přepranou solnou struskou. Vzniklá směs zrála po dobu 5 dní do pevného stavu.

8.2.14.1 Solidifikace experimentálním poměrem geopolymery

Jemně namletý a vyžíhaný jíl byl navážen na analytických vahách (100 g). Dále bylo přidáno 93 g vodního skla a 8 ml destilované vody. Směs, slepého pokusu, byla pečlivě promíchána míchadlem do medové viskozity. Následně byla směs vlita do uzavíratelných, plastových formiček ve tvaru válce o rozměru 6,6 cm x 3,3 cm. Zrání geopolymery trvalo 6 dní. Již v průběhu míchání byl zaznamenán přítomnost vznikajících plynů – slabý zápach amoniaku. Stejným způsobem vzniklo tělísko z odpadu, a to ve stejném poměru jako navážka geopolymery slepého vzorku. Jen vyžíhaný jíl byl nahrazen odsoleným odpadem.

Pro vytvoření tělísek z odpadu z aparatury (6.2.12 Fluidní aparatura, Destilační aparatura 6.2.15 a Plynová aparatura) byly poměry pojiva a přidané vody racionálně upraveny v závislosti na množství získaného odpadu.

8.2.15 Vyluhování tělísek

Vytvořená tělíška ze solidifikace solné strusky byla zvážena a vyluhována v destilované vodě o určitém objemu. Vyluhování probíhalo za stálého míchání na vibrační třepačce při 120 kmitů za minutu 24 hodin. Po přefiltrování byla změřena vodivost a stanoveny RL_{105} a chloridy ve vyluzích.

V průběhu tohoto kroku tělíška poměrně držela svůj tvar a nerozpadala se. To značí o vhodném zpracování solidifikované směsi a poměru pojiva s odpadem.

8.2.16 Pozorování solidifikovaných tělísek

Byla pozorována tělíska zpracována solidifikací a dále při vyluhování již vytvořených. Pro tuto část metody byly pořízeny fotografie a vloženy do přílohouvé části.

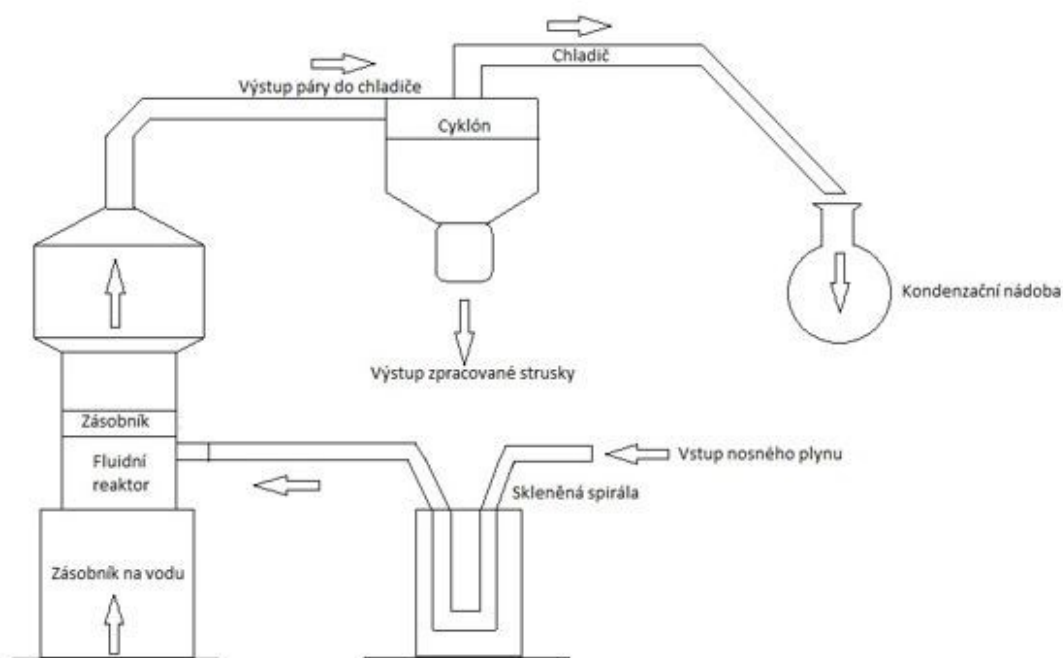
8.2.17 Hydrolýza ve fluidním reaktoru

Proces hydrolýzy pro látky obsažené v jemném frakce solné strusky probíhal na experimentálním fluidním reaktoru. Tento reaktor byl sestaven bývalým studentem Fakulty technologické UTB (2015), Ing. Řezníčkem [18]. Princip tohoto přístroje spočívá v ohřevu nosného plynu a destilované vody, který se ve fluidním reaktoru přetváří na páru. Vzorek o dané hmotnosti je vložen do zásobníku fluidního reaktoru. Vzorek je propírán párou a přes cyklón jsou zachytávány jemné prachové částice odpadu soustředěny v části na výstupu zpracované strusky.

Konstrukční vylepšení reaktoru proběhlo před spuštěním přístroje. Při výstupu odpadního vzduchu byl napojen chladič a kondenzační nádoba. Tento krok, umožnil v kondenzační nádobě shromáždit množství zkapalněné vodní páry. Kondenzát čiré barvy měl lehce štiplavý zápach po amoniaku.

Čas fluidní hydrolýzy se pohyboval okolo 2 hodin. Po 20 minutách po ohřevu započala kondenzace v zařízení.

Vzorek ze zásobníku byl uložen pro pozdější použití a kondenzát byl podroben stanovení amoniaku titrací 0,1 M kyseliny chlorovodíkové a pevná část vymytého odpadu z aparatury solidifikován. Obr. č. 5 představuje znázornění fluidního reaktoru.



Obr. č. 5 Zjednodušené schéma experimentálního fluidního reaktoru – aparatury

8.2.18 Stanovení koncentrace kovů – zinek, olovo, měď – atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Pro zjištění toxicity v roztoku byly použity výluhy z tělísek ze stabilizace odpadu a hodinový výluh jemné frakce solné strusky. Pro stanovení prvků Cu, Zn a Pb se připravily standardy o různých koncentracích. Měření probíhalo na atomové absorpční spektrometrii při dvou vlnových délkách pro olovo – 283 nm; 217 nm, pro zinek – 213 nm a měď – 324 nm. Před měřením byla nastavena výška hořáku a vlnová délka pro jednotlivé prvky a to pro Na = 589 nm a vlnová délka pro K = 766,5 nm. Též proběhla kalibrace roztoky NaCl a KCl o různé koncentraci. Zkoumanými vzorky v AAS byly výluhy tělísek a rychlý experimentální výluh jemné frakce solné strusky [34].

8.2.19 Stanovení K a Na pomocí atomové absorpční spektrometrie

AAS neboli absorpční spektrometrie je metoda založená na principu absorpce světla přesně daných vlnových délek, volnými prvky atomů. Skládá se ze tří částí, ze zdroje atomizace, optického systému a z jednotky řídicí a vyhodnocovací [37]. Pro metodu byly připraveny kalibrační roztoky K a Na a jako stanovené vzorky posloužily výluhy ze solidifikovaných tělísek.

8.2.20 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

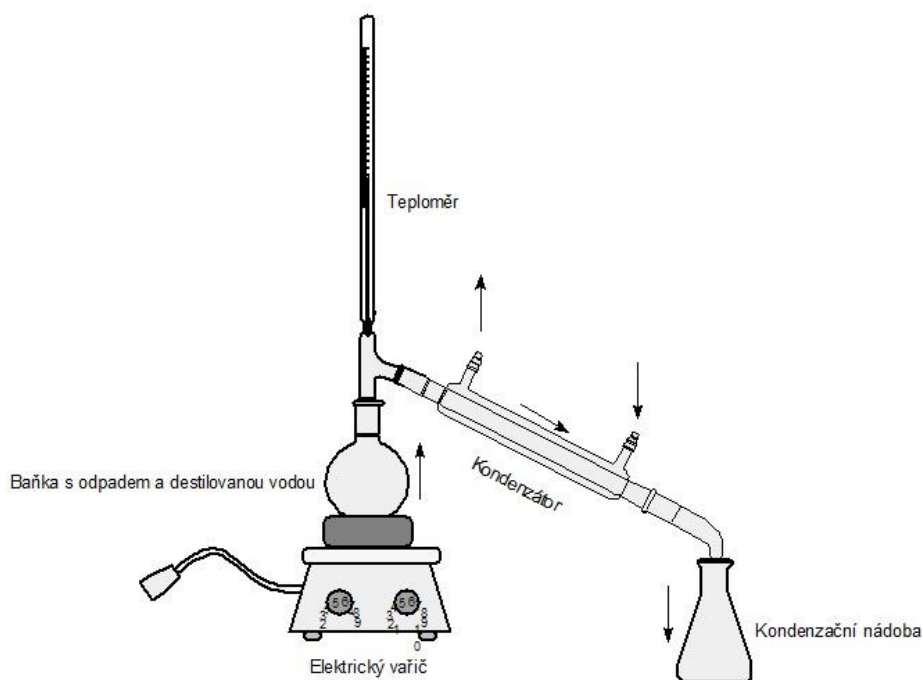
Metoda rentgenové fluorescence (XRF) patří mezi nedestruktivní metody a metody elektromagnetické spektroskopie. Je to velmi citlivá metoda založena na podněcování vnitřních elektronů atomu u zkoumaného vzorku. Rentgenový paprsek prostupuje skrze materiál [35].

V průběhu postupu byly na rentgenové fluorescenci zkoumány vzorky solné strusky vylouhované z metody B, nevylouhované solné strusky (čerstvá jemná frakce), odparka solí ze stanovení RL₁₀₅ metody A i B.

Plastová vzorkovnice byla naplněna určitým množstvím vzorku [g] popřípadě podle možností. Prvky nalezeny v soli a v odpadu byly projeveny na grafu spektra s píky o určité intenzitě a hodnotě. Čas stanovení byl 120 sekund pod konstantním úhlem 45°.

8.2.21 Destilační aparatura

Destilační aparatura je experimentálně sestavené zařízení, jehož cílem bylo získat kondenzát z odpadu solné strusky s co možným nejnižším zastoupením amoniaku v roztoku. Zařízení bylo sestaveno z elektrického topného tělesa konstantě zahřívající zásobní skleněnou baňku o objemu cca 400 ml, chladič, který plynnou fázi roztoku transformoval do fáze kapalné a následně jako kondenzát byl zachytáván v kondenzační baňce. Navážený odpad solné strusky s přesností na 4 desetinná místa byl vložen do baňky a zalit 237 ml destilovanou vodou. Aparatura byla vybavena laboratorním teploměrem. Doba procesu malé fluidní aparatury byla 5 hodin. Cílem použití malé destilační aparatury bylo získání kondenzátu, který byl kvalitativně i kvantitativně porovnáván s výsledky studentské, experimentální fluidní aparatury. Na obr. č. 6 je znázorněna destilační aparatura.



Obr. č. 6 Schéma destilační aparatury

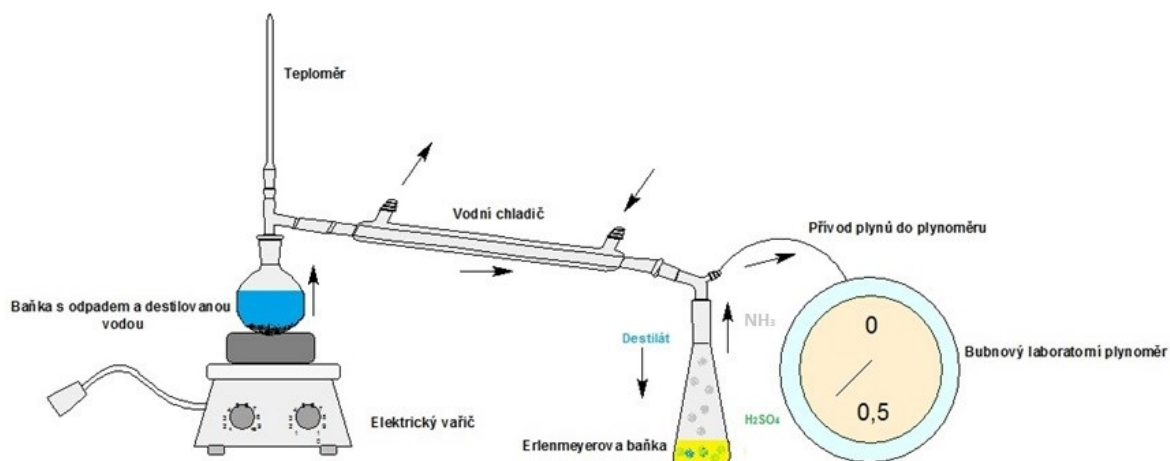
8.2.22 Vymývání jemného frakce solné strusky za varu a detekce NH_3

Do kádinky o objemu 500 ml bylo naváženo 10 g jemné frakce solné strusky a zalito 100 ml destilované vody. Vzniklá suspenze byla zahřívána na laboratorním vařiči při teplotě varu ($96\text{ }^\circ\text{C} - 97\text{ }^\circ\text{C}$). V průběhu vaření byla přítomnost NH_3 detekována přes přiložený pH papír nad kádinku každých 10 minut. Amoniak je zásaditá sloučenina s hodnotou pH okolo 10 – 11. Výsledný čas, kdy byl amoniak v páře na hodnotě 6 – 7 pH, byl přibližně 120 minut. Za horka byla směs přefiltrována přes filtrační papír se skleněným mikrovlákem typu Z 8. Následně byla vymytá a přefiltrovaná jemná frakce solné strusky vložena na Petriho misku k vysušení v sušárně za konstantní teploty $35\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 dnů. Z filtrátu byly stanoveny RL_{105} v objemu 10 ml na odpařovací misku a stanovena koncentrace chloridů. Také byla zaznamenána výtěžnost filtrátu. Tento postup byl opakován celkem 3krát vedle sebe (odpad s označením A, B, C, D, E, F).

8.2.23 Aparatura s plynoměrem pro měření plynu NH_3 z frakce solné strusky

Pro tento účel práce byla sestrojena aparatura, která pracovala na podobném principu již zmíněné destilační aparatury. Do destilační baňky o objemu 500 ml bylo naváženo 10 g jemné frakce solné strusky a zalito 100 ml destilované vody. Vzniklá suspenze byla

zahřívána na laboratorním vařiči při teplotě varu ($96 - 97\text{ }^{\circ}\text{C}$). V napojeném chladiči na baňku plynná fáze kondenzovala na fázi kapalnou – vznik kondenzátu. Vzniklý kondenzát byl dále absorbován do vodného roztoku $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Aparatura byla vybavena bubnovým laboratorním plynoměrem. Pomocí bubnového plynoměru bylo přesně zjištěno, jaký objem plynu bylo tímto postupem získáno. Plynová aparatura je znázorněna na obr. č. 7.



Obr. č. 7 Plynová aparatura

Vzorek (kondenzát) byl dále stanoven konduktometrickou titrací s titračním roztokem 1 M NaOH .

9 VÝSLEDKY A DISKUZE

9.1 Analýza solné strusky

Solná struska byla přeseťa přes hrubé síto s velikostí $\pm 0,1 \times 0,1$ cm a jemná frakce pak loužena v destilované vodě po stanovenou dobu, teplotu a objem.

9.1.1 Vyluhování a odsolování solné strusky

Při vyluhování byla řešena otázka, jak získat dostatečně vymytý a vyloužený odpad za co nejrychlejších časových podmínek a s co nejmenším množstvím použití destilované vody. U filtrátů byla změřena konduktivita (dle kap. č. 8.2.7) a stanovení RL_{105} (dle kap. č. 8.2.8). Stanovení chloridů (dle kap. č. 8.2.9) sloužilo jako skupinové parametry pro kvantifikaci extrahovaných látek.

Tab. č. 2 Výsledky 24hodinového výluhu solné strusky

Číslo odpadu (2020)	Objem vody [ml]	Konduktivita [mS/cm]	pH	RL_{105} [g/l]	c_{Cl} ve vzorku [g/l]
1	500	28,70	10,09	23,45	13,10
2	500	33,60	9,99	23,62	12,48

Průměr RL_{105} je u výluhů: 23,53 [g/l] což udává hmotnostní procento rozpuštěných látek ve výluhu (≈ 24 hmot. %). Průměrná hodnota koncentrace organických a minerálních elektrolytů v roztoku byla 31,15 mS/cm. Průměrná hodnota c_{Cl} činí 12,79 [g/l] tedy ≈ 13 hmot. % chloridů ve výluhu. U obou výluhů se jednalo o zásadité roztoky, což je dáno patrně vznikem amoniaku při hydrolyze nitridů obsažených v solné strusce.

Podle limitních hodnot HP 15 (Odpad schopný vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl), 8/2021 Sb. [25] má odpad nebezpečnou vlastnost na základě překročení limitu rozpuštěných látek (RL_{105}). Povolená hodnota je 8000 mg/l. Při vyluhování se solná struska pohybovala v hodnotách 23 620 mg/l.

V průběhu vyluhování a manipulace solné strusky s vodou docházelo k tvorbě amoniaku. O stanovení amoniaku je více v kap. č. 9.2.2 a 9.2.3.

Odsolování solné strusky postupem pracovně pojmenovaným metoda A spočívalo v opakovaném vyluhování 50 g jemné frakce odpadu několika 500 ml dávkami destilované vody s cílem odstranit z odpadu co nejvíce solí. Vyluhování probíhalo ve dvou skleněných nádobách. Použití vibrační třepačky nebylo v tomto bodě příliš efektivní, část vyluhované strusky začala v nádobě sedimentovat a měla velmi hustou konzistenci. Láhve byly mechanicky promíchávány.

Tab. č. 3 Výsledky metody „A“

Číslo odpadu	Konduktivita [mS/cm]	RL ₁₀₅ [g/l]	Číslo odpadu	Konduktivita [mS/cm]	RL ₁₀₅ [g/l]
1.	37,4	23,81	2.	37,5	24,26
	4,09	15,55		4,13	14,23
	1,103	7,76		1,078	5,34
	0,667	1,6		0,664	1,3

Tab. č. 4 Výsledky metody „B“

Číslo odpadu (2020)	Konduktivita [mS/cm]	RL ₁₀₅ [g/l]	Číslo odpadu (2020)	Konduktivita [mS/cm]	RL ₁₀₅ [g/l]
1.	19,3	11,81	3.	6,78	30,67
1.	1,114	1,45	3.	1,226	1,23
1.	0,380	0,7	3.	0,2424	6,08
1.	0,1389	0,68	3.	0,0888	0,22
1.	0,0904	0,38	4.	24,54	15,74
2.	10,13	6,48	4.	4,05	1,9
2.	4,26	1,86	4.	0,839	1,73
2.	0,910	1,17	4.	0,271	0,56
2.	0,4472	2,35	4.	0,1121	0,41
2.	0,0745	0,19	5.	17,62	12,99
3.	14,86	8,09	5.	1,62	2,8

Tab. č. 5 Výsledky z metody „C“

Označení odpadu (2021)	Výtěžnost vysušeného odpadu [g]	Objem filtrátu [ml]	RL ₁₀₅ [g/l]	c _{Cl} ve vzorku [g/l]
A	7,3169	32	2,2012	1,5241
B	6,6471	37	1,9584	1,6174
C	8,1239	18	1,9569	1,4680
D	8,2693	14,5	1,9989	1,4096
E	8,1777	12	2,0166	1,3310
F	8,5211	6	1,0166	0,8333

Při měření konduktivity bylo zjištěno, že výluhy, které byly vyluhovány po dobu 24 – 48 hodin měly stále vysoké hodnoty iontů v roztoku. Nejvyšší koncentrace byla získána při prvním vyluhování, a s každým dalším vyluhováním množství extrahovaných solí klesalo. Z toho můžeme usoudit, že byl odpad velmi dobře promyt a připraven pro další experimentální použití. Nevýhoda této použité metody byla časová náročnost a velké množství použití destilované vody na promytí odpadu. Metoda C, kdy výluh byl zahříván na teplotu bodu varu (96 °C – 97°C) po dobu 120 minut byla pro porovnání spotřeby energií a rychlosti nevhodnější. Při této metodě byla zároveň měřena přítomnost plynů, přesněji amoniaku, který byl uvolňován v průběhu vaření. Na získání solí z výluhu neměla teplota výrazný vliv.

Autoři Hazar a kolegové věnovali studium fyzikálním vlastnostem solné strusky. Experimentální analýza se zabývala vlivem teploty a času na vzorek 20 °C – 100 °C po dobu 60 minut a vliv míchání na rozpustnost solí po dobu 75 minut o teplotě 20 °C. Výsledky této experimentální analýzy poukázaly na fakt, že již při pokojové teplotě 20 °C po dobu 30 minut lze získat dostatečně koncentrovaný výluh [25]. Při porovnání metody A, B i C z tohoto hlediska opravdu potvrzuje danou studii. Ať už výluh byl promícháván nebo ne, byla extrakce solí z roztoku téměř shodná. To jistě platí i u časového rozhraní vyluhování.

9.1.2 Stanovení fluoridů

Pro tuto část laboratorní metody (kapitola číslo 8.2.11) byly připraveny kalibrační roztoky o koncentraci 0,2 mg/l – 2000 mg/l s navázkou 0,42 g NaF (přesná navážka 0,4201g NaF). Jako vzorek byl použit – ředěný roztok hodinového výluhu solné strusky. Hodnota konduktivity pro nezředěný roztok činila 20,47 mS/cm. Jako rozpouštědlo pro přípravu

pracovního roztoku byl použit zásobní, vodný roztok TISAB v objemu 5 ml a koncentraci 2 mol/l⁻¹.

Tab. č. 6 Stanovení fluoridu ve výluhu 60minutového filtrátu solné strusky

Vzorek roztoku [ml]	Skutečná koncentrace roztoku [mg/l]	Měření fluoridů [mV]	log(c)
1. kalibrační roztok	1901	35 ± 0,1	3,279
2. kalibrační roztok	190,1	88 ± 1	2,279
3. kalibrační roztok	19,01	143 ± 0,5	1,279
4. kalibrační roztok	1,9	215 ± 3,5	0,279
5. kalibrační roztok	0,19	237 ± 1,5	0,0279
výluh SS	1,12	229 ± 0,5	-

Podle tab. č. 6 je naměřená hodnota roztoku výluhu solné strusky ředěné (1,12 mg/l) pod hodnotu 4. kalibračního roztoku se skutečnou koncentrací fluoridů 1,9 mg/l, tudíž výsledek pod hodnotu 4. kalibračního roztoku se skutečnou koncentrací fluoridů 1,9 mg/l, což je o řád nižší hodnota, než přípustná limitní hodnota 30 mg/l pro koncentraci fluoridů ve výluhu. To znamená, že z hlediska fluoridů odpad podle vyluhovacích testů limitním hodnotám vyhovuje. Výsledné hodnoty jsou velmi nízké 1,12 mg/l pro stanovený výluh a lze usoudit, že koncentrace fluoridů ve výluzích jsou minimální. Podle limitu II. a (pro fluoridy je stanoveno, že nesmí být ≥ 30 mg/l, to je dáno vyhláškou 8/2021 Sb.) pro vyluhování byla splněna koncentrace fluoridu ve vzorcích.

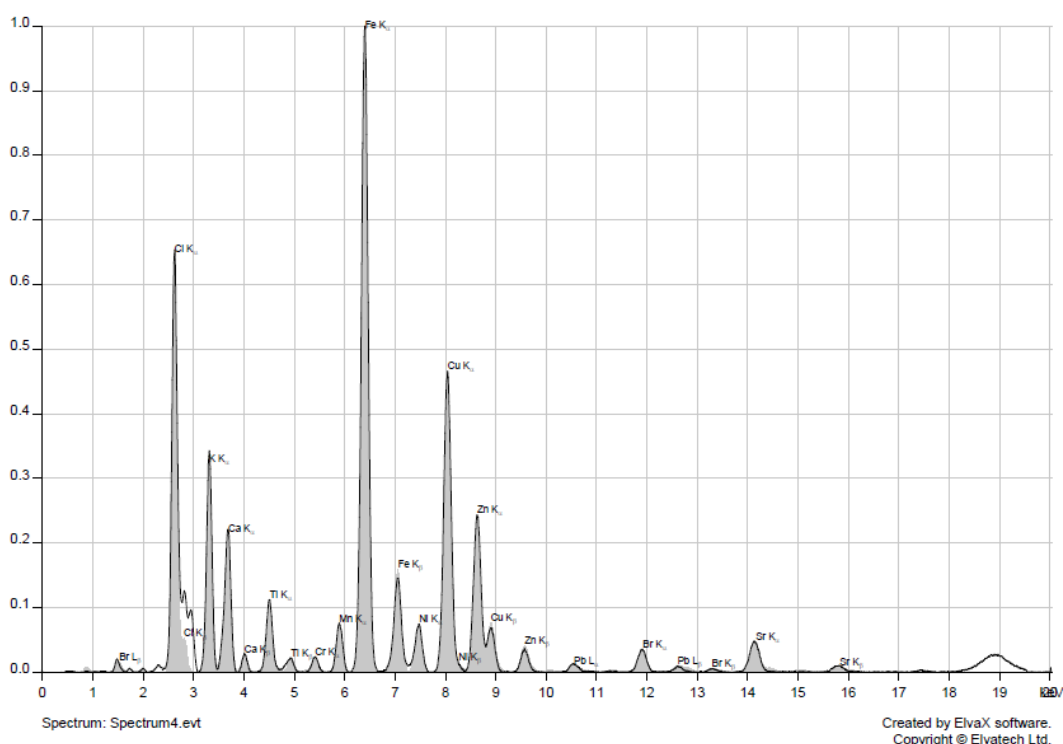
9.1.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie – prvková analýza

Prvkovou analýzou lehkých i těžkých prvků byli podrobeny vzorky soli z odparky metody A a B, nevylouhovaná surová solná struska jemný frakce a vylouhovaná struska z metody B. Podle píku bylo rozeznáváno zastoupení prvků v jednotlivých vzorcích. Metoda je velmi citlivá. Reaguje podle vyzářené energie na každý prvek, který je aplikován ve vzorkovnici.

1. Solanka z metody A obsahovala prvky chrom, mangan, železo, nikl, fosfor, sodík, hliník a vápník. Dále lehké prvky brom a stroncium. Největším zastoupením a zároveň s nejvyššími píky byly identifikovány prvky chloru a draslíku.

2. Solanka z metody B obsahovala stopy chlóru, draslíku, chromu, manganu, železa, niklu, bromu, fosforu, sodíku, hliníku, křemíku, titanu a stroncia.

3. Nevyložená solná struska jemné frakce, tedy struska, která neprošla procesem loužením destilovanou vodou, obsahovala značné zvýšené množství prvků než při solance získané z metody A a B. Největší zastoupení s největšími píky v tomto vzorku měl prvek železa, mědi a chlóru. Dalšími složkami této frakce byla měď, zinek, stroncium, vápník, titan, mangan, nikl, chrom, olovo, cín.



Obr. č. 8 Prvková analýza a detekce prvků surové, nevyložené jemné frakce solné strusky

Též Pro obsah všech prvků ve vzorcích této metody, bylo důležité předešlé zpracování kovového odpadu a jeho samotného složení před recyklací. Zejména těžkých kovů. Přítomnost solí úzce souvisí s dávkováním tavných solí v průběhu sekundární recyklace. Slabý rozdíl tvořil v solance z metody B menší pík chloru a draslíku.

4. Vyloužená solná struska z metody B byla detekována na prvky chloru, draslíku, chromu, manganu, železa, niklu, bromu, stroncia, fosforu, sodíku, hliníku a síry.

9.1.4 Stanovení koncentrace kovů – zinek olovo, měď

Měření probíhalo metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) s použitím následujících vlnových délek: zinek 213,857 nm, olovo 217 nm a 238,306 nm, a měď 324,754 nm. Byly použity výluhy tělísek solidifikovaného odpadu a 24hodinový výluh solné strusky. Při stanovení prvku zinku ve 24hodinovém výluhu jemné frakce solné strusky nebyl tento kov nalezen. Atomová absorpční spektrometrie (9.1.3) odhalila v surové solné strusce přítomnost olova, ale jemné částice prvku byly pevné a nerozpustné formy.

Solidifikovaná tělíska s podílem cement:solná struska a geopolymery:solná struska též neobsahovala prvek olova.

Pro stanovení prvku zinku a mědi byl upraven rozsah u zinku 213 nm a u mědi 324 nm vlnové délky měřicího přístroje. Ani zde nebyla ve vzorečkách naměřena přítomnost těchto prvků.

U 24hodinového výluhu se koncentrace zinku a mědi pohybovala pod II. třídu vyluhovatelnosti. Přesněji 0,07 mg/l (standard $c_{Zn} = 10$ mg/l) a u mědi 0,01 mg/l (standard $c_{Cu} = 10$ mg/l).

9.1.5 Stanovení K a Na pomocí AAS

Pro měření této metody byly připraveny kalibrační roztoky pro draslík – KCl = 0,2064 g přesné navážky a pro sodík – NaCl = 0,2512 g přesné navážky. Kalibrační roztoky byly ředěny 100 x a 1000x. Jako vzorky byly zvoleny 60 minutový výluh z jemné frakce solné strusky o hmotnosti 100 g a výluh ze solidifikovaných tělísek (cement:solná struska a geopolymery:solná struska). V průběhu měření na AAS musely být vzorky naředěny 100 x a 1000 x). Kalibrační křivky zobrazené v programu přístroje AAS z obou měření vycházely lineárně jak pro Na, tak pro K. V tab. č. 7 a 8 jsou uvedeny hodnoty z této metody.

Tab. č. 7 Stanovení K

	Kalibrace K [ml]	Vzorky	Stanovení K ve vzorcích po vynásobení ředěním [mg/l]
1.	0,03612	60 minutý výluh	4,373
2.	0,09812	cement:solná struska	28,699
3.	0,14252	geopolymer:solná struska	4,914
4.	0,22112	Poz. zobrazené výsledky jsou vynásobeny 100 x a 1000 x pro potřeby zředění analyzovaného vzorku	
5.	0,23146		

Tab. č. 8 Stanovení Na

	Kalibrace Na [ml]	Vzorky	Stanovení Na ve vzorcích po vynásobení ředěním [mg/l]
1.	0,10958	60 minutý výluh	9,268
2.	0,20352	cement:solná struska	10,887
3.	0,30935	geopolymer:solná struska	287,57
4.	0,282298	Poz. zobrazené výsledky jsou vynásobeny 100 x a 1000 x pro potřeby zředění analyzovaného vzorku	
5.	0,34565		

9.2 Solidifikace/stabilizace jemné frakce solné strusky

Produktem stabilizace solné strusky byla tělíska, která zrála po dobu 5 – 6 dní. Při smíchání daného poměru destilované vody, odpadu solné strusky a pojiva byl pozorován vliv použitých materiálů. Dobrou savou vlastností při míchání vynikala přepraná solná struska. Zápach po vyzrání nevymytého odpadu byl způsoben reakcí plynů – slabý štiplavý zápach značil přítomnost amoniaku.

Dynamickou reakci plynů mělo tělísko tvořené z odpadu surové solné strusky s cementem. V průběhu vytvrzování výskyt metanu, nitridů a čpavku potvrdilo roztržení plastové nádoby (obr. č. 17). Tělísko bylo charakteristické též velmi silným zápachem, což jen potvrdilo přítomnost plynů.

V případě tělíška již vylouhované solné strusky s cementem byl zápach výrazný. V případě experimentálního poměru materiálu geopolymery byl zápach nevýrazný až nepřítomný. Tato vytvrzená tělíška (spolu se slepým vzorkem), byla po dobu 24 hodin na třepačce vyluhována spolu s destilovanou vodou. Objem přidané destilované vody byl vypočítán jako desetinásobek hmotnosti vyzrálého tělíška. Vliv rozpustnosti ve vodním výluhu tělíšek nebyla potvrzena (tělíška si držela svůj pevný tvar i po 24 hodinách). Tento jev značí, že poměr složení pojiva a přidané vody byl pro tento krok experimentální části správný. Pro upřesnění dostatečného vymytí odpadu solné strusky, byla změřena konduktivita a vypočítány opět RL_{105} .

Tab. č. 9 Parametry vodných výluhů tělíšek solidifikovaného odpadu

Vzorek tělíško	Konduktivita [mS/cm]	RL_{105} [mg/l]	Hodnota chloridů [g/l]	pH
Geopolymer (slepý)	1,660	0,45	0,12	-
VS:G	2,964	1,77	0,49	9–10
Cement (slepý)	1,823	1,2	0,23	-
VS:C	0,705	2,85	0,1	9–8

Zkratky použity v tab. č. 9:

VS:G – poměr solidifikátor solné strusky v geopolymery

VS:C – poměr solidifikátor solné strusky v cementu

9.2.1 Hydrolýza ve fluidní aparatuře

Do aparatury bylo podáno do zásobníku 30 g (přesná navážka SS – 30,0112 g surového, nevylouženého odpadu a do zásobníku na vodu 1000 ml destilované vody. Doba loužení solné strusky v aparátu byla od 11:00 – 13:15 hodin. Téměř za 25 minut od začátku experimentu, začal se srážet kondenzát do zásobníku. Výťažnost vylouženého roztoku činila 510 ml (na počátku experimentu bylo vloženo 1000 ml). Pokles destilované vody v zásobníku je z důvodu odpaření v průběhu procesu. Výťažnost podané jemné frakce solné strusky do zásobníku byla 26, 8 g, ztráta 3,2 g z celkové podané hmotnosti (30 g). Snížení hmotnosti lze přisuzovat odfiltrováním prachových částic, jelikož byla vysoká rychlost nosného média v aparatuře.

Cílem této metody bylo získání kondenzátu, prakticky vymytého odpadu a následně byla stanovena a změřena konduktivita, RL_{105} , přítomnost amoniaku a proběhla solidifikace vyjmuté solné strusky z fluidního aparátu.

9.2.1.1 Solidifikace/stabilizace odpadu z fluidní aparatury

Solidifikace solné strusky proběhla též s odpadem z fluidního reaktoru. Tato část experimentu proběhla celkem dvakrát, ale vždy s jiným poměrem použitých surovin (s ohledem na množství odpadu z aparatury). V první stabilizaci byl ze zásobníku na surovou solnou strusku po hydrolyze sejmout odpad a smíchán v poměru 9 g vodního skla, 10 g jílu, 8 ml destilované H_2O a téměř cca 20 g odpadu. Vyvržení geopolymery trvalo téměř 28 dní do pevného stavu. Směs byla v daném poměru velmi viskózní, a to z důvodu odfiltrování jemných prachových částic ve fluidní aparatuře. Důvodem odfiltrování prachových částic byla vysoká rychlost nosného média v aparatuře. Zápach po plynných složkách přítomných v tělísku byl zanedbatelný. Tělísko se nepodařilo vyjmout z formy.

Druhá stabilizace odpadu proběhla v poměru cca 30 g odpadu, 9,5 ml skutečné spotřeby destilované vody a 10 g cementu. Vytvrzení vzorku trvalo 9 dnů. Tělísko se bohužel nepodařilo vyjmout z nádoby, aniž by se nerozpadalo. Rozpad mohl být způsoben narušení struktury při vysychání, popřípadě bylo použito více množství destilované vody při míchání. Stále byl přítomný slabý zápach po přítomnosti plynů.

Po vyhodnocení struktury tělísek ze solidifikace odpadu lze usoudit, že nejlepší pojivo pro tento experimentální pokus byl poměr vodního skla, jílu, destilované vody a odpadu. Směs vytvořená smícháním těchto přísad byla středně viskózní a po vytvrzení výrazně nezapáchala. Až na geopolymery z první stabilizace (z fluidního reaktoru) bylo vyjmutí z formy bezproblémové (dodáním tekutého skla byl vytvořen hladký povrch tělíska). V případě tělíska s obsahem cementu byla struktura pevná (při vylouhování se nerozpadla), avšak dynamickou chemickou reakcí s $Ca(OH)_2$ docházelo k tvoření zapáchajícího plynu amoniaku.

9.2.2 Měření přítomnosti amoniaku

Vzniklý kondenzát byl podroben změřením pomocí pH papírku. Podle stupnice bylo zjištěno, že roztok je zásaditý a je přítomen amoniak. Bylo provedeno měření přítomnosti amoniaku v roztoku. Standardizace proběhla Boraxem a to v přesné navážce 0,2385 g, titrací 0,1 M HCl. Průměrná spotřeba titrovacího činidla činila 0,7 ml HCl. Pro stanovení koncentrace amoniaku v roztoku bylo nakládáno s výpočtem pipetovaného objemu 25 ml

roztoku z fluidní aparatury, 250 ml destilované vody, objemu kyseliny chlorovodíkové 3,4 ml a koncentrace kyseliny chlorovodíkové 0,07987 mol/l. Bylo zjištěno, že v celkovém objemu 275 ml kondenzátu bylo téměř 50 mg NH₃.

9.2.3 Stanovení amoniaku v roztoku z aparatur (Destilační aparatura, Fluidní aparatura)

Sestavení destilační aparatury sloužilo pro porovnání s výsledky se studentskou fluidní aparaturou. Cílem bylo nížit přítomnost amoniaku ve frakci solné strusky. Do odparníku bylo naváženo 6,0008 g jemné frakce solné strusky a vloženo 235 ml destilované vody. Doba zahájení začala 9:15 a trvala necelých 5 hodin. Destilace začala v teplotách 96 °C – 97 °C (amoniak má nižší bod varu). V průběhu musela být do zásobní baňky doplňována voda. Z celého procesu byl získán vymytý odpad, 3x cca 100 ml kondenzátu. Byla změřena konduktivita ve vzniklém roztoku kondenzátu, který byl následně titrován 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou.

Při titraci druhého vzorku výrazně klesla průměrná spotřeba titračního činidla. Je to dáno faktem, že jak byl roztok z destilační aparatury odebírán, tím zřetelně klesala koncentrace amoniaku. Destilační aparatura se projevila, jako velmi efektivní při čemž nebyl vysoký nárok na sestavení tohoto zařízení. V porovnání s fluidní aparaturou je toto sestavení pro menší množství podané solné strusky dostačující.

Tab. č. 10 Titrace roztoku z destilační aparatury a průměrná spotřeba titračního činidla

Titrace roztoku z destilační aparatury 25 ml	
1.	Průměrná spotřeba HCl při standardizaci činila 5,04 ml
2.	Průměrná spotřeba HCl ze vzorku Fluidní aparatury [18] činil 1,5 ml
3.	Průměrná spotřeba HCl z filtrátu Destilační aparatury činil 1,03 ml

9.2.4 Plynová aparatura

Do destilační baňky o objemu 500 ml bylo naváženo 10 g jemného frakce solné strusky a zalito 100 ml destilované vody a zahříváno na 96 – 97 °C po dobu než byla hodnota pH v roztoku 6 – 7 pH. Což odpovídalo přibližně 120 minutám. V napojeném chladiči na baňku plynná fáze kondenzovala na fázi kapalnou – vznik kondenzátu. Vzniklý kondenzát byl dále absorbován do vodného roztoku 1M H₂SO₄. Za pomoci bubnového laboratorního plynoměru

mohla být zjištěn průtok dalších plynů, kromě NH_3 , který byl absorbován do kyseliny. Z filtrátu bylo stanoveno RL_{105} a konduktometrickou titrací koncentrace chloridů.

Tab. č. 11 Stanovení vzorků z plynové aparatury

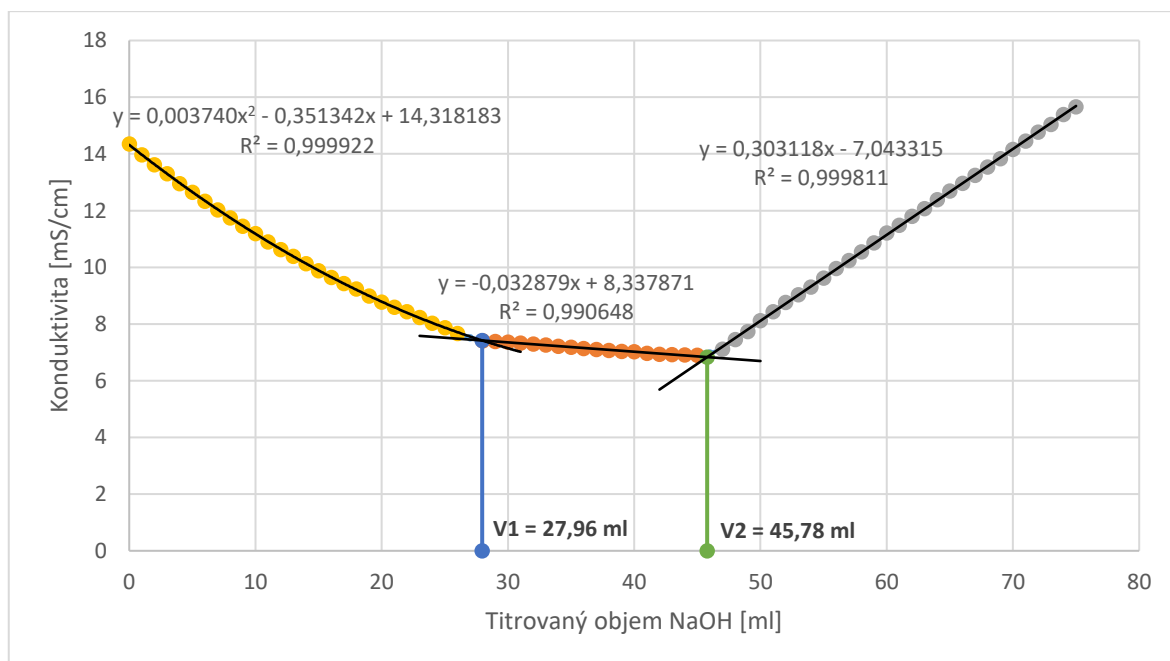
Odpad z plynové aparatury	Výtěžnost vysušeného odpadu [g]	Objem filtrátu [ml]	RL_{105} [g/l]	Získání solí /10 g odpadu [%]
G	8,3916	13,6	37,8	5
H	8,4901	16,2	27,65	4

Množství získaných solí z navážky 10 g odpadu solné strusky je $\pm 5\%$ z hmotnosti odpadu.

Tab. č. 12 Standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného pro konduktometrickou titraci

Vzorek	Přesná navážka [g]	Spotřeba 1 M NaOH [ml]	Vypočtená koncentrace NaOH [mol/l]
1.	$m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,6001$	10,5	0,68
2.	$m_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,6002$	10,9	0,68

Poz. Jako indikátor pro tuto titraci byl použit fenoftalein.



Obr. č. 9 Titrační křivka konduktometrická titrace vzorku z plynové aparatury – standardizace

9.2.4.1 Výpočet amoniaku z titrace vzorku z plynové aparatury

Nejprve byla vypočítána hmotnost amoniaku podle vzorce:

$$m_{NH_3} = M_{NH_3} * (V_2 - V_1) * c(NaOH) * V_{destilát} / V_{pipetovaný}$$

m_{NH_3} – hmotnost NH_3 [mg]

M_{NH_3} – molární hmotnost NH_3 [g/mol]

V_2 – objem pipetovaného titračního činidla [ml]

V_1 – objem pipetovaného titračního činidla [ml]

c_{NaOH} – koncentrace se kterou byl titrován vzorek [mol/l]

V_{dest} – objem získaného destilátu

V_{pip} – pipetovaný objem vzorku

Výsledek pro $m_{NH_3} = 788,92$ mg

Tento výsledek udává množství amoniaku při titraci vzorku, který pocházel z plynové aparatury. Objem amoniaku ve vzorku byl stanoven podle vzorce:

$$V_{NH_3} = V_0 * m_{NH_3} / M_{NH_3}$$

V_{NH_3} = výsledný objem látky neboli množství NH_3 v analyzovaném vzorku [ml]

m_{NH_3} = hmotnost NH_3 , který byl vypočítán předchozí rovnicí [mg]

M_{NH_3} = molární hmotnost amoniaku [g/mol]

$V_0 = 1$ mol objem plynu za normálních podmínek

Výsledek pro $V_{NH_3} = 1037,63$ [ml] = 1,04 l

Tedy z 10 gramů odpadu byl přibližně 1 l NH_3 .

9.2.4.2 Měření produkce plynů v plynové aparatuře

Objem plynů v plynové aparatuře byl měřen pomocí bubnového plynového budíku. Naměřená hodnota průtoku plynu po dobu 120 minut byla 0,95 dm³. Výsledek měření odhalil, že na 10 g odpadu solné strusky přichází 0,95 l, což činí 95 litrů na 1 kg odpadu.

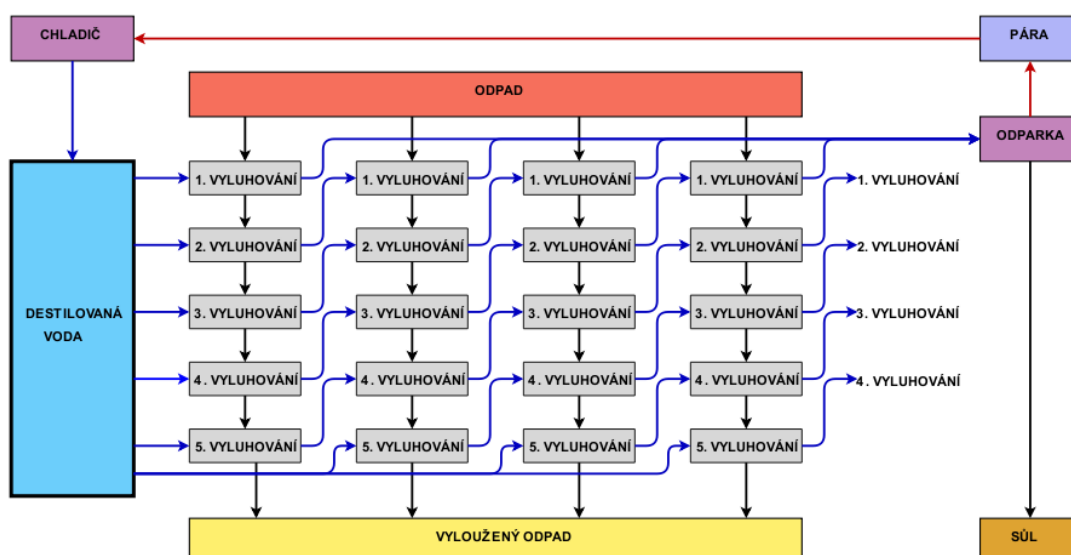
V porovnání s produkcí NH_3 v kap. č. 9.2.4.1. je na 10 g odpadu solné strusky 1,04 l plynu, v přepočtu okolo ± 100 l HN_3 /1 kg odpadu.

10 NÁVRH ODSOLOVÁNÍ – VÍCESTUPŇOVÁ EXTRAKCE

Navážený odpad určité hmotnosti by byl vyluhován po dobu 60 minut v odstavných, úložných nádobách. Jemná nebo hrubá frakce solné strusky by byla zalita 1000 ml destilované vody, která by byla přiváděna k odpadu pro první vyluhování.

Z prvního vyluhování by bylo vždy odpipetováno určité množství roztoku pro určení rozpuštěných solí ve výluhu na odparku. Z odparky by po vysušení vznikla sůl, která by pomocí dalších chemických experimentů mohla být stanovena (například rentgenový fluorescenční spektrometr, vyluhování, měření spektrofotometrie a jiné). V první fázi odparky, kdy pipetovaný roztok má určitý objem, můžeme využít vypařující podíl (pro podporu vzniku plynné fáze nádoba s odparkou může být vybavena například elektrickým ohřívačem). Odparkou odpaříme vodu, kterou můžeme chladičem zkondenzovat a vyrábět si tak destilovanou vodu, kterou potřebujeme pro poslední vyluhování. Pomocí chladiče získáme zkapalněnou fázi, dříve fáze plynné a v kondenzační nádobě shromáždíme kondenzát ze solné strusky.

Druhá část navrhovaného zařízení, spočívá ve vyloužení pevného odpadu z prvního vyluhování, který by byl zalit vodným výluhem z druhého vyloužení. Tento experimentální postup by byl opakován nejméně 5x nebo do doby až by došlo k dostatečnému vymytí odpadu – pevné solné strusky. Schéma této metody je znázorněno na obr. č. 10.



Obr. č. 10 Schéma víceúrovňové extrakce

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo získat co nejlépe vyloužený a odsolený odpad z frakce solné strusky a následně ho vhodným poměrem pojiv co nejlépe stabilizovat a solidifikovat. Bylo zjištěno, že solná struska obsahuje vysokou koncentraci rozpuštěných látek (tab. č. 2). Naměřená hodnota při vyluhování surové frakce solné strusky byla 23 620 mg/l, což činí ± 24 hmotnostního procenta ve vzorku. Pro vyluhování II a. je maximální hodnota dána vyhláškou 8/2021 je $RL = 8000$ mg/l. Toto stanovení potvrdilo, že solná struska je nebezpečný odpad HP15 a nesmí být uložena na skládku odpadů, aniž by nedošlo k úpravě odpadu (stabilizaci a solidifikaci). Při kontaktu s vodou solná struska uvolňuje značné množství amoniaku a dalších plynů. Pro vyloužení solí byly uvedeny tři metody a 24hodinový výluh pro základní chemické stanovení parametrů solné strusky. Metoda A a metoda B si byly v porovnání s výsledky podobné (tab. č. 3 a 4). Jednu velkou výhodou u metody B byla značná úspora použití destilované vody. Pro tento postup byla také navržena vícestupňová extrakce (kap. č. 10). Hlavní myšlenkou by bylo využití vstupů a výstupů energie a zdrojů. Nevýhodou je náročnost na konstrukci a místo pro sestavení takového přístroje. U metody C byl výluh zahříván stanovenou dobu na bod varu. V průběhu vaření byla využita a stanovena energie v podobě vodní páry, která do značné míry obsahovala uvolněný amoniak a další jiné plyny. Amoniak byl stanoven následně i ve experimentálních aparaturách. Průměrně bylo zjištěno, že na 10 g odpadu surové solné strusky přichází přibližně ± 1 litr NH_3 (100 l NH_3 plynu z 1 kg odpadu) a 0,95 litrů plynů (95 l plynu z 1 kg odpadu) ve výluzích a filtrátech. Bylo také zpozorováno, že výluh, který prošel bodem varu, měl výraznější strukturu vysrážených solí na porcelánové laboratorní misce, než výluh získán při konstantní teplotě 25° C. Zde může být též potvrzeno, že odpad vykazuje nebezpečnou vlastnost HP12 (kap. č. 3.1.2, 9.2.2, 9.2.3 a 9.2.4).

Pro stabilizaci/solidifikaci solné strusky byly použity dané poměry pojiva – portlandský cement a vodní sklo (kap. č. 9.2). Po vytvrzení do pevného stavu byla tělíska ještě podrobena výluhovému testu. Pro nejvhodnější navážený poměr stabilizačního pojiva bylo vodní sklo, solidifikované tělísko označené jako geopolymer. Toto tělísko zrál 6 dní a po dobu 24hodinového výluhového testu si stále držela svůj tvar, strukturu a nezapáchala po plynu. Při porovnání se stabilizačním pojivem portlandského cementu solidifikovaná tělíska potřebovala delší dobu zrání. Jelikož bylo zrání těchto tělísek z časových důvodů ukončeno dříve, neměla tělíska správnou pevnost a po 24hodinového výluhovém testu se tělíska rozpadla, nedržela svůj tvar a struktura tělísek byla velmi pórovitá. Také byl stále přítomný štiplavý

zápach amoniaku. Přítomnost amoniaku byla již v začátcích experimentu, kdy při zrání solidifikovaných tělísek byly formičky po 5 dnech zdeformovány (obr. č. 19). Pro parametry hodnocení nebezpečnosti odpadu obě vytvořená tělíška by mohla být uložena na skládku odpadů, jelikož hodnoty RL, pH i chloridy byly pod stanovený daný výluhový limit vyhlášky 8/2021 Sb. (tab. č. 9). Při stanovení prvků Na a K ve výluzích z tělísek s poměrem geopolymer:solná struska bylo naměřeno vysoké množství obsahu sodíku – 287,57 mg/l. Důvodem je tvorba geopolymeru z vodního skla, což je roztok křemičitanu sodného (obsah sodných iontů). U poměru cement:solná struska se hodnota pohybovala 10,887 mg/l. Tělíška v poměru cement:solná struska byla ještě podrobena měření tlaku na hydraulickém lisu. Toto měření však není zahrnuto do metod a hodnocení odpadu, jelikož tělíška byla neměřitelná. Jak již bylo zmíněno, kvůli špatné struktuře tělíška z důvodu praskání a dynamické reakci plynů, nebylo možné vložit do lisu požadovaný tvar v alespoň měřitelné pevnosti.

Cíl provést stabilizaci/solidifikaci solné strusky byl dosažen. Odpad po odsolení a odplynění může být podroben běžnou cementací. Výsledný solidifikovaný odpad je tak zbaven nebezpečných vlastností a tím splňuje limitní hodnoty vyluhovatelnosti pro ukládání na skládku odpadů. Následně lze získat směs NaCl a KCl, kterou je možno použít pro přípravu nových tavících solí. Plyny, které jsou uvolněny, z nichž větší část je NH_3 , mohou být dále technicky využity.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Prvky Chemické vlastnosti a reakce [online]. [cit. 2019-12-02]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/13.html>
- [2] Pasivace hliníku. *Galvanizovna Zajíc: MZ-chrom, s.r.o.* [online]. Jilemnice: Copyright © Galvanizovna Zajíc & Petr.z.hor [cit. 2021-5-10]. Dostupné z: <http://www.chromovani-zajic.cz/PasAl.php>
- [3] *Přírodní vědy a technika: Eloxování hliníku* [online]. Miloš Hroch [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <http://www.astronom.cz/procyon/chemistry/elox.html>
- [4] BENEŠOVÁ, Marika a Hana SATRAPOVÁ. *Odmaturuj z chemie*. Brno: Didaktis, c2002. Odmaturuj!. ISBN 80-86285-56-1.[cit. 2019-12-02].
- [5] MICHNA, Štefan a al., et. *Encyklopedie hliníku*. 1. vyd. Prešov: Adin, 2005. ISBN 80-89041-88-4. [cit. 2019-12-02].
- [6] PETRÁNEK, Prof. Jan. *Geologická encyklopedie: Bauxit* [online]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?bauxit>. [cit. 2020-4-2]
- [7] Aluminium: Use of aluminium. *The Essential Chemical Industry - online* [online]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/aluminium.html>. [cit. 2019-12-02].
- [8] JULIAN M. ALLWOOD, Julian M. Jonathan M a With Mark A. Carruth ... [et]. AL]. *Sustainable materials with both eyes open*. Cambridge, England: UIT Cambridge Ltd, 2012. ISBN 9781906860059. [cit. 2019-12-20].
- [9] EKOLOGICKÝ INSTITUT, Veconica. *Hliník - zbytečný odpad: Hliník v číslech a faktech* [online]. Dostupné z: <https://www.veronica.cz/hlinik-zbytecny-odpad>. [cit. 2020-01-15].
- [10] HLINÍK. *Hliník a nápojové plechovky* [online]. [cit. 2020-02-06]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/hlinik>
- [11] Nápojové kartony. *Třídění odpadu.cz* [online]. [cit. 2020-02-09]. Dostupné z: <https://www.trideniodpadu.cz/napojove-kartony>
- [12] ŠŤASTNÁ, Jarmila. *Odpady: Časopis Odpady: Hliníkové plechovky jsou pro recyklaci trochu problém* [online]. 17. 2. 2021 [cit. 2021-3-5]. Dostupné z: <https://everycancounts.eu/neziskove-iniciativy-kazda-plechovka-se-pocita-a-uklidme-cesko-zahajuji-spolupraci-cilem-je-vice-zrecyklovaných-plechovek/>
- [13] *Everycancounts: Neziskové iniciativy Každá plechovka se počítá a Uklid'me Česko zahajují spolupráci. Cílem je více z recyklovaných plechovek* [online]. 20. 1. 2021 [cit. 2021-2-10]. Dostupné z: <https://everycancounts.eu/neziskove-iniciativy-kazda-plechovka-se-pocita-a-uklidme-cesko-zahajuji-spolupraci-cilem-je-vice-zrecyklovaných-plechovek/>

[14] Praha bude svážet a třídit hliníkové kávové kapsle. *EnviWeb* [online]. Brno, 1999 - 2021, 28.08.2020 [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/117023>

[15] Xiao-Lan HUANG, Amro EL BADAWY, Mahendranath ARAMBEWELA, Robert FORD, Morton BARLAZ a Thabet TOLAYMAT. Characterization of salt cake from secondary aluminum production, 192-199. *JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS* [online]. 2013, s. 273 [cit. 2020-4-12].

[16] TSAKIRIDIS, P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 217-218, s. 1-10]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052. [cit. 2020-3-20].

[17] Referenční dokument, Odbor ekologie, Ministerstvo průmyslu a obchodu, Zpracování neželezných kovů [online], Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/prumysl-a-zivotni-prostredi/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2017/1/NFM_24-6-2010_complete.pdf#page=270&zoom=100,0,141 [cit. 2020-04-06]

[18] ŘEZNÍČEK, Josef. *Zneškodnění solné strusky z recyklace hliníku*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2015, 83 s. (93 094 znaků). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/33136>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Bednařík, Vratislav. [cit. 2020-04-15].

[19] CUSANO, Gianluca, Miguel Rodrigo GONZALO, Frank FARRELL, Rainer REMUS, Serge ROUDIER a Luis Delgado SANCHO. *Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (BAT) pro odvětví neželezných kovů: Směrnice o průmyslových emisích 2010/75/EU (Integrovaná prevence a kontrola znečištění)* [PDF soubor - online]. 2017 [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/referencni-dokumenty-bref/2019/9/NFM_3_24-07-2017-1-7-F.pdf

[20] PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION. *World Aluminium, The International Aluminium Institute: PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION* [online]. 2021 [cit. 2021-03-021]. Dostupné z: <https://www.world-aluminium.org/statistics/>

[21] XIAO, REUTER a BOIN. *Aluminium recycling and environmental issues of salt slag treatment* [online]. In: 2005 [cit. 2020-6-8]. ISSN 1093-4529. DOI:10.1080/10934520500183824

[22] POSPÍŠILÍKOVÁ, Věra. Recyklace hliníku. *VERONIKA: ČASOPIS PRO OCHRANU PŘÍRODY A KRAJINY* [online]. 3/2006 [cit. 2020-3-20]. Dostupné z: <http://www.casopisveronica.cz/clanek.php?id=772>

[23] Třetí ruka: Metalurgické strusky – specifický druh odpadu [online]. Analytické laboratoře Plzeň, a. s., 2009 Dostupné z: <https://www.tretiruka.cz/news/metalurgicke-strusky-specificky-druh-odpadu/>. [cit. 2020-3-29]

[24] PEREIRA, D.A; et. al. Mechanical behaviour of Portland cement mortars within corporation of Al-containing salt slags. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000 [cit. 2020-4-01]. DOI: 10.1016/s0008-8846(00)00272-6.

- [25] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 8/2021 Sb.: Vyhláška o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů (Katalog odpadů). In: *Odpadové hospodářství*. 2021, ročník 2021, 5/2021, číslo 8. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-8>
- [26] *Domovská stránka HNVO: Hodnocení nebezpečných vlastností odpadů (HNVO)* [online]. [cit. 2021-4-29]. Dostupné z: <https://hnvo.cz/hnvo/prod/hnvo.nsf/Index.xsp>
- [27] Nařízení Komise (EU) č. 1357/2014 ze dne 18. prosince 2014, kterým se nahrazuje příloha III směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES o odpadech a o zrušení některých směrnic Text s významem pro EHP. *EUR-Lex Access to European Union Law* [online]. 19. 12. 2014 [cit. 2020-5-13]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2014/1357/oj/ces>
- [28] *Nebezpečný odpad* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=1468
- [29] RVA Process. *RVA* [online]. [cit. 2020-5-9]. Dostupné z: http://www.rva-recycling.com/?page_id=107
- [30] Novelis Completes Acquisition of Aleris. *Novelis* [online]. 14.4.2020 [cit. 2020-5-9]. Dostupné z: <http://investors.novelis.com/2020-04-14-Novelis-Completes-Acquisition-of-Aleris>
- [31] Profil společnosti. *REMET* [online]. [cit. 2020-5-9]. Dostupné z: <https://www.remet.net/profil-spolecnosti>
- [32] Zpracování prachových frakcí hliníkových stěrů a solných strusek. *KVS Ekodivize* [online]. [cit. 2020-05-15]. Dostupné z: <http://www.kvs-ekodivize.cz/cz/produkty-a-sluzby/recyklace-prumyslovych-odpadu/>
- [33] A.B.Y.Hazar, M.N.Saridede, M.A. Cigdem, A study on the structural analysis of aluminium drosses and processing of industrial aluminium salty slags, *Scand. J. Metall.* 34 (2005) 213–219. [cit. 2020-5-7].
- [34] BERKA, Karel. Seriál o detektivní chemii – Chemické nástroje detektivů: AAS – atomová absorpční spektroskopie. *Ksicht* [online]. [cit. 2020-4-7]. Dostupné z: <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/detektivni-chemie/2>
- [35] MESTEK, Oto. *Stanovení prvků pomocí přenosného rentgenově fluorescenčního analyzátoru* [online]. 2010 [cit. 2020-4-10]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_XRF_2010.pdf. Pracovní text pro Podzemní výukové středisko JOSEF. Vysoká škola chemicko-technická v Praze.
- [36] Fotografie Zuzana Krzempková, pořízeny mobilním telefonem Xaiomi RedmiNote 8T, 2020-2021
- [37] *Laboratoř plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS): Co je to AAS?* [online]. [cit. 2021-5-11]. Dostupné z: natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/laborator-plamenove-atomove-absorpcni-spektrometrie-faas

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS - Atomová absorpční spektrometrie

cca – přibližně

G:C – laboratorní poměr pojiva a vzorku geopolymér:cement

kol. – kolektiv, kolegové

RDX – Rentgenová difrakční analýza

RL₁₀₅ – rozpuštěné látky při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti

RXT – Rentgenová fluorescenční spektrometrie

SS – solná struska

UTB – Univerzita Tomáše Bati, se sídlem ve Zlíně

VS:C – laboratorní poměr pojiva a vzorku vylouženástruska:cement

VS:G – laboratorní poměr pojiva a vzorku vylouženástruska:geopolymér

dle – podle

titr. objem – titrovaný objem

naměř. objem – naměřený objem

Poz. – poznámka

zn. – značky

IAI – International Aluminium Institute (Mezinárodní institut hliníku)

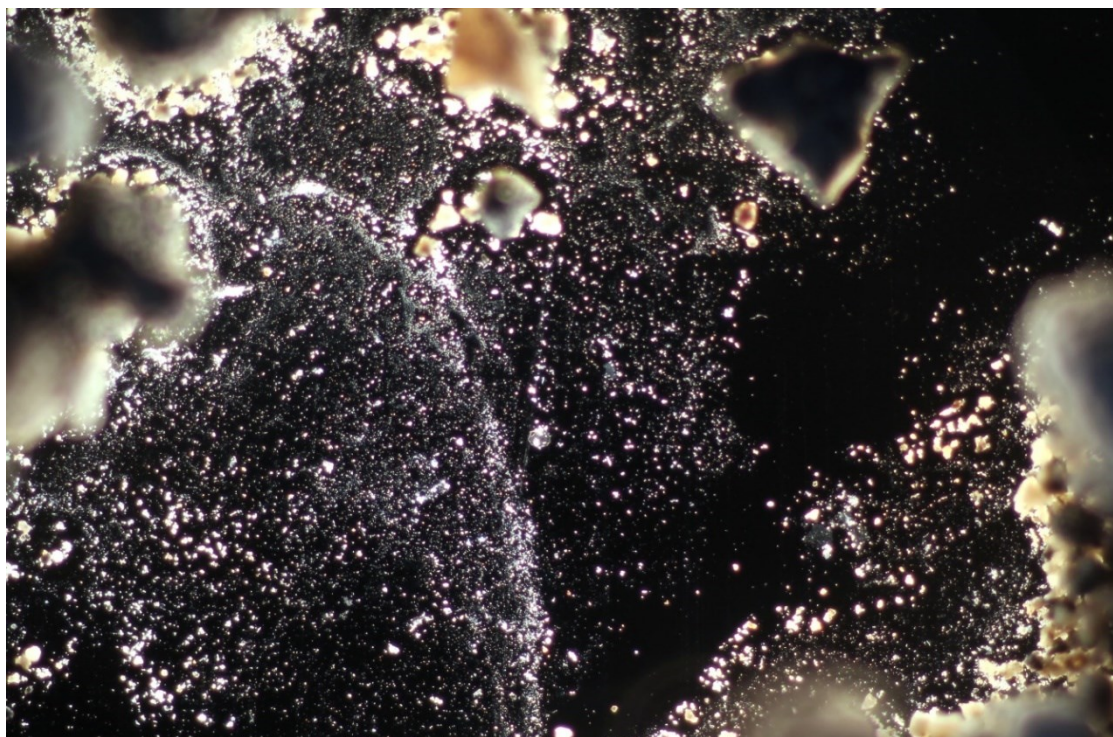
SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. č. 1 Schéma Bayerovy metody [5].....	20
Obr. č. 2 Světová produkce oxidu hlinitého [20].....	23
Obr. č. 3 Generické schéma postupu výroby sekundárního hliníku [19]	25
Obr. č. 4 Schéma typického složení výstupů při různých metodách procesu regenerace solné strusky [19]	33
Obr. č. 5 Zjednodušené schéma experimentálního fluidního reaktoru – aparatury	51
Obr. č. 6 Schéma destilační aparatury	53
Obr. č. 7 Plynová aparatura	54
Obr. č. 8 Prvková analýza a detekce prvků surové, nevyložené jemné frakce solné strusky	59
Obr. č. 9 Titrační křivka konduktometrická titrace vzorku z plynové aparatury – standardizace.....	65
Obr. č. 10 Schéma vícestupňové extrakce	68
Obr. č. 11 Mikroskopický pohled na vylouženou frakci solné strusky [36].....	77
Obr. č. 12 Mikroskopický pohled na nevyloženou frakci solné strusky, DTX 30 [36].....	77
Obr. č. 13 Mikroskopický pohled na vylouženou frakci solné strusky, DTX 30 [36]	78
Obr. č. 14 Fluidní aparatura, Ing. Řezníček (UTB, 2015) [18; 36]	78
Obr. č. 15 Konstrukce destilační aparatury [36].....	79
Obr. č. 16 Konstrukce plynové aparatury s budíkem [36].....	79
Obr. č. 17 Vysrážené tavící soli ve skleněné kádince z filtrátu solné strusky [36]	80
Obr. č. 18 Solidifikace – ukázka přítomnosti rozpínání reagujících plynů po vytvrzení tělíska (v poměru surová solná struska:cement) [36].....	81

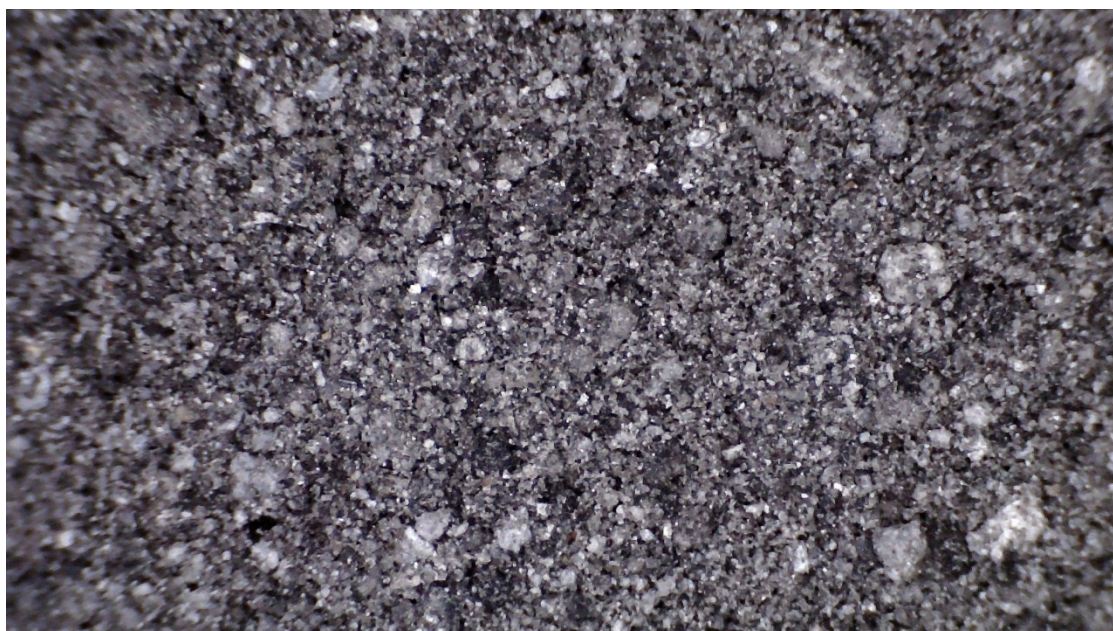
SEZNAM TABULEK

Tab. č. 1 Nejvýznamnější minerály obsahující prvek hliník [1].....	14
Tab. č. 2 Výsledky 24hodinového výluhu solné strusky	55
Tab. č. 3 Výsledky metody „A“	56
Tab. č. 4 Výsledky metody „B“	56
Tab. č. 5 Výsledky z metody „C“	57
Tab. č. 6 Stanovení fluoridu ve výluhu 60minutového filtrátu solné strusky.....	58
Tab. č. 7 Stanovení K.....	61
Tab. č. 8 Stanovení Na.....	61
Tab. č. 9 Parametry vodných výluhů tělísek solidifikovaného odpadu	62
Tab. č. 10 Titrace roztoku z destilační aparatury a průměrná spotřeba titračního činidla...	64
Tab. č. 11 Stanovení vzorků z plynové aparatury.....	65
Tab. č. 12 Standardizace odměrného roztoku hydroxidu sodného pro konduktometrickou titraci	65
Tab. č. 13 Titrace vzorku H ₂ SO ₄ z Destilační aparatury – konduktometrickou titrační metodou	82

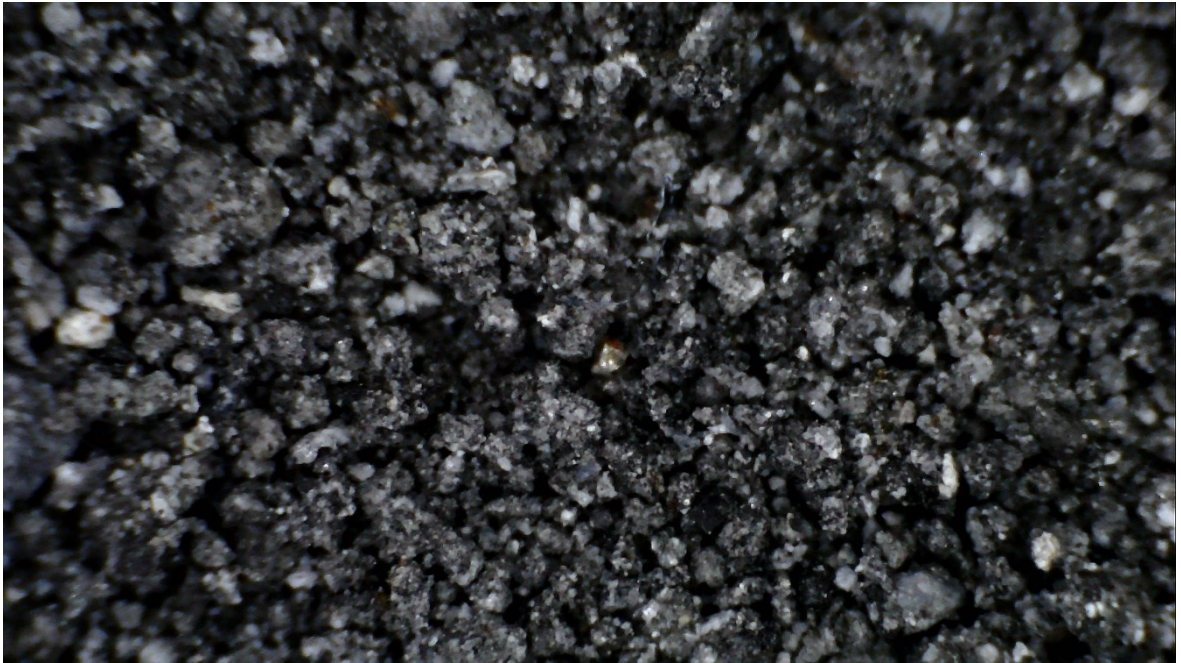
OBRÁZKY



Obr. č. 11 Mikroskopický pohled na vylouženou frakci solné strusky [36]



Obr. č. 12 Mikroskopický pohled na nevyloženou frakci solné strusky, DTX 30 [36]



Obr. č. 13 Mikroskopický pohled na vylouženou frakci solné strusky, DTX 30 [36]



Obr. č. 14 Fluidní aparatura, Ing. Řezníček (UTB, 2015) [18; 36]



Obr. č. 15 Konstrukce destilační aparatury [36]



Obr. č. 16 Konstrukce plynové aparatury s budíkem [36]



Obr. č. 17 Vysrážené tavící soli ve skleněné kádince z filtrátu solné strusky [36]



Obr. č. 18 Solidifikace – ukázka přítomnosti rozpínání reagujících plynů po vytvrzení tělíska (v poměru surová solná struska:cement) [36]

PŘÍLOHA P I:

Tab. č. 13 Titrace vzorku H₂SO₄ z Destilační aparatury – konduktometrickou titrační metodou

Titř. objem H ₂ SO ₄ [ml]	Naměř. hodnota [mS/cm]	Titř. objem H ₂ SO ₄ [ml]	Naměř. hodnota [mS/cm]	Titř. objem H ₂ SO ₄ [ml]	Naměř. hodnota [mS/cm]
0	14,36	26	7,67	52	8,76
1	13,97	27	7,52	53	9,04
2	13,62	28	7,41	54	9,31
3	13,30	29	7,39	55	9,62
4	12,95	30	7,37	56	9,96
5	12,65	31	7,33	57	10,25
6	12,33	32	7,30	58	10,55
7	12,03	33	7,26	59	10,86
8	11,75	34	7,22	60	11,21
9	11,45	35	7,18	61	11,49
10	11,19	36	7,14	62	11,80
11	10,90	37	7,10	63	12,07
12	10,63	38	7,07	64	12,39
13	10,39	39	7,04	65	12,69
14	10,13	40	7,03	66	12,97
15	9,88	41	6,97	67	13,25
16	9,65	42	6,94	68	13,54
17	9,43	43	6,92	69	13,84
18	9,24	44	6,91	70	14,16
19	8,99	45	6,90	71	14,46
20	8,78	46	6,97	72	14,77
21	8,60	47	7,12	73	15,04
22	8,44	48	7,46	74	15,39
23	8,23	49	7,74	75	15,66
24	8,03	50	8,12	-	-
25	7,87	51	8,44	-	-