

# Zneškodnění solné strusky z recyklace hliníku

Bc. Josef Řezníček

---

Diplomová práce  
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2014/2015

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Josef Řezníček**  
Osobní číslo: **T13970**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Zneškodnění solné strusky z recyklace hliníku**

### Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši o používaných technikách využití či odstranění solné strusky z recyklace hliníku.
2. U dodaného vzorku solné strusky proveďte zhodnocení relevantních nebezpečných vlastností.
3. Navrhněte a laboratorně otestujte vhodný postup získání soli ze solné strusky a zpracování zbytkového odpadu.
4. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

Tsakiridis, P.E. Aluminium salt slag characterization and utilization – A review, JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS Volume:217 Page: 1-10 Published: May 30 2012.

Teodorescu, R at al.: OPTIMIZATION OF PROCESS FOR TOTAL RECOVERY OF ALUMINIUM FROM SMELTING SLAG 1.ROMOVAL OF SOLUBLE SATLS, ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND MANAGMENT JOURNAL, 12(2013), str. 2455-2463.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

20. ledna 2015

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2015

Ve Zlíně dne 10. února 2015

  
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
děkan



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

Příjmení a jméno: Řezníček Josef

Obor: IOŽP

**PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou 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);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské 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.

Ve Zlíně 5.5.2015

Řezníček

1) zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

2) 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, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

3) 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, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělků jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložil, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělků dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## ABSTRAKT

Tato práce se zabývá hodnocením nebezpečných vlastností a zneškodněním solné strusky z recyklace hliníku. Solná struska vzniká během tavby hliníkového šrotu, běžně obsahuje 15 - 30 % oxidu hlinitého, 30 - 55 % chloridu sodného, 15 - 30 % chloridu draselného, 5 - 7 % kovového hliníku a malá množství karbidů, nitridů, sulfidů a fosfidů, které jsou příčinou uvolňování toxických plynů z tohoto odpadu při styku s vodou. Pro odstranění obsažených solí a látek podléhajících hydrolyze bylo testováno několik metod loužení v destilované vodě. Podařilo se najít 2 vhodné postupy pro odstranění solí s účinností 95 až 98 % pro rozpuštěné látky a chloridy. Experimentálně byla testována také stabilizace a solidifikace strusky pomocí cementu za použití formaldehydu jako aditiva pro vázání vznikajících toxických plynů. Dále byly hledány podmínky, kdy dochází k nejefektivnějšímu odstranění látek podléhajících hydrolyze ve vodném prostředí za teplot 25 - 100 °C. Po provedených úpravách již solná struska nevykazovala žádné ze sledovaných nebezpečných vlastností a může být uložena na skládku ostatního odpadu či použita na další komerční využití.

Klíčová slova: solná struska, zneškodnění, odsolení, hydrolyza nitridů, nebezpečné vlastnosti odpadu

## ABSTRACT

This thesis deals with the evaluation of the hazardous properties and disposal of salt slag generated by the aluminum recycling processes. The salt slag commonly contains 15 - 30 % of the alumina, 30 - 55 % sodium chloride, 15 - 30 % of potassium chloride, 5 - 7 % metallic aluminum and small amounts of carbides, sulfides, nitrides and phosphides, which are the cause of toxic gases emissions from the waste when in contact with water or acids. For removal contained salts and hydrolysable substances several methods of leaching in distilled water were tested. Two appropriate procedures for the removal of salts with the efficiency of 95 to 98 % were found. Stabilization and solidification of the salt slag with Portland cement by using formaldehyde as an additive to bind the released toxic gases was also tested. The conditions for elimination of hydrolysable substances in aqueous environments at temperatures of 25 - 100 °C were also investigated. The treated salt slag showed no hazardous properties and could be disposed into a landfill or utilized for other commercial use.

Keywords: salt slag, disposal, desalting, hydrolysis, hazardous properties

Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky při uskutečnění této práce. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Miroslavu Pastorkovi za cennou pomoc při pracování dat z XRD, Ing. Josefu Houserovi, Ph.D. za pomoc při analýze odpadu, Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D. za svolení k použití laboratorních pomůcek a cenných rad vypracování diplomové práce, Ing. Štěpánu Vinterovi za cenné rady a navození přátelské atmosféry, Ing. Milanu Dohnalovi za pomoc při tvorbě technické dokumentace fluidního reaktoru a všem pracovníkům UIOŽP za trpělivost a ochotu dobře poradit.

Také děkuji své rodině za podporu a trpělivost v průběhu celého studia.

Motto: „Jak vzniká vynález? To všichni vědí, že je něco nemožné, a pak se objeví nějaký blázen, který neví, že je to nemožné, a udělá vynález“. Albert Einstein

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

**OBSAH**

<b>I</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST.....</b>	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>HLINÍK.....</b>	<b>13</b>
1.1	VLASTNOSTI HLINÍKU.....	13
1.2	VÝSKYT HLINÍKU V PŘÍRODĚ.....	14
1.3	VYUŽITÍ HLINÍKU.....	14
<b>2</b>	<b>PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU.....</b>	<b>16</b>
2.1	PRIMÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU.....	16
2.1.1	Příprava čistého $Al_2O_3$ .....	16
2.1.2	Výroba surového hliníku elektrolýzou.....	16
2.1.3	Rafinace hliníku.....	17
2.2	SEKUNDÁRNÍ VÝROBA HLINÍKU.....	18
2.2.1	Tavidla.....	19
2.2.2	Pece pro recyklaci hliníku.....	19
2.2.2.1	Sálavá pec.....	19
2.2.2.2	Rotační tavicí pece.....	20
2.3	SROVNÁNÍ PRIMÁRNÍ A SEKUNDÁRNÍ VÝROBY HLINÍKU.....	20
<b>3</b>	<b>VZNIK A CHARAKTERIZACE SOLNÉ STRUSKY.....</b>	<b>21</b>
3.1	VZNIK SOLNÉ STRUSKY.....	21
3.2	SLOŽENÍ SOLNÉ STRUSKY.....	22
3.3	NEBEZPEČNÉ VLASTNOSTI SOLNÉ STRUSKY.....	23
3.3.1	H12 Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami a H3-A Vysoká hořlavost (bod e).....	23
3.3.2	H15 Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění.....	24
<b>4</b>	<b>PRŮMYSLOVĚ DOSTUPNÉ METODY VYUŽITÍ NEBO ODSTRANĚNÍ SOLNÉ STRUSKY.....</b>	<b>26</b>
4.1	STE PROCES.....	27
4.2	PROCES B.U.S.....	28
4.3	PROCES SPOLEČNOSTI ALUSTOCKACH.....	28
4.4	PROCES SPOLEČNOSTI KALI & SALZ AG.....	29
4.5	RVA PROCES.....	29
4.6	PROCES KVS EKODIVIZE.....	29
<b>5</b>	<b>ALTERNATIVNÍ METODY VYUŽITÍ ČI ODSTRANĚNÍ SOLNÉ STRUSKY.....</b>	<b>31</b>
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST.....</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>34</b>
6.1.1	Materiály a chemikálie.....	34
6.1.2	Použité přístroje a pomůcky.....	34
6.1.3	Vzorek odpadu.....	35
6.2	POUŽITÉ METODY.....	36
6.2.1	Stanovení sušiny.....	36
6.2.2	Sítová analýza.....	36



6.2.3	Stanovení hustoty .....	36
6.2.4	Výluhový test .....	37
6.2.5	Stanovení koncentrace kovů ve výluhu.....	37
6.2.6	Stanovení rozpuštěných látek.....	38
6.2.7	Stanovení chloridů ve výluhu.....	38
6.2.8	Stanovení fluoridů ve výluhu .....	39
6.2.9	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF).....	39
6.2.10	Rentgenová prášková difrakce (XRD) .....	39
6.2.11	Stanovení nebezpečné vlastnosti H15 .....	39
6.2.12	Stanovení nebezpečných vlastnosti H12 a H3-A .....	39
6.2.12.1	Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 .....	39
6.2.12.2	Stanovení nebezpečné vlastnosti H3-A.....	41
6.2.13	Kvalitativní stanovení vznikajících směsí plynů pomocí GC/TCD.....	42
6.2.14	Ověření obsahu rozpustných látek v odpadu .....	42
6.2.15	Odsolování strusky .....	43
6.2.15.1	Metoda A.....	44
6.2.15.2	Metoda B .....	44
6.2.15.3	Metoda C.....	44
6.2.15.4	Metoda D.....	44
6.2.15.5	Metoda E .....	44
6.2.15.6	Metoda F .....	45
6.2.15.7	Metoda G.....	45
6.2.15.8	Metoda H.....	45
6.2.15.9	Metoda I .....	45
6.2.15.10	Metoda J.....	45
6.2.15.11	Metoda K.....	45
6.2.15.12	Metoda L .....	45
6.2.15.13	Metoda M .....	45
6.2.16	Solidifikace solné strusky .....	46
6.2.16.1	Vliv formaldehydu na solidifikaci .....	46
6.2.16.2	Solidifikace odsolené strusky.....	46
6.2.17	Odstranění látek podléhající hydrolyze.....	46
6.2.17.1	Míchané postupy .....	46
6.2.17.2	Stacionární hydrolyza.....	46
6.2.17.3	Hydrolyza ve fluidním reaktoru .....	47
6.2.18	Mineralizace solné strusky .....	48
6.2.19	Stanovení rozpuštěného dusíku.....	49
6.2.20	Přetavení solné strusky s cílem získání zbytkového kovového hliníku .....	49
<b>7</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>50</b>
7.1	CHARAKTERIZACE ODPADU .....	50
7.1.1	Vodní výluh.....	54
7.1.2	Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 .....	55
7.1.2.1	Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 – styk s vodou .....	55
7.1.2.2	Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 – styk s kyselinou.....	58
7.1.3	Stanovení nebezpečné vlastnosti H3-A.....	60

---

7.2	ODSOLOVÁNÍ.....	62
7.3	HYDROLÝZA SOLNÉ STRUSKY .....	67
7.4	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE SOLNÉ STRUSKY .....	69
7.4.1	Vliv formaldehydu na solidifikaci solné strusky .....	69
7.4.2	Solidifikace odsolené strusky.....	70
7.5	HODNOCENÍ NEBEZPEČNÝCH VLASTNOSTÍ ZNEŠKODNĚNÉ SOLNÉ STRUSKY .....	71
7.5.1	Hodnocení vodního výluhu odsolené strusky .....	71
7.5.2	Hodnocení nebezpečné vlastnosti H12 po hydrolýze .....	71
<b>8</b>	<b>NÁVRH ZNEŠKODNĚNÍ SOLNÉ STRUKY.....</b>	<b>73</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>75</b>
<b>9</b>	<b>CITOVANÁ LITERATURA.....</b>	<b>77</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>83</b>

## ÚVOD

Aktuální stav životního prostředí je významně ovlivněn ekonomickou aktivitou člověka, během níž vznikají řady odpadů s nebezpečnými vlastnostmi. Některé odpady je možné recyklovat, ale velká část odpadů je skládkována a nevyužita. Odpady jsou mnohdy jen směsí vstupních chemikálií, minerálů a reakčních produktů, které nemají další využití. Jedna z možností jak provádět zneškodnění odpadu je efektivní separace chemických látek z odpadu. Cílem je získat čisté chemické látky a ty následně komerčně využít

Předložená diplomová práce se zabývá zneškodněním odpadu vznikajícího při výrobě sekundárního hliníku. Dodavatel odpadu uvedl, že obsahuje vysoké množství chloridů a nitridů. Vodný výluh tohoto odpadu obsahuje nadlimitní množství chloridů a rozpuštěných látek, které omezují uložení na skládku nebezpečného odpadu. Teoretická práce byla z části věnována průmyslovým postupům recyklace solné strusky.

Úkolem mé práce bylo navrhnout a otestovat vhodný postup získání tavidel z odpadu a navrhnout a otestovat zpracování zbytků po loužení. Nad rámec zadání jsem navrhl a otestoval postupy úplného odstranění nebezpečných vlastností odpadu, které by mohly být využity i v průmyslu.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 HLINÍK

Hliník patří mezi nejrozšířenější prvky na Zemi. Je považován za třetí nejrozšířenější prvek (po kyslíku a křemíku) a nejrozšířenější ze všech kovů na Zemi, ale v přírodě se vyskytuje pouze ve sloučeninách z důvodu své vysoké reaktivity. Obsah hliníku v zemské kůře se odhaduje na 7 až 8 hmotnostních procent [1].

Přírodní hliník se vyskytuje ve směsi dvou izotopů. Stabilní izotop je  $^{27}\text{Al}$  a nestabilní izotop je  $^{26}\text{Al}$  s poločasem rozpadu cca  $7,17 \cdot 10^5$  let. Izotop  $^{26}\text{Al}$  vzniká v horních vrstvách atmosféry kolizí atomů argonu částicemi kosmického záření. Dále se v literatuře uvádí dalších 13 uměle připravených radioaktivních izotopů hliníku s nukleonovými čísly 22 až 35 [2; 1].

### 1.1 Vlastnosti hliníku

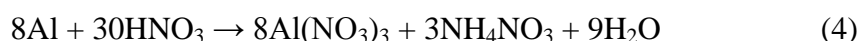
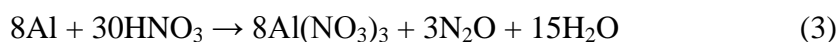
Hliník je po provedení řezu stříbřitě bílý, lesklý. Dále se vyznačuje vysokou tepelnou a elektrickou vodivostí. Hustota je  $2,702 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Teplota tání je  $660^\circ\text{C}$  [3; 1].

Hliník krystalizuje v kubické krystalografické soustavě. Se vzduchem čistý hliník reaguje za vzniku tenké vrstvy oxidu hlinitého [4]. Tato vrstva chrání hliník před další korozí do hloubky na rozdíl od železa.

Hliník je považován za prvek s amfoterním charakterem. S kyselinami se často tvoří hlinité soli  $\text{Al}^{3+}$ , se silnými zásadami reaguje hliník za vzniku komplexů tetrahydroxohlinitanů  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  [2; 1]:



Reakce s kyselinou dusičnou probíhá bez vzniku vodíku, při reakci se zředěnou kyselinou dusičnou je již pozorován vznikající oxid dusný a reakcí s velmi zředěnou kyselinou dusičnou byl pozorován vznik dusičnanu amonného [1]:



Reakcí hliníku a halogenů dochází k silně exotermnímu přímému slučování, například s kapalným  $\text{Br}_2$  probíhá reakce s práškovým hliníkem velmi prudce za vzniku plamene. Reakce hliníku s dusíkem probíhá až za teplot  $800 - 1200^\circ\text{C}$  za vzniku nitridu hlinitého  $\text{AlN}$ ,

ale s amoniakem vzniká nitrid již při teplotách nad 600°C. Reakce hliníku s elementární sírou probíhá při teplotách okolo 150 °C za vzniku sulfidu hlinitého  $\text{Al}_2\text{S}_3$  [1; 3].

## 1.2 Výskyt hliníku v přírodě

Nejdůležitějšími minerály, ve kterých se vyskytuje hliník, jsou orthorombický boehmit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a monoklinický **gibbsit**  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – tyto dva minerály jsou hlavní složkou bauxitu. Dalšími významnými minerály jsou **boehmit**  $\text{AlO}(\text{OH})$ , **beril**  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , **kryolit**  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , **korund**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , **granáty**<sup>1</sup>  $\text{X}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ , **spinel**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , **tyrkys**  $\text{Cu-Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , **kaolinit**  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ . V dnešní době bylo mineralogicky popsáno téměř 1200 nerostů s obsahem hliníku [5; 1].

Při bližším pohledu na vznik ložisek bauxitu, zjistíme, že se rozdělují na dva základní typy. První typ je **autochtonní bauxit**, ten je považován za méně kvalitní, protože je vázaný na matečnou horninu. Druhý typ **alochtonní bauxit**, který se ukládá v sedimentárních vrstvách, které jsou složeny z transportovaných minerálů pocházející z velkých vzdáleností. Vyšší kvalita sekundárního bauxitu (alochtonního) je způsobena vymytím nežádoucích příměsí  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  během transportu a následné sedimentace. Minerál korund má největší obsah hliníku (52,93 % Al) [2; 1].

## 1.3 Využití hliníku

Hliník se nejčastěji využívá buď ve formě čistého kovu, nebo ve formě slitin jako konstrukční materiál, obalový materiál, pro výrobu elektrických vodičů a k výrobě některých kovů aluminotermickým způsobem (titan, chrom, mangan). Použití hliníku či jeho slitin je velmi různorodé. Největší množství hliníku se využívá na výrobu osobních a nákladních vozidel (25 %) ve stavebnictví (24 %), v průmyslových zařízeních (20 %), na obalové materiály (13 %), v práškové metalurgii (9%) ve spotřebním zboží (7 %), v leteckém průmyslu (2%) [1; 2; 6; 7].

---

<sup>1</sup> Kde X je Ca, Mg, Mn nebo  $\text{Fe}^{2+}$

Nejdůležitější slitiny hliníku jsou tyto:

- **magnalium** (10-35 % Mg)
- **duraluminium** (Cu, Mg, Mn, Si)
- **silumin** (13 -25 % Si)
- **hydronalium** (Mg)
- **pental** (Mg, Si).

## 2 PRIMÁRNÍ A SEKUNDRNÍ VÝROBA HLINÍKU

### 2.1 Primární výroba hliníku

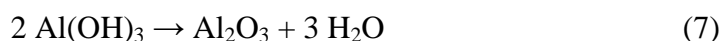
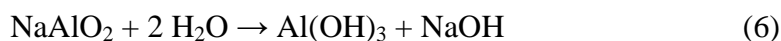
Získání čistého hliníku je složitý proces, který produkuje velké množství odpadů. Je energeticky náročný, environmentálně nepříliš příznivý. Proces začíná u těžby bauxitu, pokračuje přípravou čistého oxidu hlinitého (v praxi zvaný alumina), následuje výrobou surového hliníku a končí rafinací (čištění) hliníku [1].

Prvním krokem je těžba bauxitové rudy, která je vhodná pro výrobu hliníku musí mít vhodný hmotnostní poměr oxidu hlinitého a oxidu křemičitého tzv. křemíkový modul bauxitu [1]. Kvalitní bauxity mívají hodnoty křemíkového modulu vyšší než 10. Bauxit s hodnotou křemíkového modulu menší než 3 nejsou pro výrobu oxidu hlinitého výhodné [1; 2; 8].

#### 2.1.1 Příprava čistého $\text{Al}_2\text{O}_3$

Výrobu čistého oxidu hlinitého lze provést několika způsoby čištění bauxitu. Jedním z nejvíce používaným způsobem je působení 40 % roztoku hydroxidu sodného či sody při tlaku 2 MPa a teplotě cca 200 °C v autoklávu [9; 1].

Tento postup je známý jako **Bayerův způsob**, kdy se přemění oxid hlinitý na hlinitan sodný, který je na rozdíl od nečistot rozpustný ve vodě. Hydrolýzou hlinitanu sodného nebo pomocí  $\text{CO}_2$  se získá hydroxid hlinitý ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), který se v dalším kroku pomocí kalcinace přemění na čistý oxid hlinitý. Jako odpad zde vzniká **červený kal**.



Další způsoby výroby oxidu hlinitého jsou **spékací metoda**, kyselý způsob, **Buchnerův způsob**, **Goldschmidtův způsob**, **Haglundův způsob**. Tyto metody převážně se využívají u bauxitů s nižšími křemíkovými moduly [9; 1].

#### 2.1.2 Výroba surového hliníku elektrolýzou

Princip elektrolýzy oxidu hlinitého je především založen na převedení oxidu hlinitého do taveniny spolu s kryolitem. Přídavek kryolitu ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) má za úkol snížit teplotu tání čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z 2050 °C na 950 °C (eutektická koncentrace je 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Pro elektrolýzu

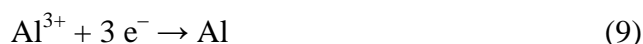


je na počátku potřeba grafitovou katodu, která je umístěná jako dno elektrolyzéro. V průběhu procesu přebírá funkci katody roztavený kapalný hliník. Pro anodu se využívá grafit [9; 2].

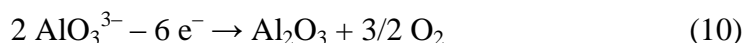
Popis reakcí probíhající v elektrolyzéro je následující. Oxid hlinitý se pravděpodobně disociuje tímto způsobem:



Na katodu se přesouvají kationty  $\text{Al}^{3+}$  a  $\text{Na}^+$ . Vzhledem ke kladnějšímu vylučovacímu potenciálu se na katodě vylučuje hliník.



K anodě se naopak přesouvají ionty  $\text{AlO}_3^{3-}$ :



Vznikající kyslík poté reaguje s anodou z grafitu za tvorby směsi plynů  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ . Touto metodou lze získat taveninu hliníku o čistotě až 99,5 %, ta se poté odsává ze dna elektrolyzéro pomocí vakuové pánve. Dalšího kroku rafinace se využívá jen u menší části surového hliníku [9; 2].

### 2.1.3 Rafinace hliníku

Posledním krokem primární výroby hliníku je jeho rafinace (vyčištění), kdy lze dosáhnout čistoty až 99,998 %. Rafinace se provádí tzv. trojvrstvou metodou. Princip je založen na anodickém rozpouštění hliníku z jeho slitiny s mědí. Čistý hliník se poté vylučuje na katodě. Anodu tvoří nejspodnější vrstva slitiny hliníku a mědi (až 25 %). Nad touto vrstvou se nachází směs elektrolytů  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  a  $\text{NaF}$ . Horní vrstvu tvoří čistý hliník, který se vylučuje na katodě. Důvod rozdělení vrstev je jejich rozdílná hustota. Hliník se vzhledem ke své nízké hustotě hromadí na hladině, odkud je odčerpáván [9; 2].

## 2.2 Sekundární výroba hliníku

Hlavním důvodem, proč se provádí recyklace hliníku je ten, že primární výroba hliníku je velmi náročná z pohledu surovin, energií, dopadů na životní prostředí a také poměrně drahá. Sekundární výroba hliníku – recyklace je v těchto ohledech mnohem méně náročná a hlavně levnější. Sekundární výroba spotřebovává méně než 5 % energie a produkuje jen 5 % emisí skleníkových plynů ve srovnání s primární produkcí hliníku. Pokud se zaměříme na míru recyklace hliníku v posledních 25 letech, zjistíme, že v roce 1990 byla primární výroba hliníku v objemu 28 miliónů tun a sekundární výroba v objemu 8 miliónů tun. Sekundární výroba produkovala 28,7 % celkem vyrobeného hliníku. V důsledku celosvětového růstu roste poptávka po hliníku a jeho primární výroba v roce 2010 dosahovala 56 miliónů tun, sekundární výrobou bylo vyrobeno 18 miliónů tun. Míra recyklace dosahovala 32,2 %. Výhledově se očekává, že v roce 2020 bude primární výroba hliníku dosahovat cca 97 miliónů tun a sekundární výroba asi 31 miliónů tun. Očekávaná míra recyklace bude tedy asi 32 %. Z evropské pětadvacítky pochází více jak polovina produkovaného hliníku z recyklace. Šrot používaný na recyklaci má původ z 50 % od výrobků na konci životního cyklu. Složení vsádky při recyklaci hliníku bývá obvykle šrot z výroby, nápojové plechovky, folie, lišty, komerční šrot, hobliny ze soustružení, válcovaný a litý kov a podobně [10; 2].

Recyklace hliníku má však svá omezení, například nemůžeme zpracovat tenkostěnné hliníkové folie (papírky od žvýkaček, papír s hliníkovým potiskem, atd.), protože by okamžitě při teplotě tavení (700 - 750 °C) došlo jejich oxidaci vzdušným kyslíkem, dusíkem nebo reakcí s nečistotami [10].

Moderní průmyslové způsoby recyklace hliníku jsou založeny na roztavení hliníku v přítomnosti taveniny tavících solí ve vanových udržovacích pecích nebo v rotačních tavících pecích. Samotný proces recyklace začíná roztavením tavících solí do taveniny. Poté co je dosaženo optimální teploty taveniny se vsype hliníkový odpad. Tento odpad klesá do taveniny, kde se přemění v kapalný hliník. Tavící soli a nečistoty plavou na hladině roztaveného hliníku [10; 1].

### 2.2.1 Tavidla

Tavicí soli (tavidla) jsou rozděleny na tři skupiny:

- Krycí taviva
- Čistící a odplyňovací taviva
- Očkující, modifikující a legující taviva

Základní funkcí krycích solí je ochrana roztaveného hliníku před oxidací atmosférickými plyny a vlhkostí. Složení krycích solí bývají obvykle chloridy a fluoridy alkalických kovů (NaCl, KCl, NaF, KF, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, atd.) [8; 11; 12].

Čistící a odplyňovací taviva slouží k rafinaci hliníku (čištění). Jejich funkcí je odstranění endogenních (produkty metalurgických reakcí) a exogenních (mechanické nečistoty) vměstků z taveniny, snížení obsahu nežádoucích prvků ve výsledném přetaveném hliníku a snížení rozpuštěného vodíku ve slitině. Složení těchto tavidel je směs chloridových a fluoridových solí (NaCl, KCl, NaF, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) [12; 8].

Dále se mohou používat očkující, modifikující a legující taviva, které slouží úpravě složení výsledné slitiny. Tyto soli bývají tvořeny K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, KBF<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, NaCl, KCl, NaF, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, ZnCl<sub>2</sub> a MnCl<sub>2</sub> [12; 8].

### 2.2.2 Pece pro recyklaci hliníku

#### 2.2.2.1 Sálavá pec

Princip ohřevu taveniny je převážně založen na sálání (přenos tepla zářením). Zdroj tepla je hořák na kapalná nebo plynná paliva. Takto vzniklé teplo se poté odráží od stěn a stropu pece přímo do taveniny. Přenos tepla prouděním zde probíhá pouze částečně pomocí plamene hořáku. Kapacita takových pecí je 13 až 45 tun hliníku na vsádku. Tyto pece mají poměrně nízkou účinnost (15 – 39 %) přenosu tepla do taveniny. V případě využití rekupe-race lze zvýšit účinnost o cca 15 %. Dalším problémem je vysoká produkce oxidů kovů a nároky na prostor. Hlavním důvodem jejich používání je možnost velkoobjemové tavby a nízké provozní náklady. Struska pocházející z tohoto procesu se nazývá **černá struska** (tzv. black dross) podle charakteristické černé barvy. Černá struska se kontinuálně shrabuje z taveniny a může obsahovat 20 - 70 % hliníku. V praxi se sype hliníkový šrot přímo na hladinu taveniny. Používané tavidla bývají o složení NaCl, KCl, fluoridy [10; 1; 2].

### 2.2.2.2 Rotační tavicí pece

Tento druh pecí se využívá pro tavbu hliníkového šrotu a slitin obsahující hliník. Hlavní zdrojem tepla je zde plynový hořák, kde se spaluje směs kyslíku a paliva. Tavba hliníku je prováděna pod vrstvou tavidel, která zabraňuje propalu a zároveň do sebe váže vzniklé oxidy a nečistoty. Kapacita rotační pece se pohybuje od 500 do 700 kg hliníku za hodinu. Nejčastěji používané tavicí soli jsou NaCl, KCl, a jako přísada pro snížení viskozity krycí vrstvy je kryolit nebo CaF<sub>2</sub>. Tavba se provádí při teplotách od 700 do 750 °C, odpadní plyny mohou mít teplotu až 1000 °C. Výhodou rotačních pecí je možnost zpracování silně znečištěného hliníkového šrotu a krátká doba tavby. Nevýhodou je velká energetická náročnost v závislosti na taveném množství šrotu nebo hliníku a tvorba **solné strusky** [10; 1; 2].

## 2.3 Srovnání primární a sekundární výroby hliníku

Výrobní cena primárního hliníku se skládá z nákladů na těžbu bauxitu, výroby čistého oxidu hlinitého a surového hliníku. Ceny v roce 2005 byly následující: těžba bauxitu stála 160 euro na 1 tunu vyrobeného hliníku, výroba oxidu hlinitého stála 600 euro na 1 tunu vyrobeného hliníku. Samotná výroba 1 tuny surového hliníku je 1280 eur. Celkem 2040 euro na 1 tunu vyrobeného hliníku [13].

V **Tab. 1** je uvedeno srovnání primární a sekundární výroby z hlediska spotřeby energie, vody, produkce emisí a odpadů.

Tab. 1 Srovnání primární a sekundární výroby hliníku [13]

	Primární výroba	Sekundární výroba
Spotřeba primární energie (GJ/ t <sub>Al</sub> )	174	10
Atmosférické emise (kg /t <sub>Al</sub> )	204	12
Pevný odpad (kg/ t <sub>Al</sub> )	2100 - 3650	400
Spotřeba vody (kg / t <sub>Al</sub> )	57	1,6

### 3 VZNIK A CHARAKTERIZACE SOLNÉ STRUSKY

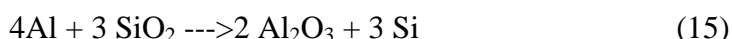
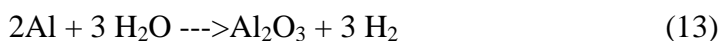
#### 3.1 Vznik solné strusky

Solná struska je specifická svým původem. Tento odpad vzniká při sekundární výrobě hliníku (recyklaci) v rotačních pecích. V případě využití jiného druhu pecí se však již nejedná o solné strusky, ale o jiný odpad (černá struska). V katalogu odpadů dle vyhlášky 381/2001 Sb. nalezneme solné strusky pod katalogovým číslem 10 03 08 – Solné strusky z druhého tavení s poznámkou N jako nebezpečných odpad [14; 15].

V rotačních pecích se v praxi nejčastěji využívá poměr mezi tavenou surovinou (šrot nebo na hliník bohaté strusky z primární výroby) a tavidly přibližně v poměru 2:1. Teploty tavy jsou v rozmezí 700 - 750 °C. Nejprve se v rotační peci za stálého míchání roztaví tavidla. V okamžiku, kdy je dosaženo požadované teploty, se vsype hliníkový šrot na hladinu tavidel. Při zanořování a roztavování hliníkového šrotu dochází k reakci mezi hliníkem, ostatními kovy, nečistotami (plasty, oleje, emulze) a okolní atmosférou ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ). Zde vznikají problematické nitridy, sulfidy a karbidy. Přítomnost fosfidu hlinitého ve strusce je způsobena úpravou primárního hliníku – očkování fosforem (ve formě solí  $PCl_3$ , předslitinou  $CuP10$ , slitinou  $Ni-P$  nebo červeným fosforem) při výrobě nadteutektických slitin (tzv. silumin). Očkování se provádí pro úpravu vnitřní struktury silumin. V případě recyklace hliníkových slitin na bázi nadteutektických silumin se dá očekávat zvýšený obsah fosfidu hlinitého ve strusce [8; 12].

Po roztavení a zanoření hliníkového šrotu pod hladinu krycích tavidel dochází k reakci s rafinačními tavidly. Během tohoto procesu vzniká solná struska, kterou tvoří směs tavidel a vedlejších produktů (oxidů, nitridů, karbidů, fosfidů a sulfidů hliníku nebo kovů obsažené ve vsádce). Důležitým parametrem je viskozita krycí vrstvy tavidel, kdy při vysoké viskozitě dochází k nedokonalé separaci roztaveného hliníku a strusky. Tento jev může způsobit zvýšený obsah čistého hliníku v solné strusce ve formě kapiček a slitků kovu. Poměr hmotností tavících solí a množství šrotu je závislé na množství nečistot, cizích kovů ve šrotu [16; 17; 10]

K největším ztrátám hliníku dochází při těchto reakcích:



### 3.2 Složení solné strusky

Složení solných strusek je silně závislé na složení a struktuře vsádky. Obvykle bývá pozorováno, že obsah hliníku se pohybuje 5 - 7 hmot. %, 10 - 50 hmot. % solí, 50 - 85 hmot. % zbytkových oxidů (převážně oxid hlinitý s příměsí kryolitu, oxid hořečnatý, hliníkohořčíkové slitiny a ostatní kontaminanty: nitridy, karbidy, sulfidy, fosfidy). Dále byly objeveny také nebezpečné polychlorované dibenzodioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF) [18; 10].

Podrobnější analýzou solných strusek se ve světě zabývali např. autoři Graczyk a kol., kteří analyzovali vzorky solné strusky a solných koláčů za účelem určení množství rozpuštěných solí, celkového množství chloridů, složení nečistot. Provedli elementární analýzu 30 prvků, zjištěné hodnoty jsou uvedeny v hmotnostních procentech: 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. [19]

Autoři Bruckard a Woodcock prováděli mineralogickou analýzu dvou vzorků solné strusky od australských producentů sekundárního hliníku. Pro analýzu použily techniku XRD. Byly zjištěny tyto minerály, slitiny nebo kovy: hliník (Al), slitina hliníku a vápníku (AlCa), nitrid hlinitý (AlN), oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitrid oxidu hlinitého ( $\text{Al}_5\text{O}_5\text{N}$ ), bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), halit (NaCl), kryolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), diaoyudaoit ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ), elpasolit ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ), sylvit (KCl). [20]

Autoři Davies a kol. ve své práci uvádějí výsledky mineralogické a chemické analýzy vzorků solné strusky australských producentů sekundárního hliníku. Zastoupení prvku bylo následující (hmot. %): Al: 37,2; Cl: 9,39; Na: 8,52; N: 7,53; F: 5,15; K: 3,18; Mg: 2,59; Si:

2,07; Fe: 0,82; Ca: 0,72; C: 0,55; Ti: 0,13; Zn: 0,089; P: 0,065; Mn: 0,057; Ba: 0,037; S: 0,020; Pb:0,019; V: 0,013. Mineralogickou analýzou byly zjištěny tyto minerály: korund ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), halit ( $\text{NaCl}$ ), nitrid hlinitý ( $\text{AlN}$ ), elpasolit ( $\text{K}_2\text{NaAlF}_6$ ), sylvit ( $\text{KCl}$ ), bayerit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), diaoyudaoit ( $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ ), hliník ( $\text{Al}$ ), kryolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), slitina hliníku a vápníku ( $\text{AlCa}$ ), nitrid oxidu hlinitého ( $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ), kazivec ( $\text{CaF}_2$ ), gibbsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , železo ( $\text{Fe}$ ), křemík ( $\text{Si}$ ), sodalit ( $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]_2\text{NaCl}$ ), villiaumit ( $\text{NaF}$ ). [21]

Evropské solné strusky zkoumali španělští autoři Pereira a kol., ti došli k závěru, že se solná struska skládá ze dvou hlavních skupin látek. První skupina jsou ve vodě rozpustné soli ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) a druhá skupina jsou ve vodě nerozpustné látky ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}$ ,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{CaOSiO}_2$ ). Minoritní skupinu tvoří látky reagující s vodou ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AlP}$ ). [22]

### 3.3 Nebezpečné vlastnosti solné strusky

Solné strusky jsou legislativně zařazené mezi nebezpečné odpady. Nebezpečné vlastnosti solných strusek dle vyhlášky ministerstva ŽP 376/2001 Sb. jsou tyto [14]:

- **H3 - A Vysoká hořlavost**
- **H12 Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami**
- **H15 Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění**

Podrobnější popis nebezpečných vlastností solné strusky:

#### 3.3.1 H12 Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami a H3-A Vysoká hořlavost (bod e)

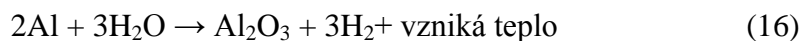
Tuto vlastnost (**H12**) mají odpady, které uvolňují ve styku s vodou nebo s kyselinami nebo se vzduchem více než  $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  vysoce toxického nebo toxického plynu.

Pro vlastnost (**H3-A**) v našem případě platí **bod e** přílohy č. 2 vyhlášky 376/2001 Sb., kterým je definována tato nebezpečná vlastnost pro pevné látky či kapaliny. Zde je doslovně uvedeno: tuto vlastnost mají odpady, které při kontaktu s vodou nebo vodní vlhkostí uvolňují vysoce hořlavé plyny v nebezpečném množství. Kritérium hodnocení této vlastnosti je založeno na tom, že za podmínek zkoušky se odpad samovolně vznítí nebo vývin hořlavých plynů je vyšší než  $1 \text{ dm}^3$  na  $1 \text{ kg}$  odpadu za  $1 \text{ h}$ . [23; 14]

V našem případě se jedná o hořlavé plyny, jako jsou vodík, methan či ethan a toxické plyny jsou amoniak, sulfan, fosfan [10; 19; 23]

Způsob vzniku těchto plynů vysvětlí uvedené rovnice:

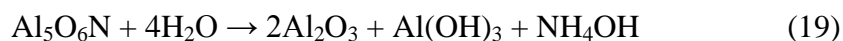
Vznik **vodíku** reakcí hliníku s vodou:



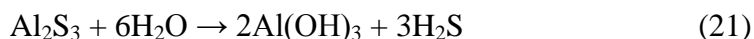
Vznik **methanu** reakcí karbidu hlinitého s vodou



Vznik **amoniaku** reakcí nitridu hlinitého, nitridu oxidu hlinitého s vodou



Vznik **sulfanu** reakcí sulfidu hlinitého s vodou



Vznik **fosfanu** reakcí fosfidu hlinitého s vodou



Přibližné objemy vznikajících plynů na 1 tunu solné strusky jsou pro methan 9,5 - 10,5 m<sup>3</sup>, pro amoniak 1,5 - 13,5 m<sup>3</sup> a pro fosfan cca 0,1 m<sup>3</sup>. Tyto hodnoty jsou spíše jen orientační rozmezí možných objemu, vždy záleží na množství a složení vsádky hliníkového šrotu. [10; 19]

### 3.3.2 H15 Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění

Tuto vlastnost mají odpady, které mohou jakýmkoliv způsobem uvolňovat nebo vést při nebo po svém odstranění ke vzniku škodlivých látek, které negativně působí na životní prostředí a zdraví lidí.

Jako nebezpečný odpad s touto nebezpečnou vlastností se hodnotí:

- a) odpad, který uvolňuje do vodného výluhu škodliviny v množstvích překračujících hodnoty limitních koncentrací ve výluhu a/nebo obsahuje vybrané škodliviny v množství překračujícím limitní koncentrace předepsané v přílohách vyhlášky 376/2001 Sb.

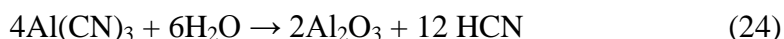


b) odpad, který uvolňuje do jakékoli složky životního prostředí škodlivé látky v množství překračujícím limity předepsané zvláštními právními předpisy.

V případě solných strusek se jedná o vysoké hodnoty konduktivity ve výluhu, která je způsobena vysokým množstvím chloridů ve formě NaCl a KCl, rozpustné chloridy se mohou dále uvolňovat do povrchových a podzemních vod. Dle typu tavidel se mohou vyskytovat také fluoridy. To je jeden z důvodů, proč je zakázáno skládkování na běžných skládkách. Dle informací dostupných na internetu od firem provádějící hodnocení nebezpečných vlastností solných strusek můžeme zjistit, že vodné výluhy ze solných strusek překračují limit pro chloridy ve III. třídě vyluhovatelnosti někdy až 10 krát a dále bývá překročen limitní obsah fluoridů. [10; 14; 15; 23]

Dalším problémem během skládkování může být vznik kyanovodíku. Ten vzniká za vyšší teploty a tlaku (podmínky uvnitř tělesa skládky).

Vznik **kyanovodíku** během skládkování hydrolyzou kyanidu hlinitého [10].



## 4 PRŮMYSLOVĚ DOSTUPNÉ METODY VYUŽITÍ NEBO ODSTRANĚNÍ SOLNÉ STRUSKY

Problematika využití nebo odstranění solných strusek byla řešena od počátku provádění tavby hliníku v rotačních pecích. Hlavní ekonomickou motivací je přítomnost kovového hliníku ve formě slitků a granulí, které se mohou po separaci opět využít pro sekundární výrobu hliníku. Společnosti zabývající se zpracováním solné strusky často využívají legislativního zákazu (část zemí EU) ukládání solné strusky na skládky. Důsledkem tohoto legislativních opatření je, že zpracování solné strusky je v některých zemích (např. Německo, Francie, Španělsko) jediné legální řešení. V Evropě se v roce 2006 údajně vyprodukovalo až 1,4 milionů tun solných strusek. [10; 24]

Dle údajů publikované nezávislou vědeckou organizací SINTEF, se v USA ročně uloží okolo 40 000 tun kovového hliníku obsaženého solné strusce a množství ve vodě nerozpustných látek okolo 1,5 miliónu tun. Zajímavostí je, že Evropská Unie zařazuje solnou strusku mezi nebezpečné odpady, což zvyšuje náklady na skládkování, ale zvyšuje rentabilitu zpracování či využití solné strusky jako druhotné suroviny. V USA se naopak solná struska nepovažuje za nebezpečný odpad, a převážně se skládkuje po separaci hliníku ze strusky. [6; 10]

Počátky zpracování a využití solné strusky byly v sedmdesátých letech v USA, kdy byl navržen americkým Úřadem pro doly způsob zpracování solné strusky s cílem získání čistého hliníku, oxidu hlinitého a tavných solí bez nutnosti provést drcení strusky. Princip této technologie spočíval v loužení solné strusky vodou za běžných teplot za vzniku solného rmutu. Rmut je poté přecezen přes síto a frakce bohaté na hliník se vrací zpět do rotační pece k další tavbě. Zbývající rmut je poté vakuově filtrován. Získá se čistý solný roztok a „koláč“ oxidů hliníku. Touto metodou se dá získat až 80 % kovového hliníku a téměř veškeré tavné soli. [10]

Některé společnosti, které zpracovávají černou a solnou strusku, využívají postup mokrého mletí za účelem obohacení kovových koncentrátů a výroby sekundárních produktů jako jsou soli a oxidy. [10; 17; 13]

Autoři Graziano a kolektiv v roce 1996 provedli ekonomickou analýzu několika potenciálních způsobů zpracování solné strusky. Mezi zkoumané metody patří tzv. „Base Case Process“ (loužení při 25 °C, odpaření roztoku s následnou krystalizací), proces za vysokých teplot (loužení při 250 °C a 5,16 MPa s následným ochlazením roztoku na 25 °C a

vznikem krystalů solí), acetonový proces (loužení vodou při 25 °C s přidavkem acetonu) a elektrodialýzu solanky. Jako finančně nejnáročnější část zpracování solné strusky bylo identifikováno odpařování a krystalizace solí (NaCl, KCl) jednak z důvodů nízké ceny výsledného produktu (solí) a velké investice do odpařovacího a krystalizačního zařízení. Jako nejvíce perspektivní byl identifikován proces Base Case. Na principu této metody či její modifikací jsou provozována většina zařízení na zpracování solné strusky v Evropě. [25]

#### 4.1 STE proces

V roce 1977 bylo v Itálii vybudováno zařízení na zpracování solné strusky společností Engitec Technologies S.p.A. Proces STE (odvozen z názvu firmy) patří mezi tzv. „Base Case Process“, tj. procesy za běžných teplot (25 °C).

Postup získání tavných solí ze strusky je následující. Nejprve je struska drcena pomocí čelistového či narázového drtiče. Namletá směs je poté sítována, kde se větší kusy hliníku zachytí na sítu a dále se vrací do recyklačního procesu hliníku. Pomleté zbytky jsou dále louženy vodou ve speciálních nádržích. Ze rmutu se hliníková zrnka vymývají pomocí rotačního filtru. Získaný hliník z předcházejících kroků se poté promývá a suší, účinnost tohoto procesu je zisk cca 80 % obsaženého hliníku v solné strusce. Plyny uvolňující se během loužení a v dalších krocích tohoto postupu se odvádějí do speciálně navrženého kotle (motoru), kde se tyto plyny přemění na vodu a inertní plyny. Uvolněné teplo se využívá v procesech odpařování vody a krystalizace vyloužených solí. [26]

Uváděné výhody této technologie jsou [26]:

- Zisk 99 % tavných solí ze solné strusky
- Zbytkové oxidy mají nízkou koncentraci chloridů, vzniklý produkt je vhodný pro cementářský průmysl
- Nízká potřeba pracovní síly

Zpracování rmutu obsahujícího oxidy a soli se provádí pomocí kontinuálního vakuového zvonového filtru, kde se koláč oxidů zbavuje rozpustných chloridů (NaCl, KCl). Koncová koncentrace chloridů v koláči je do 0,2 hmot. %, což je vhodné pro další průmyslové využití. Krystalizace solí se může provádět jednostupňově či vícešupňově, dle dostupných literárních pramenů lze provádět krystalizaci směsi NaCl a KCl nebo provádět krystalizaci

čistých solí. Tato technologie je dle provozovatele bezodpadová. Energetická náročnost na zpracování 1 tuny solné strusky je následující [26]:

- spotřeba paliva: 2,5 GJ
- spotřeba elektrické energie: 170 kWh

## 4.2 Proces B.U.S

Další metoda je navržena společností Berzelius Umwelt - Service AG (zkratka B.U.S.), technologie je chráněná patentem pod číslem DE 3413366 A1. Tímto postupem je možno zpracovávat více druhů strusky (bíla, černá a solná). Uvedená společnost vlastní dvě továrny: jedna je SEGL GmbH v Lurenu a HANSE GmbH v Hanoveru. V obou závodech se provádí tavba hliníkového šrotu za účelem získání sekundárního hliníku a ze vzniklé solné strusky dále získává procesem B.U.S surový hliník, zbývající oxidy (Oxiton) a tavné soli (Resal). Postup zpracování pomocí technologie B.U.S. je složen těchto kroků. Nejprve je struska mechanicky namleta a přesítována, dále je provedeno loužení ve vodě za teploty 80 °C po dobu 2 - 3 hodiny. Po tomto kroku následuje odstranění a zpracování plynů, kdy vzniká cca 10 m<sup>3</sup> plynů na 1 tunu strusky ve složení vodík, amoniak, fosfan, sulfan, methan. Amoniak je jímán do kyseliny sírové a vzniklý síran amonný je prodán např. do elektronického průmyslu nebo jinému zájemci. Toxické plyny, jako fosfan a sulfan jsou sorbovány na aktivní uhlí. Nerozpustné zbytky jsou po loužení promyty čistou vodou a vysušeny vzduchem, poté jsou dodávány do cementářského průmyslu. Zbývající solanka je poté pětistupňově odpařována pomocí generovaného parního tepla, tak aby bylo dosaženo vlhkosti cca 3 % výsledné směsi solí (30 % KCl a 70 % NaCl). Tato technologie je považována za bezodpadovou, kdy dochází k úplnému zpracování solné strusky. Lze získat až 80 % kovového hliníku, který je zpětně dodáván do další sekundární tavby. Roční kapacita zařízení je 200 000 tun solné strusky [10; 27].

## 4.3 Proces společnosti Alustockach

Společnost Alustockach navrhla a vybudoval jedno z prvních zařízení na zpracování solné strusky v Evropě. Cílem této technologie je získat zpět ze solné strusky tavné soli, které se budou opětovně využívat při recyklaci hliníku, hliníkové granule se vrátí zpět do sekundární tavby hliníku a zbývající oxidy jsou materiálové použity jako náhrada bauxitu, v cementářství, ocelářství či keramickém průmyslu. Hliník obsažený v solné strusce je separován pomocí selektivního drcení, mokrého mletí a sítování. Kovové frakce jsou opět

vráceny do sekundární výroby hliníku. Bližší informace nejsou k dispozici, protože v únoru 2008 došlo k požáru továrny, nový majitel – společnost Scholzalu neuvádí podrobnější informace. [28; 10]

#### 4.4 Proces společnosti Kali & Salz Ag

Obdobný proces provozuje společnost Kali & Salz Ag. Cílem je zde opět provést separaci zbytkového hliníku, oxidů a tavných solí ze solné strusky. Struska je nejprve pomleta a síťována, získaná hliníková frakce je dodávána výrobcům sekundárního hliníku. Zbývající frakce menší než 6 mm, obsahující oxidy a soli je poté loužena ve vodě při 100 °C. Vznikající plyny jsou poté převedeny na síran amonný, fosforečnan sodný a síran sodný. Přečištěný plyn obsahující metan a vodík se spaluje jako náhrada zemního plynu. Takto získaná energie se využívá pro ohřev a sušení solanky. Horký roztok solí se poté pumpuje do vakuové odparky, kde se schladí (vyloučí se krystaly KCl) a získá se téměř čistý KCl, zbývající roztok NaCl se vrací do loužící fáze. Síran amonný a chlorid draselný se prodává jako hnojivo, zbytkové oxidy (převážně oxid hlinitý) se vyváží na haldy, které se rekultivují. [29; 30]

#### 4.5 RVA proces

Ve Francii se na zpracování solné strusky podílí společnost RVA. Zařízení na zpracování solné strusky bylo založeno v 1990. Princip zpracování solné strusky je obdobný jako ve výše zmíněných zařízeních. Mletím strusky s následnou separací hliníku pomocí separátoru neželezných kovů se získá zbytkový hliník, který se prodá na recyklaci. Struska je poté loužena vodou a získá se roztok solanky. Po odpaření a krystalizaci se získá směs solí o složení 67 hmot. % NaCl, 28 % hmot. KCl a 2 % hmot. CaF<sub>2</sub>. Zbytkové oxidy (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, CaO) se prodají zájemcům z cementářského či keramického průmyslu [31; 10].

#### 4.6 Proces KVS Ekodivize

V České republice je hlavní zpracovatel solných strusek a stěrů firma KVS Ekodivize sídlící v Horním Benešově. Tato společnost zvolila pro zpracování prachových frakcí hliníkových stěrů metodu fyzikálně – chemické úpravy. Roční kapacita je 6000 tun prachových frakcí. Dle firmy KVS je výhoda této technologie omezení vzniku druhotných odpadů.

Dle dostupných materiálů je na počátku jemnozrný materiál rozdělen na dvě frakce. Materiál s granulometrií pod 0,4 mm je vhodný pro hydrometalurgickou úpravu. Materiál s granulometrií nad 0,4 mm (obsahuje cca. 10 – 15 % kovového hliníku) je použit k výrobě produktu RECAL.

Dle patentu číslo 291929 – „Způsob zpracování prachové frakce hliníkových stěrů na metalurgické přísady“ z roku 2003 se solná struska rozseparuje na dvě frakce, kdy frakce chudá na hliník se odvádí na jiné zpracování (blíže není specifikováno) a frakce bohatá na hliník se dvakrát promývá vodou o objemu 500 litrů na 1 tunu odpadu za účelem odstranění tavných solí (maximálně 1 hmot. %). Zbytkový materiál, který obsahuje nežádoucí příměsi jako karbidy, nitridy, fosfidy atd. se vloží do speciálního reaktoru na dobu 10 hodin a nechá se samovolně vysušit teplem vznikajícím reakcí nitridu hlinitého s vodou, teplota dosažená reakcí dosahuje až 90 °C. Po vysušení se zbytkový materiál smíchá s organickými pojivy, vodou a hliníkovým odpadem v takovém poměru, aby výsledná směs měla obsah kovového hliníku 40 hmot. %. Směs se poté peletizuje a prodává se jako legovací přísada pro výrobu oceli [32].

## 5 ALTERNATIVNÍ METODY VYUŽITÍ ČI ODSTRANĚNÍ SOLNÉ STRUSKY

Autoři Davies a kolektiv navrhli metodu zpracování solné strusky s cílem získat tavící soli, kovový hliník a oxid hlinitý. Tento postup je založen na mletí solné strusky na frakci s velikostí částic menší než 2 mm. Frakce s částicemi větší než 2 mm, která obsahuje hlavně kovový hliník, se měla prodávat výrobcům sekundárního hliníku. Zbývající frakce se poté měla loužit vodou při teplotě 25 °C nebo 60 °C v poměru 7:3 (kapalina: pevná fáze) po dobu 1 hodiny. Při loužení při teplotě 25 °C bylo získáno 90 % chloridů, 55 % sodíku a 45 % draslíku obsaženého v solné strusce. Dále byla zkoumána možnost extrakce oxidu hlinitého z nerozpustného podílu pomocí Bayerova způsobu (výroba aluminy z bauxitu). Podařilo se získat až 41,2 % obsaženého oxidu hlinitého. Dle zjištění se tento extrakt nehodí pro výrobu aluminy, protože obsahuje velké množství nečistot. [21]

Autoři Wohlk a kolektiv se zabývali návrhem získání tavících solí, kovového hliníku a aluminy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Jejich postup byl založen na pomletí strusky pomocí kladivového drtiče a následnou separací kovového hliníku. Poté následovalo loužení solné strusky vařící vodou. Použití vařící vody mělo zajistit úplné rozpuštění tavících solí, maximální možnou koncentraci chloridů v loužící vodě, úplnou hydrolyzu nitridů, fosfidů, karbidu a sulfidů a snížení obsahu chloridů ve výsledném koláči na 0,5 hm. %. Využití vařící vody nebo vody o teplotě blízké bodu varu zajistilo poměrně rychlou hydrolyzu látek tvořící toxické plyny a odstranění tavících solí. Pro sušení a krystalizaci solí obsažené v solance navrhli více stupňové odpařování. [33]

Ve své disertační práci Peng Li navrhl provádět odsolování se současným odstraněním vznikajícího amoniaku vodným roztokem nasyceným  $\text{CO}_2$  za vzniku  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Pro odsolování použil poměr S:L 1:20 s dobou loužení 3 hodiny při teplotě 291 K. Tímto způsobem zajistil odstranění sodíku z 95,6 % a draslíku z 95,9 %. Loužení nasyceným roztokem  $\text{CO}_2$  snížilo množství uvolněného amoniaku ze solanky o 99,76 %. Získaný uhličitán amonný navrhl použít jako hnojivo. Dále zkoumal hydrolyzu  $\text{AlN}$  v destilované vodě a nasyceném roztoku  $\text{CO}_2$  a chování sloučeniny  $\text{SiMgAlON}$  při oxidaci. Zbytek po loužení navrhl použít jako surovinu pro keramický průmysl. [34]

Autoři Teodoescu a kolektiv prováděli výzkum optimalizace odsolování solné strusky, sledovali množství a poměr Na a K v solance, hydrolyzu  $\text{AlN}$ . Navrhli čtyř stupňové recirkulační promývání v poměru S:L 1:1 při teplotě 25 - 30 °C s dobou loužení 30 mi-

nut pro každý krok. Účinnost odstranění solí je uváděna na 95 %. Poté je zbytek po odsolení se louží s kyselinou  $H_2SO_4$ . Získaný  $Al_2(SO_4)_3$  je poté použit jako koagulační činidlo ve vodárenství [35]

Autoři Ridderbusch a kolektiv zkoumali možnost využití zbytku strusky po odsolení a hydrolýze. Konkrétně se jednalo o nerozpustné zbytky po recyklaci silumin (slitina hliníku a křemíku) za účelem opětovné výroby této slitiny pomocí karbotermické redukce ve speciální elektrické peci při teplotách 1600 až 2000 °C. Odstranění kyslíku z  $Al_2O_3$  a  $SiO_2$  bylo provedeno pomocí čistého uhlíku. Bylo zjištěno, že možnost využití nerozpustných zbytků je omezená. Problémy zde způsobovala těkavost hliníku a SiO při vysokých teplotách, špatná separace slitiny od nezreagovaných surovin, vysoký obsah uhlíku ve slitině a vysoká energetická a technologická náročnost. [36]



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 6.1.1 Materiály a chemikálie

- Konc. kyselina chlorovodíková, Lachema n.p. Brno
- Dusičnan stříbrný, p.a., Lachema n.p. Brno
- Hydroxid sodný pevný, p.a., Lachema n.p. Brno
- Destilovaná voda
- Dihydrát chloridu měďnatého p.a., Lachema n.p. Brno
- Chlorid draselný p.a., Lachema n.p. Brno
- Chlorid sodný p.a., Lachema n.p. Brno
- Portlandský směsný cement CEM II/B-LL 32,5 R, Cement Hranice, a.s.
- Formaldehyd p.a., vodný roztok, 36 - 38 % hmot., Lachema n.p. Brno
- Chroman draselný, p.a., Lachema n.p. Brno
- Fluorid Sodný, p.a., Lachema n.p. Brno
- Alizarinová červěň, p.a., Ing. Petr Švec - Penta s.r.o, Praha
- Dichlorid oxidu zirkoničitého, p.a., Lachema n.p. Brno

### 6.1.2 Použité přístroje a pomůcky

- Atomový absorpční spektrometr GBC 933AA, GBC Scientific equipment PTY LTD, Australia
- Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX, Elvatech Ltd., Ukrajina
- Předvážky, Kern 440-33, Kern & Sohn GmbH, Německo
- Analytické váhy, Precisa 120A, Precisa Gravimetrics AG, Švýcarsko
- Teflonové filtrační zařízení
- Filtry ze skleněných mikrovláken, typ Z8, r = 50 mm, Pernštejn, ČR
- Pyknometr o objemu 25 ml
- Analyzátor uhlíku TOC – 5000A, Shimadzu, Japonsko

- Analyzátor XRD PANalytical X'Pert PRO, Holandsko - goniometr theta-theta, CuK $\alpha$  zářením ( $\lambda=0,1542$  nm) a detektorem PIXcel.
- Analyzátor dusíku a uhlíku Formacs<sup>SERIES</sup>, Scalar, Holandsko
- Sušárna, Memmert UM 100, Memmert GmbH + Co.KG, Německo
- Spektrofotometr SPEKOL 11, Carl Zeiss Jena, NDR
- Analytický síťovací přístroj Retsch AS 200, Retsch GmbH, Německo
- Mikrovlnný mineralizátor Milestone MLS 1200, MilestoneSci, USA
- Pec muflová, Laboratorní pec Martínek, ČR
- Termostat U10, MLW, NDR
- Digitální pH metr, InoLab, WTW s.r.o, ČR
- Konduktometr LF 3000, WTW, NSR
- Laboratorní oscilační mlýn Retsch MM301, Retsch GmbH, Německo
- Další běžné laboratorní vybavení

### 6.1.3 Vzorek odpadu

Solná struska (odpad) pochází od firmy, která si nepřeje být jmenována. Tato společnost provádí jako jednu ze svých ekonomických aktivit také recyklaci hliníkového šrotu pomocí tavby v solné lázni s využitím rotačních tavících pecí. Vzorek solné strusky o hmotnosti cca 20 kg byl odebrán ze zastřešeného skladu strusky. Odběr byl proveden z několika míst haldy solné strusky. Vzorek má šedivou barvu, je sypký a obsahuje velké hroudy strusky, dále jsou přítomny kusy přetaveného hliníku a kusy neroztaveného kovu (železo, měď). Solná struska pochází se sekundární tavby hliníku a je uvedena pod katalogovým číslem 10 03 08 – Solné strusky z druhého tavení s poznámkou N jako nebezpečných odpad. [37]

## 6.2 Použité metody

### 6.2.1 Stanovení sušiny.

Navážka odpadu byla zvážena na analytických vahách v předem vysušených a zvážených Petriho miskách a poté se sušila do konstantní hmotnosti při 105°C. Stanovení bylo provedeno 5x vedle sebe.

Vzorec pro výpočet sušiny:

$$s = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 [\%] \quad (25)$$

Kde:

$m_0$  - hmotnost vysušené prázdné misky [g]

$m_1$  - hmotnost misky + navážka odpadu [g]

$m_2$  - hmotnost misky + sušina odpadu [g]

$s$  - sušina [%]

### 6.2.2 Sítová analýza

U vzorku odpadu byla provedena sítová analýza za účelem zjištění hmotnostního zastoupení frakcí. Jednotlivé frakce byly zváženy s přesností 0,01 g. Dále byly z frakcí větších než 3,15 mm a větších než 2,5 mm byly ručně odebrány zjevné kovové kusy a zváženy. Sítová analýza byla provedena na zařízení Retsch AS 200, amplituda 15 mm/g a doba síto-  
vání byla 5 minut. Navážka vzorku byla cca 100 g.

### 6.2.3 Stanovení hustoty

Pyknometr o objemu 25 ml byl naplněn n-oktanem tak, aby se uvnitř nevyskytovala vzduchová bublina. Po očištění a osušení byl pyknometr zvážen s přesností na čtyři desetinná místa. Vzorek odpadu o známé hmotnosti s přesností na 4 desetinná místa byl opatrně vsypán do téhož (prázdného) pyknometru. Poté byl pyknometr se vzorkem odpadu naplněn n-oktanem tak, aby se v pyknometru nevyskytovala vzduchová bublina. Po očištění a osušení byl pyknometr zvážen s přesností na 4 desetinná místa. Pomocí níže uvedené rovnice byla vypočtena hustota solné strusky.

Výpočet hustoty:

$$\rho_{strusky} = \frac{m_1}{m_3 - (m_2 - m_1)} * \rho_{n-oktan} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}] \quad (26)$$

Kde:

$m_1$  – hmotnost suchého vzorku [g]

$m_2$  – hmotnost pyknometru se vzorkem a kapalinou v [g]

$m_3$  – hmotnost pyknometru s kapalinou [g]

$\rho_{n-oktan}$  – hustota kapaliny v [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$\rho_{strusky}$  – hustota strusky v [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

Pozn: Pro stanovení hustoty solné strusky je nutné použít kapalinu, která nebude reagovat se solnou struskou či nebude rozpouštět obsažené soli. Vhodná jsou málo těkavá, bezvodá nepolární rozpouštědla.

#### 6.2.4 Výluhový test

Vzorky odpadu nebo solidifikovaného odpadu byly ve skleněných lahvích smíšeny s destilovanou vodou v poměru v poměru 1000 ml vody na 100 g sušiny odpadu a poté umístěny na vibrační třepačku. Po zapnutí třepačky experiment probíhal po dobu 24 hodin při frekvenci 180 vibrací za minutu. Láhve nebyly pevně uzavřeny z důvodu vznikajících plynů, ale pouze překryty potravinářskou PE folií s otvorem (cca 1 mm) uprostřed pro zajištění plynulého odvodu vznikajících toxických plynů. Po skončení třepání byl výluh přefiltrován na filtračním zařízení z teflonu pomocí filtrů ze skleněných vláken s velikostí pórů 4,5  $\mu\text{m}$ . Ve výluzích bylo změřeno pH, stanoveny chloridy, rozpuštěné látky a vybrané kovy metodou AAS.

#### 6.2.5 Stanovení koncentrace kovů ve výluhu

Vodný výluh byl okyselen 1M  $\text{HNO}_3$  na pH 2 a do doby analýzy byl uchováván v chladničce. Analýza kovů (Zn, Cr, Pb) byla prováděna metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie, alkalické kovy (Na, K) byly stanovovány metodou atomové emisní spektrometrie.

### 6.2.6 Stanovení rozpuštěných látek

Z přefiltrovaného vodného výluhu (viz výluhový test, ověření obsahu rozpustných látek, odsolování) bylo odpipetováno 2 až 10 ml výluhu (dle možností) do předem zvážených koželužských misek. Filtrát byl poté sušen do konstantní hmotnosti při 105°C.

Výpočet rozpuštěných látek:

$$RL_{105} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V_0} \text{ [mg.l}^{-1}\text{]} \quad (27)$$

Kde:

$RL_{105}$  – hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek [mg.l<sup>-1</sup>]

$m_1$  – hmotnost prázdné vysušené koželužské misky [g]

$m_2$  – hmotnost koželužské misky s odparkem [g]

$V_0$  – pipetovaný objem [l]

### 6.2.7 Stanovení chloridů ve výluhu

Stanovení bylo provedeno titračně argentometrickou metodou. Pro stanovení bylo odpipetováno 20 ml výluhu do 100 ml odměrné baňky, dále zneutralizováno 1M HNO<sub>3</sub> na indikátor fenolftalein a doplněno destilovanou vodou po rysku. K vlastnímu stanovení bylo pipetováno 10 ml takto zředěného vzorku výluhu, přidáno K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> jako indikátor a titrováno odměrným roztokem 0,05 M AgNO<sub>3</sub> do oranžovo-červeného zbarvení.

Vzorec pro výpočet koncentrace chloridů:

$$c_{Cl} = \frac{M_{Cl} \cdot c_{Ag} \cdot B \cdot f}{V_{vz}} \text{ [mg.l}^{-1}\text{]} \quad (28)$$

Kde:

$c_{Cl}$ : koncentrace chloridů ve vzorku [mg/l]

$M_{Cl}$ : molární hmotnost Cl [g/mol]

B: průměrná spotřeba odměrného roztoku AgNO<sub>3</sub> při titraci vzorku [ml]

$c_{Ag}$ : koncentrace odměrného roztoku AgNO<sub>3</sub> (0,05) [mol/l]

f: faktor ředění [100 ml/20 ml = 5]

$V_{vz}$ : pipetovaný objem vzorku (0,01) [l]

Pozn: Před nebo po samotné titraci vzorku je nutné provést standartizaci sekundárního standartu  $\text{AgNO}_3$  pomocí primárního standartu  $\text{NaCl}$ .

### **6.2.8 Stanovení fluoridů ve výluhu**

Stanovení bylo provedeno zirkon-alizarinovou metodou. Pro stanovení byly připraveny kalibrační roztoky o různých koncentracích  $\text{NaF}$ , poté byly do kalibračních roztoků přidány alizarinová červeň a dichlorid oxidu zirkoničitého, což způsobilo vybarvení roztoků. Vybarvení vzorků výluhů bylo provedeno stejným způsobem. Měření proběhlo na spektrofotometru Spekol při vlnové délce 520 nm.

### **6.2.9 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)**

Vzorek odpadu o hmotnosti cca 2 gramy byl nasypán do plastové vzorkovnice s transparentním dnem pro XRF analýzu, poté byl vložen do spektrofotometru. Doba analýzy pro lehké prvky byla 100 s, budící proud byl nastaven automaticky a vložené napětí na rentgenku mělo hodnotu  $U = 10 \text{ kV}$ . Pro analýzu těžkých prvků byla doba 100s, nastavení budícího proudu bylo automatické, napětí vložené na rentgenku mělo hodnotu  $U = 45 \text{ kV}$ . Touto metodou byla provedena prvková analýza a kontrola složení získaných solí.

### **6.2.10 Rentgenová prášková difrakce (XRD)**

Vzorek odpadu byl analyzován na analyzátoru PANalytical X'Pert PRO. Všechna měření byla prováděna při laboratorní teplotě v reflexním módu, při napětí 40 kV a proudu 30 mA, s fixním nastavením clon v rozsahu úhlů 10-110 ° ( $2\theta$ ) a krokem 0,0131°, doba snímání 13,77 s na bod.

### **6.2.11 Stanovení nebezpečné vlastnosti H15**

Pro stanovení nebezpečné vlastnosti H15 se použije výluh (viz výluhový test) a hodnotí se, zda výluh překračuje ukazatele uvedené ve vyhlášce č.376/2001 Sb. (Příloha 6) . [14]

### **6.2.12 Stanovení nebezpečných vlastnosti H12 a H3-A**

#### ***6.2.12.1 Stanovení nebezpečné vlastnosti H12***

Upravená metoda odvozená z nařízení (ES) č. 1907/2006.

Do titrační baňky o objemu 500 ml se zábrusem bylo naváženo přesně na 2 desetinná místa 100 g solné strusky, poté bylo přidáno 100 ml destilované vody či kyseliny (cca 0,9M

HCl), ihned po zalití vzorku se nasadí zábrusová skleněná zátka s trubicí připojenou pomocí silikonové hadice na laboratorní průtokoměr. Odečítá se množství proteklého plynu každou hodinu po dobu 7 hodin, každé měření se provádí 3x vedle sebe. Při odečtu se zaznamenává teplota a tlak. Získané údaje se přepočítají na objem za standardních podmínek. Hodnotí se, zda odpad produkuje více než 1 litr plynů za 1 hodinu na 1 kg odpadu. [38]

Výpočet objemu plynů za standardních podmínek:

$$V_{std} = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot p_2} [dm^3] \quad (29)$$

Kde:

$V_{std}$  – objem za standardních podmínek IUPAC

$p_1$  – tlak při měření [Pa]

$T_1$  – teplota při měření [K]

$V_1$  – naměřený objem [ $dm^3$ ]

$T_2$  – teplota za standardních podmínek IUPAC [K]

$p_2$  – tlak za standardních podmínek IUPAC [Pa]

Výpočet objemu plynů pro stanovení vlastnosti H12:

$$R_{H12;n} = \frac{V_n - V_{n-1}}{m} \cdot (t_n - t_{n-1}) [dm^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}] \quad (30)$$

Kde:

$R_{H12;n}$  – objem plynů na kilogram odpadu za hodinu [ $dm^3$ ]

$V_n$  – objem za standardních podmínek naměřený v čase n [ $dm^3$ ]

$V_{(n-1)}$  – objem za standardních podmínek naměřený v čase n-1 [ $dm^3$ ]

$t_n$  – následující doba měření [h]

$T_{(n-1)}$  – doba měření [h]

$m$  – navážka odpadu [kg]



### 6.2.12.2 Stanovení nebezpečné vlastnosti H3-A

Do varné baňky o objemu 500 ml se zábrusem bylo přesypáno cca 10 g odpadu (frakce menší než 2 mm) zvážené s přesností  $\pm 0,1$  mg, poté bylo přidáno 10 ml roztoku ředěné kyseliny chlorovodíkové (0,9 M), ihned po zalití vzorku byla nasazena zábrusová skleněná zátka s trubicí připojenou pomocí silikonové hadice na laboratorní průtokoměr. Měření probíhalo po dobu minimálně 7 hodin. Hodnotí se, za odpad produkuje více než 1 litr plynu za 1 hodinu na 1 kg odpadu. Překročí-li rychlost vývinu plynu v průběhu měření 1 litr na kg látky za hodinu, může být zkouška přerušena. Zkouška byla provedena třikrát. Tímto způsobem se stanoví celkový objem vznikajících plynů. Složení plynů bylo ověřeno pomocí plynové GC/TCD.

Stanovení objemu hořlavých plynů bylo provedeno obdobně jako v předchozím případě, ale jako reakční roztok byl použit roztok kyseliny chlorovodíkové (0,9 M) s rozpuštěným chloridem měďnatým (1 M) ve stechiometrickém přebytku pro odstranění vznikajícího sulfanu. Zkouška byla provedena třikrát. Tímto způsobem se stanoví pouze objem vznikajících hořlavých plynů.

Pozn. Při kyselém loužení dochází silnému vývoji toxického sulfanu, methanu a vodíku. Reakce je silně exotermní.

Výpočet objemu plynů za standardních podmínek:

$$V_{std} = \frac{p_1 \cdot V_1 \cdot T_2}{T_1 \cdot p_2} \quad [dm^3] \quad (31)$$

Kde:

$V_{std}$  – objem za standardních podmínek IUPAC

$p_1$  – tlak při měření [Pa]

$T_1$  – teplota při měření [K]

$V_1$  – naměřený objem [ $dm^3$ ]

$T_2$  – teplota za standardních podmínek IUPAC [K]

$p_2$  – tlak za standardních podmínek IUPAC [Pa]

Výpočet objemu plynů pro stanovení vlastnosti H3-A:

$$R_{H3-A;n} = \frac{V_n - V_{n-1}}{m \cdot (t_n - t_{n-1})} [dm^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}] \quad (32)$$

Kde:

$R_{H3-A;n}$  – rychlost vývoje plynů na kilogram odpadu za hodinu [ $dm^3 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$ ]

$V_n$  – objem za standartních podmínek naměřený v čase  $n$  [ $dm^3$ ]

$V_{(n-1)}$  – objem za standartních podmínek naměřený v čase  $n-1$  [ $dm^3$ ]

$t_n$  – doba měření [h]

$t_{(n-1)}$  – předchozí doba měření [h]

$m$  – navážka odpadu [kg]

### 6.2.13 Kvalitativní stanovení vznikajících směsí plynů pomocí GC/TCD.

Do respiromerické lahve o objemu cca 250 ml bylo naváženo přibližně 0,5 g odpadu. Poté byl odpad rychle zalit 5ml destilované vody, 0,9M HCl, či roztoku 0,9M HCl s  $CuCl_2$  a baňka byla uzavřena. Vznikající plyny byly zachyceny v baňce a následně analyzovány na plynovém chromatografu Agillet 5500. Byla použita kolona Porapak Q – 80 – 100 Mesh (2m x 1/8" x 2mm), jako mobilní fáze helium. Průtok mobilní fáze je 30 ml/s. Teplota kolony byla nastavena od 150 °C od 250 °C s růstem teploty o 20 °C za minutu. Jako detektor byl použit tepelně vodivostní detektor (TCD), teplota detektoru při analýze byla 250 °C.

### 6.2.14 Ověření obsahu rozpustných látek v odpadu

Pro ověření obsahu rozpustných látek bylo naváženo 5 gramů odpadu s přesností na 4 desetinná místa a smíšeno s destilovanou vodou v poměru 1:100. Takto připravená disperze byla míchána na magnetické míchače po dobu 24 hodin, poté byla přefiltrována na filtračním zařízení z teflonu pomocí filtrů ze skleněných vláken a ve filtrátu byly stanoveny rozpuštěné látky postupem uvedeným v kapitole 6.2.6. Pokus byl proveden 3x vedle sebe.

Výpočet hmotnostní zlomku rozpustných látek:

$$w_{RL105} = \frac{m_{RL} \cdot V_{celk.}}{V_{pip.} \cdot m_{navážky}} [-] \quad (33)$$

Kde:

$w_{RL105}$  – hmotnostní zlomek rozpuštěných látek v odpadu [-]

$m_{RL}$  – hmotnost odparku [g]

$V_{pip.}$  – objem filtrátu [ml]

$V_{celk.}$  – celkový objem destilované vody použitý na stanovení [ml]

$m_{navážky}$  – navážka sušiny odpadu pro stanovení [g]

### 6.2.15 Odsolování strusky

Pro získání solí ze strusky bylo použito několik různých variant loužení destilovanou vodou při laboratorní teplotě. Podrobnější postup je uveden u každé metody. Po provedení pokusu byla sledována výtěžnost solí a objem získaného roztoku. Každý pokus byl opakován 3x vedle sebe. Získaný výluh z každé metody byl zfiltrován na teflonovém filtračním zařízení přes filtr ze skleněných vláken o velikosti pórů 4,5  $\mu\text{m}$ . Z každé metody či kroku byly stanoveny  $RL_{105}$  ve výluhu, objem solanky, vypočtena výtěžnost solí dle vzorce (34) a objemová výtěžnost solanky dle vzorce (35).

Cíle experimentu odsolování byly:

- získat co nejvíce nasycený roztok ( $RL_{105}$  více než 200  $\text{g.l}^{-1}$ )
- odstranit co nejvíce rozpuštěných látek ze strusky (více než 90 %).
- použít co nejméně vody
- co nejrychleji odsolit strusku

Výpočet výtěžnosti solí:

$$\text{výtěžnost solí} = \frac{\frac{m_{odparku}}{V_{pip.}} \cdot V_{celk.}}{m_{navážky} \cdot w_{RL105}} \cdot 100 [\%] \quad (34)$$

Kde:

výtěžnost solí – procentuální výtěžnost obsažených solí v odpadu [%]

$m_{odparku}$  – hmotnost odparku z filtrátu [g]

$V_{pip.}$  – objem filtrátu [ml]

$V_{celk.}$  – celkový objem získaného filtrátu [ml]

$m_{\text{navážky}}$  – navážka odpadu pro loužení [g]

$w_{\text{RL105}}$  – hmotnostní zlomek celkových rozpuštěných látek [-]

Výpočet objemová výtěžnosti solanky:

$$\text{výtěžnost solanky} = \frac{V_{\text{zisk.}}}{V_{\text{celk.}}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (35)$$

Kde:

výtěžnost solanky – procentuální výtěžnost získaného objemu solanky [%]

$V_{\text{zisk.}}$  – získaný objem solanky [ml]

$V_{\text{celk.}}$  – objem destilované vody použité pro metodu [ml]

#### **6.2.15.1 Metoda A**

Vzorek o hmotnosti 20 gramů strusky byl v prvním kroku promýván 10 ml destilované vody v teflonovém filtračním zařízení. Filtrát získaný z prvního kroku byl použit pro loužení v druhém kroku. Filtrát z druhého kroku byl použit na loužení v třetím kroku. Doba loužení se rovná době filtrace.

#### **6.2.15.2 Metoda B**

Obdobný postup jako u metody A. Poloviční navážka odpadu.

#### **6.2.15.3 Metoda C**

Vzorek o hmotnosti 20 gramů strusky byl 3x promýván 10 ml destilované vody v teflonovém filtračním zařízení. V každém kroku bylo použito 10 ml čisté destilované vody. Doba loužení je doba filtrace.

#### **6.2.15.4 Metoda D**

Vzorek o hmotnosti 20 gramů strusky byl třístupňově promýván. V prvním kroku bylo použito 10 ml destilované vody. V druhém kroku byla použita čistá destilovaná voda o objemu získaného filtrátu z prvního kroku, obdobně se postupovalo i v třetím kroku. Doba loužení je 10 minut + 5 minut filtrace.

#### **6.2.15.5 Metoda E**

Obdobný postup jako u metody D, doba loužení je 15 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.6 Metoda F**

Vzorek o hmotnosti 10 gramů byl loužen 12 ml destilované vody po dobu 10 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.7 Metoda G**

Obdobě jako u metody F, doba loužení je 15 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.8 Metoda H**

Vzorek o hmotnosti 10 gramů byl loužen 15 ml destilované vody po dobu 10 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.9 Metoda I**

Obdobě jako u metody H, doba loužení je 15 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.10 Metoda J**

Metoda odvozená od Daevies a kol. [21]. Vzorek odpadu o hmotnosti 30 g byl loužen 46 ml destilované vody po dobu 1 hodiny + 5 minut filtrace.

**6.2.15.11 Metoda K**

Vzorek o hmotnosti 20 gramů strusky byl třístupňově promýván. V prvním kroku bylo použito 10 ml destilované vody a doba loužení byla 15 minut + 5 minut filtrace. V druhém kroku byla použita čistá destilovaná voda o objemu získaného filtrátu z prvního kroku. Zde byla doba loužení 15 minut + 5 minut filtrace. V třetím kroku byla částečně odsolená struska loužena ve 46 ml destilované vody po dobu 180 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.12 Metoda L**

Metoda odvozená od postupu Li Peng [34]. Vzorek odpadu o hmotnosti 10 g byl loužen ve 100 ml destilované vody po dobu 120 minut + 5 minut filtrace.

**6.2.15.13 Metoda M**

Vzorek odpadu o hmotnosti 10 g byl loužen ve 200 ml destilované vody po dobu 180 minut + 5 minut filtrace.

## 6.2.16 Solidifikace solné strusky

### 6.2.16.1 Vliv formaldehydu na solidifikaci

Vzorek 150 gramů odpadu byl ručně smíchán se 150 gramy portlandského směsného cementu CEM II/B-LL 32,5 R, tak aby vznikla homogenní směs. Poté byla do směsi dávkována voda či roztoky o různých koncentracích formaldehydu. Vzniklá směs byla nalita do polystyrenových formiček ve tvaru válce (průměr 28 mm, výška 60 mm) a nechala se vytvrdit po dobu 28 - 30 dní. Byla měřena pevnost v tlaku a z rozdrčených tělísek byl proveden výluhový test. Sledované parametry byly pevnost v tlaku, obsah  $RL_{105}$  ve výluhu, vizuální kontrola vznikajících bublin.

### 6.2.16.2 Solidifikace odsolené strusky

Odsolená struska byla experimentálně solidifikována s portlandským směsným cementem CEM II/B-LL 32,5 R. Poměr cementu a odsolené strusky byl zvolen 2:1, 1:1 a 1:2. Pro solidifikaci byla použita destilovaná voda v takovém množství, aby se směs dobře míchala. Směs byla poté nalita do plastových formiček a ponechána 28 dní vytvrdnout. Po vytvrdnutí se provedl výluhový test celých tělísek.

## 6.2.17 Odstranění látek podléhajících hydrolýze

Pro hydrolýzu látek obsažených ve strusce bylo testováno několik způsobů hydrolýzy.

### 6.2.17.1 Míchané postupy

Vzorek odpadu o hmotnosti 50 g byl smíchán s destilovanou vodou a míchán vrtulovým míchadlem po dobu 8 hodin při teplotách 25 °C, 40 °C, 60 °C a 80 °C. Každou hodinu byla odebrána disperze o objemu cca 2 - 3 ml pomocí navažovací lžičky. Disperze byla zfiltrována a nerozpuštěné zbytky byly promyty destilovanou vodou, poté ethanolem (vymytí zbytků vody) a následně sušeny 30 min při laboratorní teplotě na Petriho misce. Vysušené vzorky byly až do analýzy uloženy v exsikátoru se silikagelem. Takto připravené vzorky byly podrobeny fázové analýze metodou XRD.

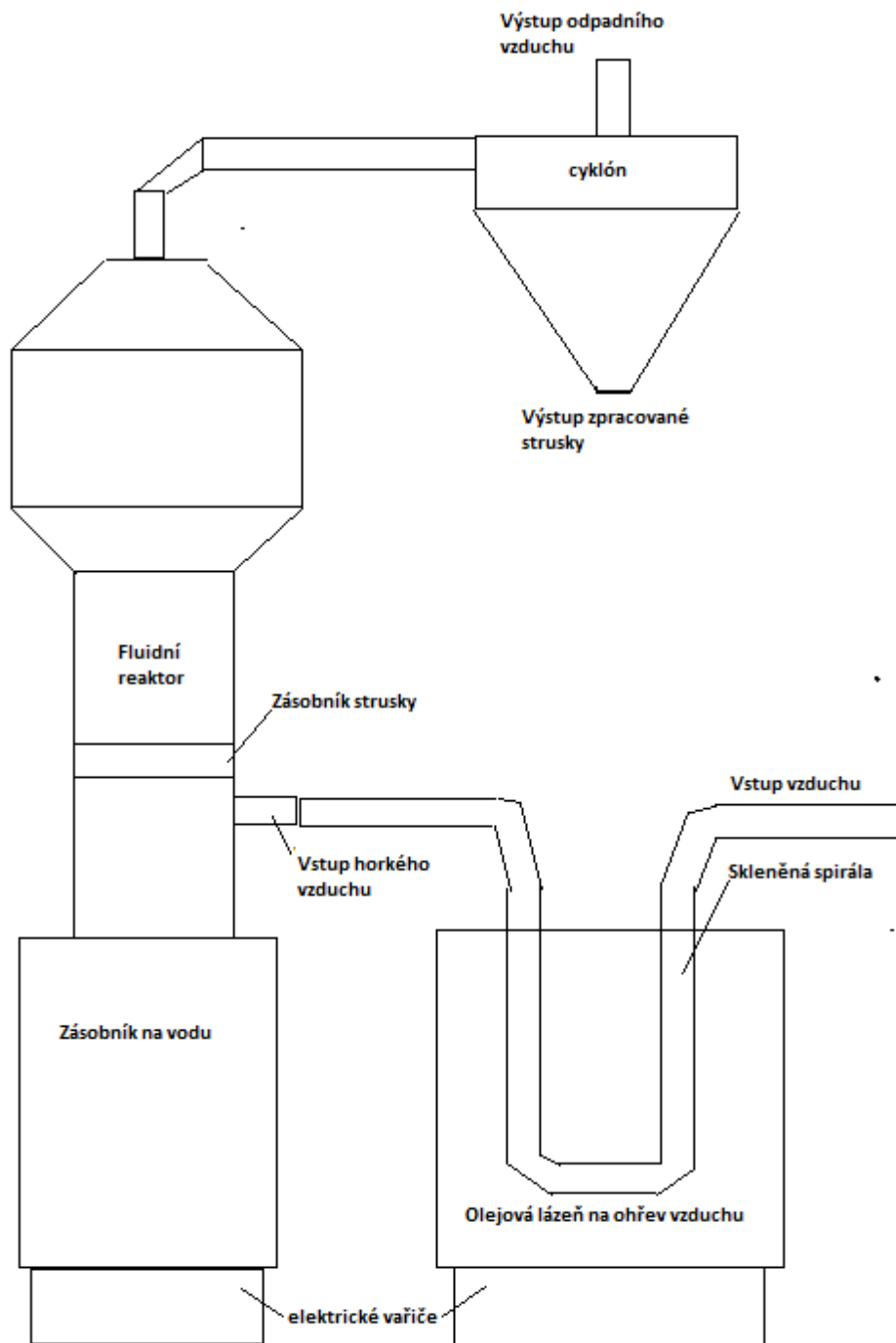
### 6.2.17.2 Stacionární hydrolýza

Vzorek odpadu o hmotnosti 30 g byl umístěn do ocelové nádoby s teflonovou výplní a zalit destilovanou vodou, tak aby vzorek byl celý pod hladinou. Nádoba je poté uložena do sušárny vyhřáté na teplotu 95 – 100 °C na dobu 24 respektive 48 hodin. Vzorek byl po

vyjmutí ze sušárny a vychladnutí na laboratorní teplotu zfiltrován. Získané nerozpuštěné zbytky byly promyty destilovanou vodou a poté ethanolem (vymytí zbytků vody) a dále sušeny 30 min na Petriho misce při laboratorní teplotě. Vysušený vzorek je poté uložen do exsikátoru se silikagelem pro pozdější analýzu. Získané vzorky jsou podrobeny fázové analýze metodou XRD.

### ***6.2.17.3 Hydrolýza ve fluidním reaktoru***

V odborné literatuře nebylo nalezeno, zda je možné provádět hydrolýzu ve fluidním loži, proto byl navržen, sestaven a testován experimentální fluidní reaktor. Vzorek 30 g odsoleného odpadu byl umístěn fluidního reaktoru, zdroj páry je destilovaná voda o objemu 1 l, parametry fluidní hydrolýzy byly tyto: teplota nosného vzduchu je 95 – 120 °C, průtok vzduchu cca 6 dm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, průtok páry 0,75 kg.h<sup>-1</sup>. Doba fluidní hydrolýzy byla 2 hodiny od počátku ohřevu aparatury. Vzorek z reaktoru byl na filtru promyt destilovanou vodou, poté ethanolem (vymytí zbytků vody) a následně sušen 30 min na Petriho misce při laboratorní teplotě. Vysušený vzorek je poté uložen do exsikátoru se silikagelem pro pozdější analýzu. Získané vzorky jsou podrobeny fázové analýze metodou XRD.



Obr. 1 Schéma fluidního reaktoru

### 6.2.18 Mineralizace solné strusky

Vzorek odpadu o hmotnosti 50 mg byl mineralizován cca 2 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové v mikrovlnném mineralizátoru Milestone MLS 1200. Celková doba mineralizace byla 20 minut, a to 5 minut při 250 W, 5 minut při 400 W a 10 minut při 500 W. Mineralizát byl poté kvantitativně převeden 50 ml odměrné baňky.



### **6.2.19 Stanovení rozpuštěného dusíku**

Zfiltrovaný mineralizát byl analyzován na analyzátoru uhlíku a dusíku Formacs. Byla sledována koncentrace dusíku v mineralizátu.

### **6.2.20 Přetavení solné strusky s cílem získání zbytkového kovového hliníku**

Vzorek odpadu o hmotnosti 15 g byl umístěn do porcelánového kelímku a vložen do elektrické pece při teplotě 750°C po dobu 4 hodin. Vzorek byl po vychladnutí vysypán na Petriho misku s cílem vyhledání vytavených slitek hliníku.

## 7 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 7.1 Charakterizace odpadu

Stanovení sušiny odpadu bylo provedeno podle postupu v kapitole 6.2.1. Sušina odpadu byla stanovena na  $99,82 \pm 0,15$  %.

Byla provedena síťová analýza, jak je uvedeno v kapitole 6.2.2. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 2**. Ručním odběrem zjevných slitků kovů (kusy strusky, které mají kovový vzhled) bylo zjištěno, že obsah velkých kusů kovů ve frakci větší než  $3150 \mu\text{m}$  je přibližně  $6,06 \pm 3,61$  hmot. %. Obsah kovových kusů ve frakci větší než  $2500 \mu\text{m}$  je  $0,48 \pm 0,23$  hmot. %. Lze se domnívat, že jedna tuna solné strusky může obsahovat přibližně 60 kg kovových slitků. Složení kovových slitku je hliník, železo, měď. Nejvíce zastoupená frakce má velikost částic větší  $3150 \mu\text{m}$  a tvoří cca  $29,65 \pm 5,57$  hmot. %, nejméně zastoupená frakce s velikostí částic  $< 2000 \mu\text{m}$  tvoří  $4,75 \pm 0,19$  hmot. %. Za ní následuje frakce o velikosti  $< 90 \mu\text{m}$ , která tvoří  $4,99 \pm 1,15$  hmot. %. Zde se domnívám, vliv na granulometrii odpadu bude mít vliv stáří odpadu. Solná struska po odstranění z pece měl tvar ingotu, který během ochlazování rozpadal na menší kusy.

Tab. 2 Síťová analýza

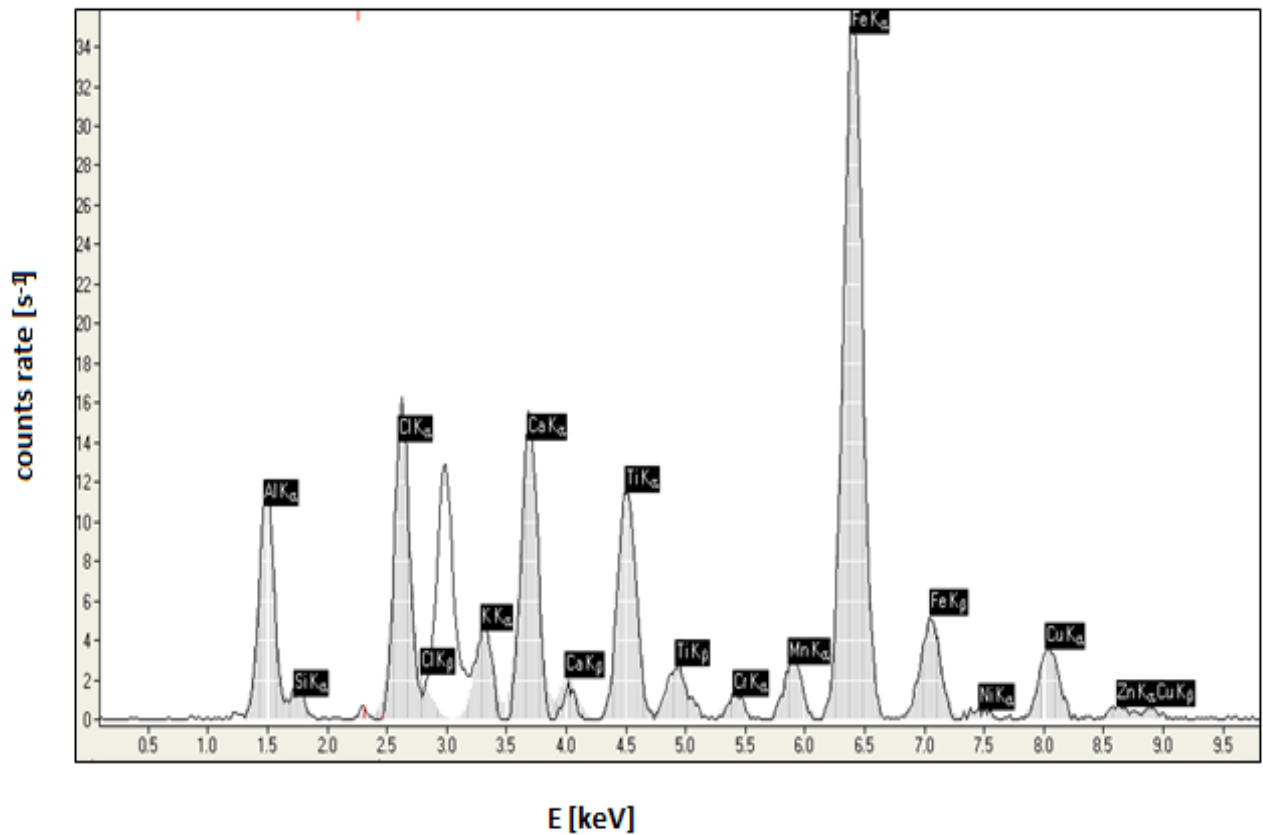
Velikost frakce	Hmotnostní zlomky jednotlivých frakcí [%]	Hmotnostní zlomky kovů [%]
$>3150 \mu\text{m}$	$29,65 \pm 5,57$	$6,06 \pm 3,61$
$> 2500 \mu\text{m}$	$5,47 \pm 0,36$	$0,48 \pm 0,23$
$> 2000 \mu\text{m}$	$4,75 \pm 0,19$	-
$> 1000 \mu\text{m}$	$14,04 \pm 1,62$	-
$> 400 \mu\text{m}$	$17,04 \pm 2,79$	-
$>125 \mu\text{m}$	$19,77 \pm 2,87$	-
$> 90 \mu\text{m}$	$4,99 \pm 1,15$	-
$< 90 \mu\text{m}$	$12,41 \pm 1,31$	-

Bylo provedeno stanovení hustoty, jak je uvedeno v kapitole 6.2.3. Výsledky jsou uvedeny níže v **Tab. 3**.

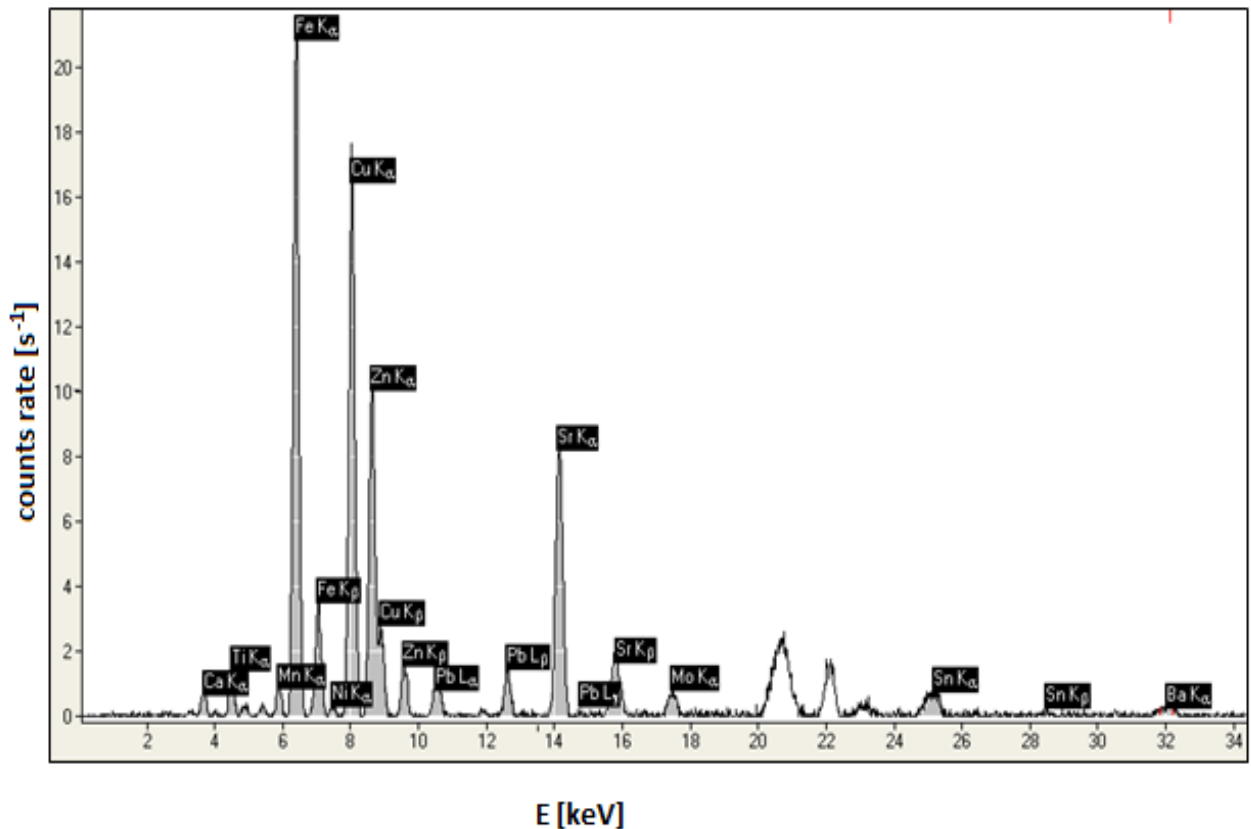
Tab. 3 Stanovení hustoty odpadu

Měření	m odpadu [g]	$\rho_{n\text{-oktan}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	$\rho_{\text{odpadu}}$ [ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]
1	1,759	0,7113	2,770
2	1,974	0,7083	3,071
3	1,851	0,7100	3,141
Průměr	1,861	0,7099	2,994

Podle postupu uvedeného v kapitole 6.2.9, byla provedena prvková analýza odpadu. Jak je možno vidět na **Obr. 2** a **Obr. 3**, odpad obsahuje hliník, chlor, draslík, vápník, titan, chrom, mangan, železo, nikl, měď, zinek, olovo, stroncium, molybden, cín a baryum.

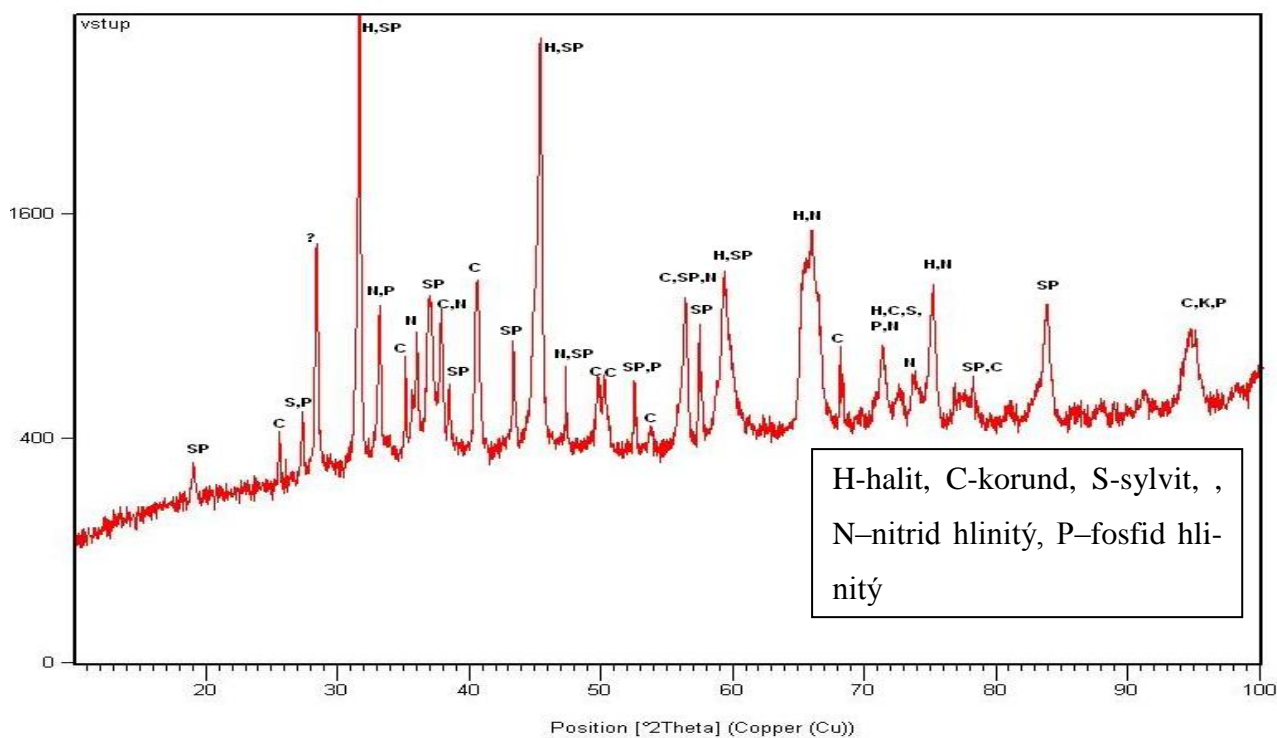


Obr. 2 XRF spektrum lehkých prvků ve vzorku solné strusky



Obr. 3 XRF spektrum těžkých prvků ve vzorku solné strusky

Dle postupu uvedeného v kapitole 6.2.10, byla provedena kvalitativní fázová analýza. Na **Obr. 4** je difraktogram vzorku solné strusky, srovnáním s databází fázových spekter byly nalezeny fáze odpovídající chloridu sodnému, chloridu draselnému, korundu, spinelu, nitridu hlinitému, fosfidu hlinitému. Nejnižší shoda při srovnávání s databází spekter byla u fosfidu hlinitého, zde se může vyskytovat i jiný minerál.



Obr. 4 Difraktogram solné strusky

Semikvantitativní analýzou pomocí programu X'Pert HighScore bylo zjištěno, že složení solné strusky může být následující: halit (NaCl) 26 %, sylvit (KCl) 7 %, korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 33 %, nitrid hlinitý (AlN) je 22 % a fosfid hlinitý (AlP) je 7 %. Složení částečně odpovídá pozorování Bruckarda a kol. [20] i Daeviese a kol. [21]. Zde je nutné brát v potaz, že semikvantitativní analýza je spíše odhad obsahu fází a nemusí přesně jejich odpovídat skutečnému množství. Omezení přesnosti semikvantitativní analýzy je dáno tím, že se nepodařilo nalézt krystalické fáze, ve kterých se nalézají prvky vápník, titan, chrom, mangan, železo, nikl, měď, zinek, olovo, stroncium, molybden, cín a baryum. Je možné, že obsah těchto fází je buď pod limitem detekce použité metody, nebo se vyskytují v amorfni fázi. Dalším omezením je fitování záznamu (proložení křivky pro výpočet plochy píku v původním záznamu). Další možné problémy mohou být způsobeny rozdílnou velikostí krystalů ve vzorku a způsobem přípravy vzorku na analýzu.

### 7.1.1 Vodní výluh

Byl proveden výluhový test odpadu, jak je uvedeno v kapitole 6.2.4, zjištěné údaje jsou uvedeny v **Tab. 4**. Stanovení koncentrace vybraných kovů ve výluhu bylo provedeno podle postupu v kapitole 6.2.5, rozpuštěné látky (viz. postup 6.2.6), chloridy (viz. postup 6.2.7), fluoridy (viz. postup 6.2.8), změřeno pH a konduktivita.

Tab. 4 Hodnoty vybraných prvků a ukazatelů ve vodném výluhu odpadu

prvek / ukazatel	hodnota	limitní hodnoty pro III. třídu vyluhovatelnosti	limitní ukazatele pro nebezpečnou vlastnost H15	jednotka
pH	9,79 ± 0,02	Není definováno	5,5-13	l
konduktivita	<b>4630 ± 30</b>	Není definováno	2000	mS.m <sup>-1</sup>
RL <sub>105</sub>	<b>28168 ± 1056</b>	10000	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	<b>15640 ± 36</b>	2500	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
Zn	0,233 ± 0,033	20	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
Cr celkový	méně než 0,5	7	50	mg.l <sup>-1</sup>
Pb	2,55 ± 0,70	5	10	mg.l <sup>-1</sup>
K	5083 ± 1883	Není definováno	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
Na	10838 ± 2080	Není definováno	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
F	méně než 0,05	50	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>
DOC	37,15 ± 0,65	100	Není definováno	mg.l <sup>-1</sup>

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny hodnoty překračující III. třídu vyluhovatelnosti nebo kritéria pro stanovení nebezpečné vlastnosti H15

Jak je patrné, vzorek solné strusky překračuje obsah rozpuštěných látek, koncentraci chloridů a má vysokou konduktivitu výluhu. Hodnoty RL<sub>105</sub> a chloridů ve výluhu jsou vyšší než maximální hodnoty pro III. třídu vyluhovatelnosti. Odpad tedy nelze uložit na skládku nebezpečného odpadu (S-NO). Dle naměřených hodnot konduktivity ve výluhu má odpad nebezpečnou vlastnost H15 (postup viz. 6.2.11). Jedna z možností, jak provést zneškodnění solné strusky, je odstranění problematických chloridů, které tvoří dominantní část rozpuštěných látek a způsobují spolu s rozpuštěným amoniakem vysokou hodnotu konduktivity výluhu. Nabízí se několik možností, buď odstranit chloridy pomocí cementu za vzniku

Friedlovi soli, nebo provést odsolení pomocí vhodného rozpouštědla. Jako nejvhodnější rozpouštědlo byla identifikována destilovaná voda. Běžná pitná nebo užitková voda obsahuje rozpuštěné látky, které by mohly zhoršit kvalitu získávaných solí. Opakovaná recyklace solí pomocí pitné či užitkové vodě by pravděpodobně vedla ke zvyšování množství nečistot v recyklovaných solích, což by pravděpodobně omezilo opakované používání získaných solí pro tavnou.

Při pokusné mineralizaci odpadu dle postupu jako je uvedeno v kapitole 6.2.18 za účelem provedení úplné hydrolyzy nitridů a stanovení přesné koncentrace nitridu hlinitého bylo zjištěno, že pravděpodobný obsah nitridu hlinitého v odpadu je přibližně 10 hmot. %. Při srovnání s údaji zjištěnými pomocí semikvantitativní XRD analýzy se jedná tedy jen přibližně o poloviční množství nitridů. Vysoký obsah nitridů ve strusce je atypický, ostatní autoři uvádějí obsah nitridů v rozsahu 1 - 5 hmot. %. [20; 19; 17]

Přetavením solné strusky s cílem získání zbytkového kovového hliníku bylo provedeno dle postupu uvedeného v kapitole 6.2.20. Bylo zjištěno, že nedošlo k vytavení hliníku v podobě slitků, ale pravděpodobně k oxidaci hliníku na oxid nebo nitrid hlinitý. Byl pozorován nárůst hmotnosti o 6,8 hmot. % oproti původní navážce, což mohlo být způsobeno právě zmíněným vznikem oxidů a nitridů z hliníku. Přetavená struska dále změnila barvu z tmavě šedé na světle šedou, tento jev byl pozorován v horní polovině tavicího kelímku, v dolní polovině bylo zachováno původní zbarvení.

## 7.1.2 Stanovení nebezpečné vlastnosti H12

### 7.1.2.1 Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 – styk s vodou

Bylo provedení stanovení nebezpečné vlastnosti H12, dle postupu v kapitole 6.2.12.1. Výpočet rychlosti vývoje plynů byl proveden podle rovnice (30). Výsledky jsou uvedeny níže (viz **Tab. 5** a **Tab. 6**). Bylo zjištěno, že solná struska při styku s vodou uvolňuje nadlimitní množství plynů (více než 1 dm<sup>3</sup> plynů na 1 kg odpadu za 1 hodinu). Toto kritérium bylo překročeno až při čtvrté hodině testu. Zpoždění vývoje plynů se dá vysvětlit pravděpodobným primárním rozpouštěním amoniaku ve vodě v počáteční fázi testu. Po nasycení destilované vody se již amoniak uvolňoval v měřitelném množství. Nejvyšší rychlost produkce plynů byla při čtvrté hodině loužení (viz **Obr. 8** a **Obr. 9**), následně již rychlost produkce plynů klesá, ale stále překračuje stanovené kritérium.

Plynná směs byla kvalitativně analyzována pomocí GC/TCD (viz postup 6.2.13) a bylo zjištěno, že obsahuje směs amoniaku, vodíku a methanu.

Tab. 5 Hodnoty naměřených objemů plynů při styku s vodou

Čas [h]	Objem plynů [ml]			
	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
1	38	52	81	57 ± 22
2	76	101	122	100 ± 23
3	148	<b>227</b>	180	185 ± 40
4	<b>277</b>	<b>380</b>	261	<b>306 ± 65</b>
5	<b>410</b>	<b>514</b>	353	<b>426 ± 81</b>
6	<b>525</b>	<b>627</b>	451	<b>534 ± 89</b>
7	<b>636</b>	<b>740</b>	547	<b>641 ± 97</b>

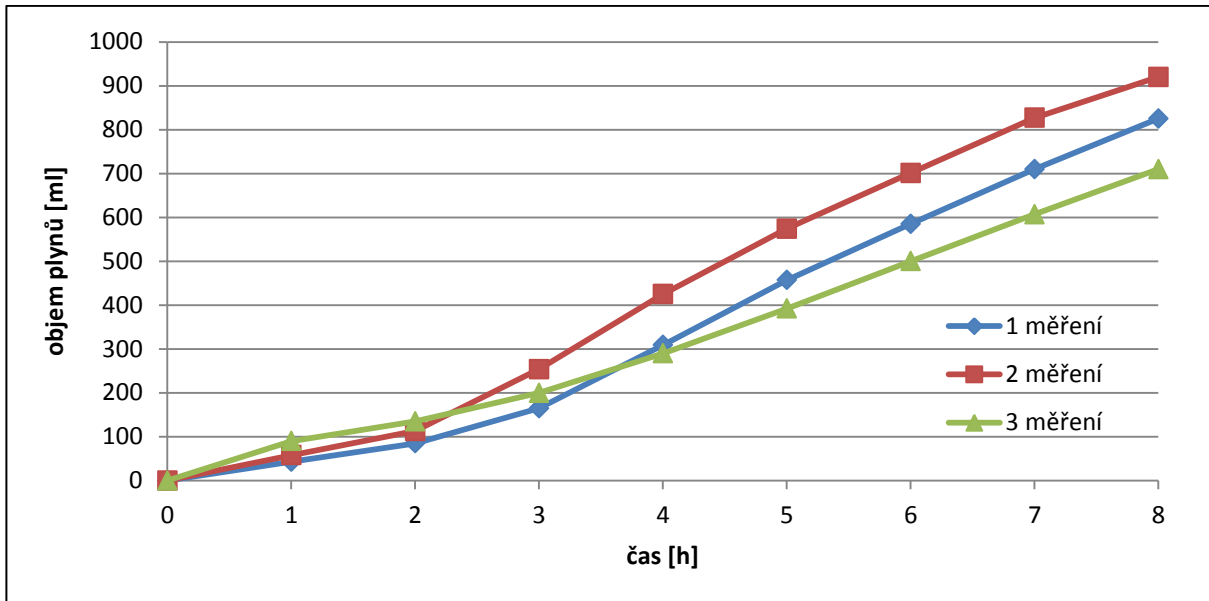
Pozn.: Tučně jsou vyznačeny překročené hodnoty sledovaného kritéria

Tab. 6 Vypočtené rychlosti vývoje plynů v jednotlivých intervalech

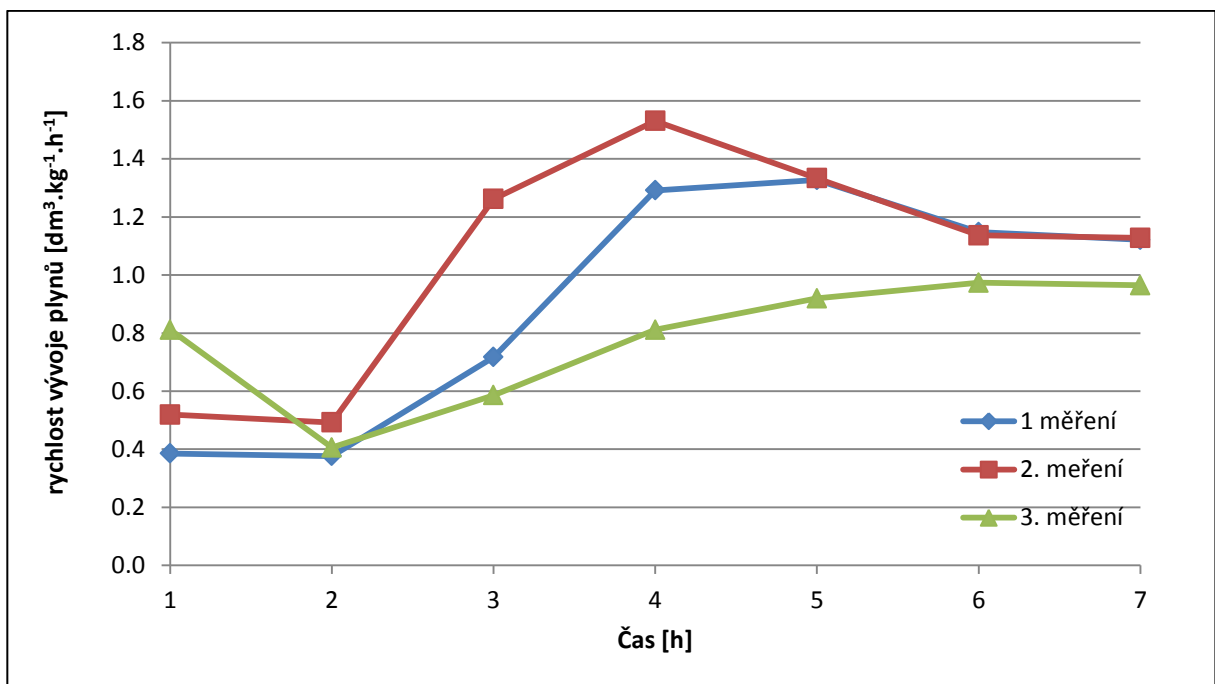
Čas [h]	Rychlost vývoje plynů [ $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]			
	1. měření	2. měření	3. měření	průměr
1	0,39	0,52	0,81	0,57±0,22
2	0,38	0,49	0,41	0,42 ± 0,06
3	0,72	<b>1,26</b>	0,59	0,86 ± 0,36
4	<b>1,29</b>	<b>1,53</b>	0,81	<b>1,21 ± 0,37</b>
5	<b>1,33</b>	<b>1,33</b>	0,92	<b>1,19 ± 0,24</b>
6	<b>1,15</b>	<b>1,14</b>	0,97	<b>1,09 ± 0,10</b>
7	<b>1,12</b>	<b>1,13</b>	0,96	<b>1,07 ± 0,09</b>

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny překročené hodnoty sledovaného kritéria





Obr. 5 Graf vývoje plynů v čase při styku s vodou



Obr. 6 Graf rychlosti vývoje plynů v čase při styku s vodou

Ukázka výpočtu rychlosti vývoje plynů:

$$R_{H12;2} = \frac{0,1216 - 0,0816}{0,1002 \cdot (2 - 1)} = 0,38 \text{ l.kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

### 7.1.2.2 Stanovení nebezpečné vlastnosti H12 – styk s kyselinou

Bylo provedeno stanovení nebezpečné vlastnosti H12, jak je uvedeno v kapitole 6.2.12.1. Výpočet rychlosti vývoje plynů byl proveden podle rovnice (30). Bylo zjištěno, že solná struska při styku s kyselinou uvolňuje nadlimitní množství plynů. Sledované kritérium bylo překročeno již v první hodině loužení (viz **Tab. 7** a **Tab. 8**), toto pozorování se dá vysvětlit pravděpodobnou intenzivní hydrolyzou sulfidů v kyselém prostředí. Nejvyšší rychlost produkce plynů byla v první hodině testu (viz **Obr. 10** a **Obr. 11**), poté již rychlost produkce plynů klesá pod úroveň stanoveného kritéria. Směs plynů byla kvalitativně analyzována pomocí GC/TCD, bylo zjištěno, že obsahuje směs sulfanu, vodíku a methanu. Nepřítomnost plynného amoniaku je dá vysvětlit reakcí kyselinou za vzniku chloridu amonného.

Tab. 7 Hodnoty naměřených objemů plynů při styku s kyselinou (0,9 M HCl)

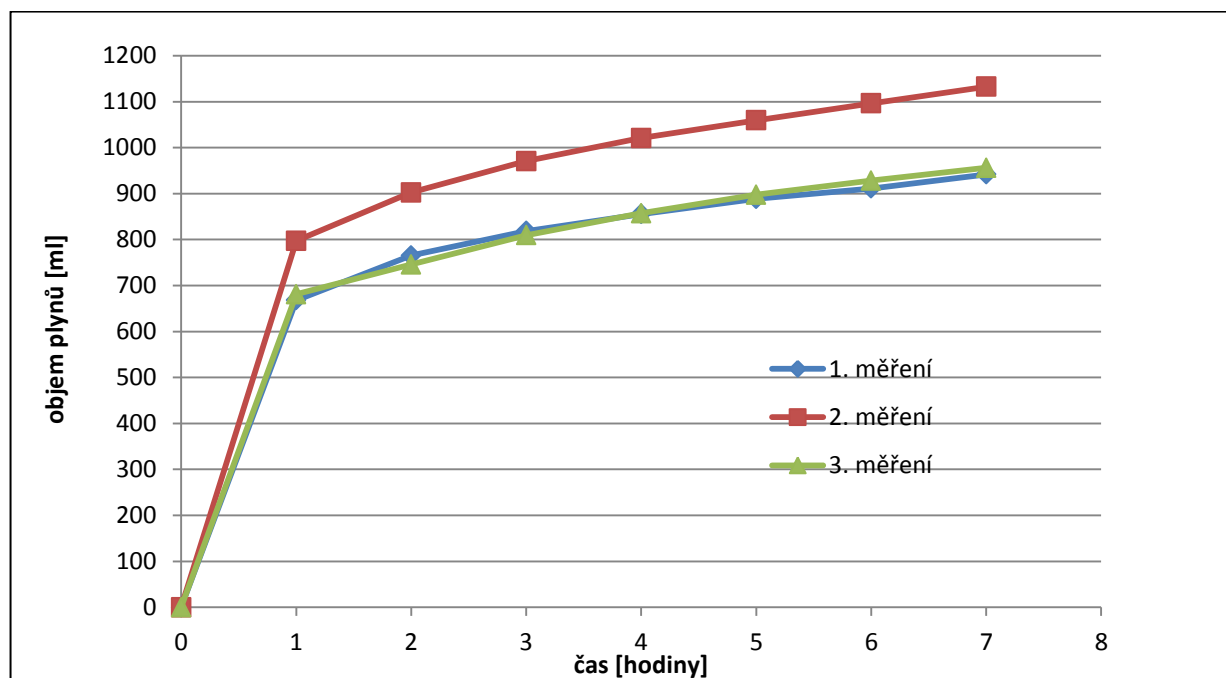
Čas [h]	1. měření	2. měření	3. měření	Průměr
	Objem plynů [ml]	Objem plynů [ml]	Objem plynů [ml]	Objem plynů [ml]
1	<b>668</b>	<b>797</b>	<b>681</b>	<b>715 ± 71</b>
2	765	902	745	804 ± 85
3	818	970	809	866 ± 90
4	855	1020	857	911 ± 95
5	888	1059	897	948 ± 96
6	911	1096	928	978 ± 102
7	941	1132	955	978 ± 102

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny překročené hodnoty sledovaného kritéria

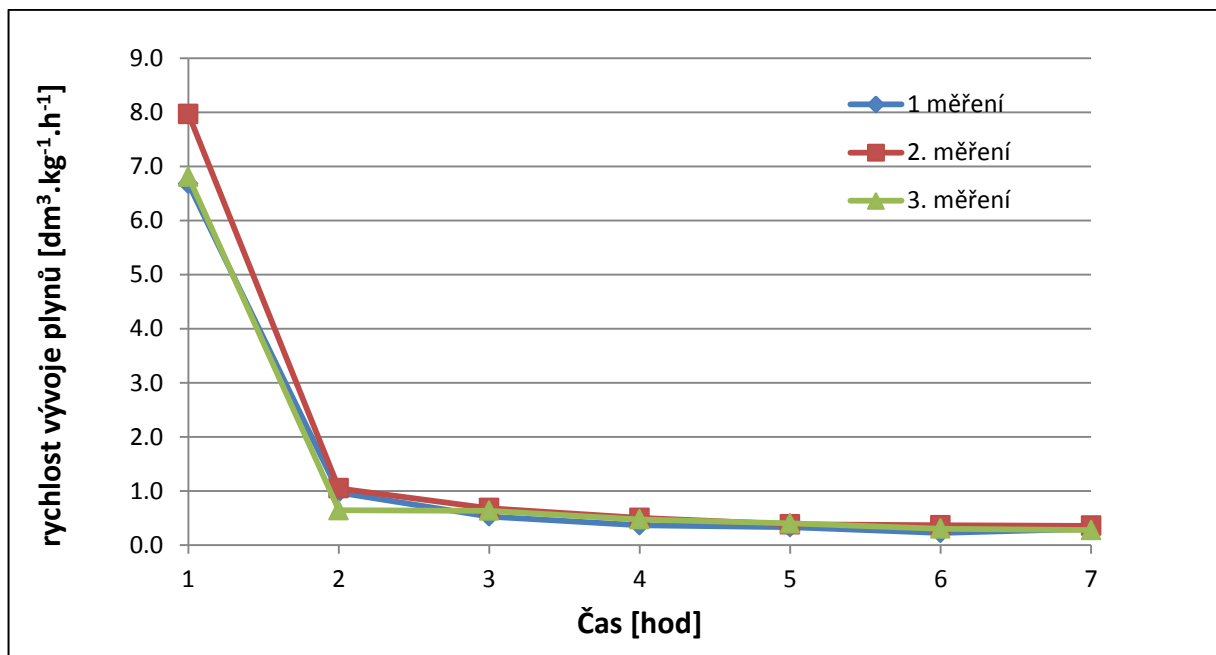
Tab. 8 Vypočtené rychlosti vývoje plynů v jednotlivých časových intervalech při styku s kyselinou (0,9 M HCl)

Čas [h]	Rychlost vývoje plynů [ $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]			
	1. měření	2. měření	3. měření	průměr
1	<b>6,68</b>	<b>7,97</b>	<b>6,81</b>	<b>7,15 ± 0,71</b>
2	0,97	<b>1,05</b>	0,65	0,89 ± 0,21
3	0,53	0,68	0,64	0,62 ± 0,08
4	0,37	0,50	0,48	0,45 ± 0,07
5	0,33	0,39	0,40	0,37 ± 0,04
6	0,22	0,37	0,31	0,30 ± 0,07
7	0,31	0,36	0,28	0,31 ± 0,04

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny překročené hodnoty sledovaného kritéria



Obr. 7 Graf vývoje plynů v čase při styku s kyselinou (0,9M HCl)



Obr. 8 Graf rychlosti vývoje plynů v čase při styku s kyselinou (0,9M HCl)

### 7.1.3 Stanovení nebezpečné vlastnosti H3-A

Byla testována experimentální metoda stanovení rychlosti vývoje hořlavých plynů dle postupu uvedeného v kapitole 6.2.12.2, rychlost produkce plynů byla vypočtena podle rovnice (32). Jednalo se o selektivní metodu s cílem chemicky odstranit vznikající amoniak a sulfan, čímž by z odpadu měly odcházet jen hořlavé plyny jako methan a vodík. Jako referenční pokus bylo prováděno kyselé loužení s kyselinou chlorovodíkovou (1:1). Během předběžného pokusu s navázkou 100 g odpadu se při styku roztokem kyseliny chlorovodíkové (1:1) a  $\text{CuCl}_2$  došlo k silně exotermní reakci a výstřiku směsi z aparatury. Z bezpečnostních důvodů byla zvolena navážka odpadu 5 g a objem roztoků 5 ml. Bylo zjištěno, že použití koncentrovanější kyseliny (1:1) oproti původní 0,9M HCl způsobilo zvýšení rychlosti produkce plynů při styku s kyselinou až 12 krát. Z toho důvodu byla použita při dalším pokusu 0,9M HCl o objem 10 ml a navážka odpadu 10 g jako referenční pokus. Pro stanovení rychlosti vývoje hořlavých plynů byla zvolena navážka odpadu 10 g a jako vyvíjecí roztok byla použita směs 0,9M HCl s  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o objemu 10 ml. Bylo zjištěno, že rychlost produkce plynů při styku s 0,9M HCl přibližně odpovídá rychlosti vývoje plynů při navážce 100 g. Při reakci s roztokem chloridu měďnatého a kyseliny chlorovodíkové došlo překvapivě vyšší produkci plynů než při kyselém loužení (viz **Tab. 9**). Při hledání zdroje chyby metody byla identifikována reakce hliníku s chloridem měďnatým, kdy dochází k vyredukování mědi za vzniku vodíku a neznámého plynu typického zápachu.

V literatuře se nepodařilo zjistit složení neznámého plynu. Stanovení rychlosti produkce hořlavých plynů nebylo provedeno z důvodů nemožnosti identifikovat a případně eliminovat neznámý plyn, který způsobuje pozitivní chybu stanovení.

Tab. 9 Vypočtené rychlosti vývoje hořlavých plynů při styku s HCl a roztokem HCl a CuCl<sub>2</sub>

Měření	Rychlost vývoje plynů [dm <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ]			
	Navážka 5 g		Navážka 10 g	
	HCl (1:1)	HCl (1:1) + CuCl <sub>2</sub>	HCl (0,9M)	HCl (0,9M) + CuCl <sub>2</sub>
1	78,68	13,88	6,81	<b>14,52</b>
2	94,15	13,69	7,41	<b>13,31</b>
3	100,05	17,27	7,01	<b>13,70</b>
průměr	90,96 ± 9,02	14,94 ± 1,64	7,08 ± 0,31	<b>13,84 ± 0,62</b>

Pozn.: Tučně jsou vyznačeny anomálie měření

## 7.2 Odsolování

Pro provedení odsolení odpadu bylo nejprve nutno ověřit obsah rozpustitelných látek. Pomocí modifikovaného výluhového testu dle postupu 6.2.14 bylo zjištěno, že obsah  $RL_{105}$  v odpadu (viz **Tab. 10**) odpovídá hodnotám zjištěných z normovaného výluhového testu a zároveň tvoří konstantní hmotnostní zlomek v odpadu. Obsah rozpustitelných v odpadu je cca 29 hmot. %. Kombinací výsledků ze stanovení  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ , a srovnáním s údaji ze semikvantitativní XRD analýzy bylo zjištěno, že  $RL_{105}$  ve výluhu jsou tvořeny přibližně z 64 hmot. % NaCl, 35 hmot. % KCl, zbytek jsou pravděpodobně bromidy a nečistoty. Původní tavící směs má dle údajů výrobce složení 70 hmot. % NaCl a 30 hmot. % KCl. Úbytek NaCl se dá např. vysvětlit reakcí s hliníkovým šrotem nebo nečistotami během tavby.

Tab. 10 Stanovení  $RL_{105}$  a hmotnostních zlomku  $RL_{105}$

Měření	Navážka odpadu [g]	Objem destilované vody [ml]	$RL_{105}$ [ $g \cdot l^{-1}$ ]	$w_{RL105}$ [-]
1	5,015	500	29,15	0,2915
2	5,121	500	28,75	0,2875
3	5,168	500	29,02	0,2902
		Průměr	$28,97 \pm 0,20$	$0,2897 \pm 0,0020$

Pro hodnocení účinnosti odsolování jsem navrhl tyto kritéria:

- získat co nejvíce nasycený roztok ( $RL_{105}$  ve výluhu více než  $200 \text{ g} \cdot l^{-1}$ ). Ekonomičnost zpracování solanky pomocí odpařování s následnou krystalizací je závislé koncentraci solí v solance. Čím vyšší koncentrace solí v solance je, tím výhodnější pro pozdější zpracování.
- odstranit co nejvíce rozpuštěných látek ze strusky (více než 90 %). Pro další zpracovatelnost je výhodné odstranit co nejvíce solí z odpadu, které by mohli způsobit problémy či omezení v dalším využití zbytků po loužení

Pro samotné odsolení bylo experimentálně vyzkoušeno několik metod odsolování solné strusky, postupy jsou uvedeny v kapitole 6.2.15. Prvních metodách (A, B) bylo testováno odsolování opakovaným promytím v různých poměrech odpadu a vody. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 11**. Bylo zjištěno, že opakované promytí při poměru S:L (2:1) má vyšší hodnoty  $RL_{105}$  ve výluhu než promytí v poměru S:L (1:1), ale má nižší výtěžnost solí a solanky. Což může být způsobeno reakcí destilované vody s nitridy, sulfidy, karbidy či kovovým hliníkem (viz rovnice 16 – 22) nebo zadržením vody v kapilárách či pórech odpadu. Zde se dá usoudit, že výtěžnost solanky a solí se může zvětšovat, se zvyšujícím se objemem loužicí vody. Zároveň to však způsobí snížení  $RL_{105}$  ve výluhu. Metody splnily kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu, ale nesplnily kritérium pro výtěžnost solí.

Tab. 11 Srovnání výtěžnosti solanky,  $RL_{105}$ , výtěžnosti solí pro metody A a B

Metoda	Poměr S:L	Doba loužení [min]	Výtěžnost solanky [%]	$RL_{105}$ [g.l <sup>-1</sup> ]	Výtěžnost solí [%]
A	2:1	Promytí	39,0 ± 0	<b>272,9 ± 22,8</b>	18 ± 1,5
B	1:1	Promytí	59,5 ± 2,8	<b>224,1 ± 18,9</b>	44,4 ± 2,5

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které splňují stanovené kritéria

V metodách C, D a E bylo sledováno třístupňové vymývání solí. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 12**. Bylo pozorováno, že použití metody C (konstantní objem rozpouštědla v každém kroku), je efektivní způsob odsolení s výtěžností solanky 73,0 ± 1,4 % a výtěžností solí 78,7 ± 0,1 %. Nevýhoda metody je nízká míra nasycení solanky v posledních krocích, kdy koncentrace  $RL_{105}$  369,2 ± 16,8 g.l<sup>-1</sup> v prvním kroku poklesla na 110,5 ± 11,0 g.l<sup>-1</sup>. Metody D a E mají nízkou výtěžnost solí. Metody splnily kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu ale nesplnily kritérium pro výtěžnost solí.

Tab. 12 Srovnání výtěžnosti solanky,  $RL_{105}$ , výtěžnosti solí pro metody C, D a E

Metoda	Poměr S:L	Doba loužení [min]	Výtěžnost so- lanky [%]	$RL_{105}$ [g.l <sup>-1</sup> ]	Výtěžnost solí [%]
C	1:1	10			
1 krok			47,0 ± 1,4	<b>369,2 ± 16,8</b>	29,6 ± 0,4
2 krok			80,0 ± 0	<b>231,9 ± 10,9</b>	31,7 ± 1,6
3 krok			92,0 ± 2,8	110,5 ± 11,0	17,3 ± 1,1
Průměr			73,0 ± 1,4		78,7 ± 0,1
D	2:1	10			
1 krok			51,0 ± 5,7	<b>371,2 ± 5,8</b>	31,5 ± 3,1
2 krok			56,4 ± 2,6	<b>318,9 ± 9,2</b>	16,5 ± 1,2
3 krok			57,6 ± 24,7	<b>235,8 ± 24,1</b>	9,2 ± 4,8
Průměr			53,8 ± 7,3		57,3 ± 6,7
E	2:1	15			
1 krok			55,0 ± 0	<b>374,1 ± 0,2</b>	35,3 ± 0,1
2 krok			83,6 ± 2,6	<b>336,0 ± 0,7</b>	25,8 ± 0,1
3 krok			45,6 ± 1,6	<b>272,6 ± 1,3</b>	9,2 ± 0,1
Průměr			62,5 ± 3,5		70,3 ± 0,2

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které splňují stanovené kritéria

V metodách F, G, H a I bylo zkoumáno, zda je možné provést odsolení mírným přebytkem loužící vody. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 13**. Bylo pozorováno, že nejlepší je metoda I, kde výtěžnost solí dosahovala  $68,4 \pm 3,1$  %, koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu byla  $226,1 \pm 14,8$  g.l<sup>-1</sup>. Zvýšení nadbytku loužící vody (metody F a G) zlepšilo výtěžnost solanky, ale snížilo výtěžnost solí a koncentraci  $RL_{105}$  ve výluhu. Metody H a I splnily kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu ale nesplnily kritérium pro výtěžnost solí. Metody F a G nesplnily kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu a kritérium pro výtěžnost solí.



Tab. 13 Srovnání výtěžnosti solanky,  $RL_{105}$ , výtěžnosti solí pro metody F, G, H a I

Metoda	Poměr S:L	Doba loužení [min]	Výtěžnost solanky [%]	$RL_{105}$ [ $g.l^{-1}$ ]	Výtěžnost solí [%]
F	1:1,5	10	$76 \pm 0,9$	$180,1 \pm 5,9$	$61,5 \pm 2,2$
G	1:1,5	20	$81,3 \pm 0,7$	$178,2 \pm 2,0$	$60,0 \pm 1,1$
H	1:1,2	10	$72,5 \pm 0,0$	<b><math>209,7 \pm 6,8</math></b>	$61,2 \pm 2,1$
I	1:1,2	20	$75,4 \pm 0,4$	<b><math>226,1 \pm 14,8</math></b>	$68,4 \pm 3,1$

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které splňují stanovené kritéria

V **Tab.14** jsou uvedeny výsledky pro metody J, L a M. Byla testována metoda J, odvozená z práce Daevis a kol. [21], bylo dosaženo výtěžnosti solí  $86,45 \pm 2,82$  %, vysoké výtěžnosti solanky  $90,00 \pm 2,02$  %, koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu  $108,64 \pm 0,59$   $g.l^{-1}$ . Metoda L je upravená verze výluhového testu, výtěžnost solanky byla 95 %, výtěžnost solí byla  $90,68 \pm 7,66$  %. Nevýhoda metody je nízká koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu, která dosahuje jen  $28,89 \pm 0,51$   $g.l^{-1}$ . Metoda M je odvozená z dizertační práce Li Penga [34], výtěžnost solanky je 97 %, výtěžnost solí je  $94,36 \pm 6,15$  %, koncentrace  $RL_{105}$  je zde pouze  $14,14 \pm 0,86$   $g.l^{-1}$ . Metody L a M jsou vhodné pro laboratorní odsolování strusky, průmyslové využití limitují nízké koncentrace  $RL_{105}$  ve výluzích. Metody L a M nesplnily kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu ale splnily kritérium pro výtěžnost solí. Metoda J nesplnila kritérium pro  $RL_{105}$  ve výluhu a kritérium pro výtěžnost solí.

Tab. 14 Výtěžnost solanky,  $RL_{105}$ , výtěžnost solí pro metody J, M a N

Metoda	Poměr S:L	Doba loužení [min]	Výtěžnost solanky [%]	$RL_{105}$ [ $g.l^{-1}$ ]	Výtěžnost solí [%]
J	3:7	180	$90,00 \pm 2,02$	$108,64 \pm 0,59$	$86,45 \pm 2,82$
L	1:10	120	$95,00 \pm 0,00$	$28,89 \pm 0,51$	<b><math>90,68 \pm 7,66</math></b>
M	1:20	120	$97,5 \pm 0$	$14,14 \pm 0,86$	<b><math>94,36 \pm 6,15</math></b>

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které splňují stanovené kritéria

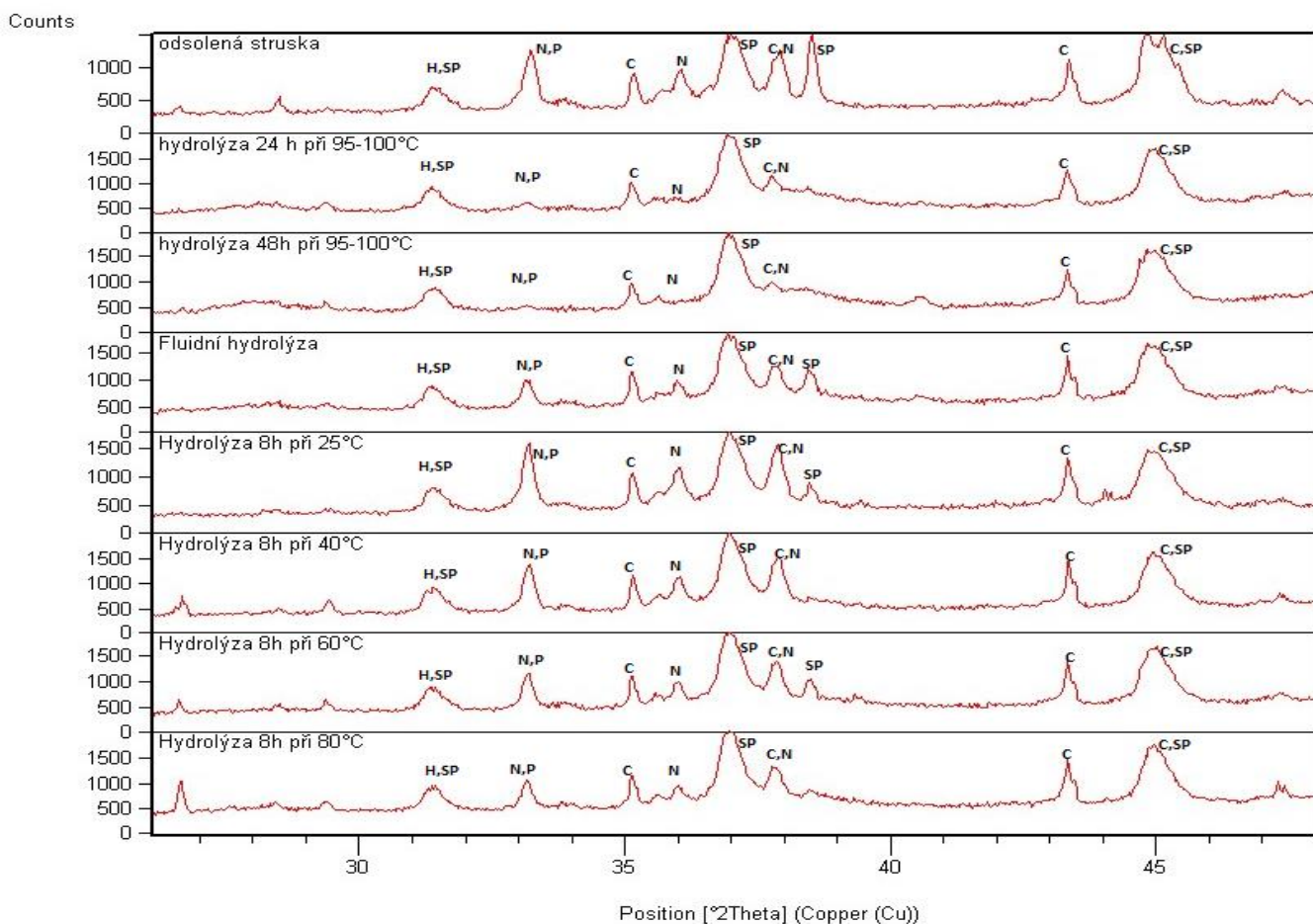
V **Tab. 15** jsou uvedeny výsledky pro metodu K, která byla vybrána jako nejvhodnější. Jedná se o kompromisní řešení, protože se nepodařilo nalézt vhodnou metodu, která by splnila všechna stanovené kritéria. Tímto postupem lze odstranit  $84,92 \pm 5,23$  % solí. Výhodnost metody spočívá ve vysoké koncentraci  $RL_{105}$  ve výluzích (více než  $200 \text{ g.l}^{-1}$  ve výluhu) z prvních dvou kroků. Výluhy z prvního a druhého kroku lze použít pro získání solí odpařením rozpouštědla s následnou krystalizací. V třetím kroku je koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu jen  $41,57 \pm 0,86 \text{ g.l}^{-1}$ . Solanku z třetího kroku bych doporučil použít opět pro loužení neodsoleného odpadu, konkrétně pro třetí krok loužení.

Tab. 15 Výtěžnost solanky,  $RL_{105}$ , výtěžnost solí pro finální metodu K

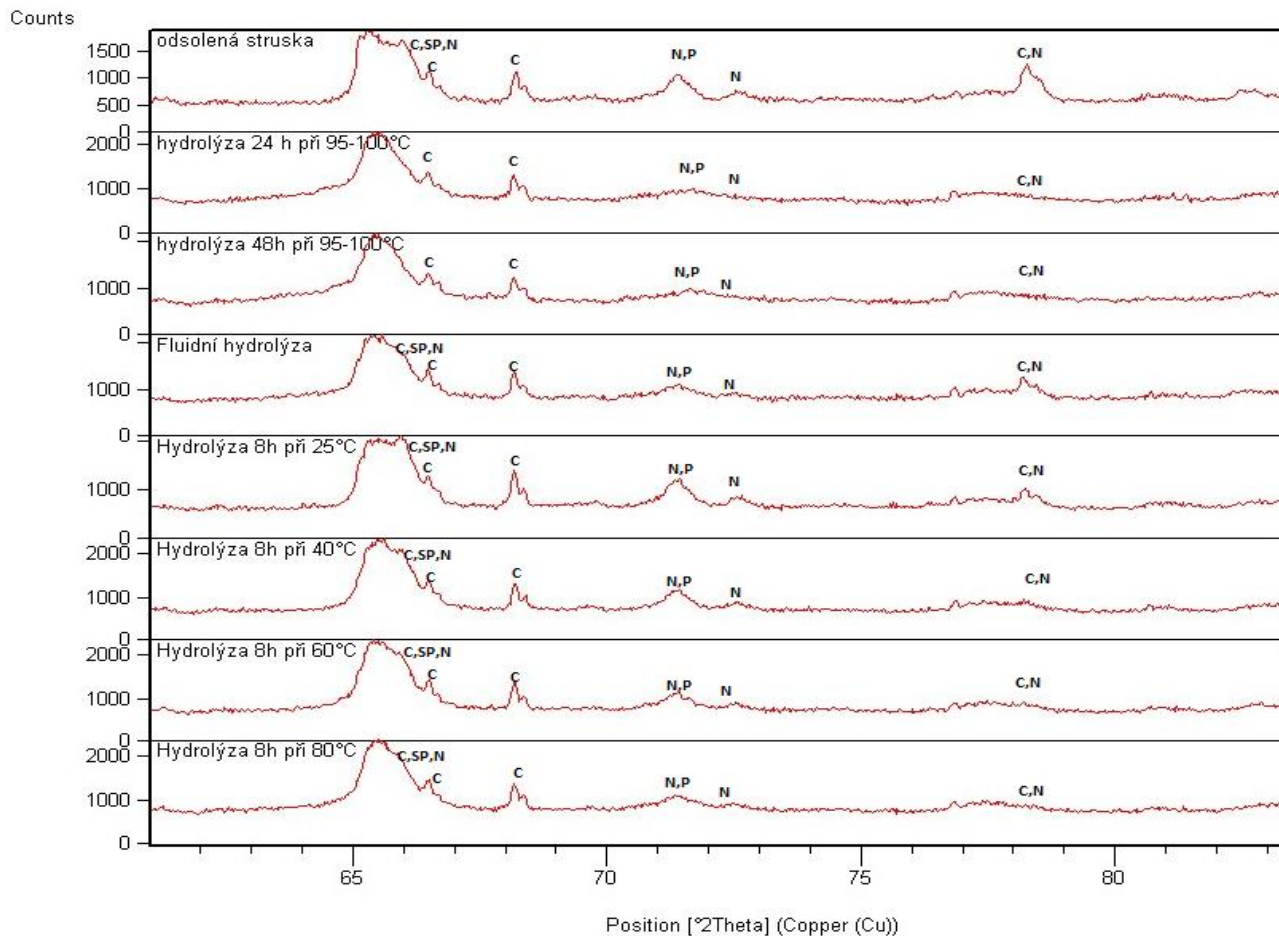
Metoda K	Poměr S:L	Doba loužení [min]	Výtěžnost solanky [%]	$RL_{105}$ [ $\text{g.l}^{-1}$ ]	Výtěžnost solí [%]
1 krok	1:0,5	15	$51,00 \pm 2,83$	<b><math>358,4 \pm 18,69</math></b>	$31,36 \pm 3,47$
2 krok	1:0,25	15	$97,17 \pm 4,00$	<b><math>292,61 \pm 11,58</math></b>	$25,07 \pm 1,07$
3 krok	3:7	180	$89,96 \pm 0,0$	$41,57 \pm 0,86$	$28,49 \pm 0,68$
průměr			$81,93 \pm 0,18$		<b><math>84,92 \pm 5,23</math></b>

### 7.3 Hydrolýza solné strusky

Byla provedena hydrolýza solné strusky, jak je uvedeno v kapitole 6.2.17. Vzorky byly podrobeny fázové analýze (XRD). Cílem bylo nalézt takové podmínky hydrolýzy, kdy dojde k úplnému rozkladu přítomných nitridů, sulfidů, karbidů případně fosfidů na příslušné plyny. Jako nejefektivnější se pravděpodobně jeví metoda hydrolýzy při teplotách 95 - 100 °C po dobu 48 hodin, kdy došlo téměř k vymizení fázových spekter nitridů (viz **Obr. 9** a **Obr. 10**), nejlépe jde pozorovat úbytek fáze nitridů na pozici úhlů 36 ° a 72,5 ° 2[Theta] a které tvoří většinu látek podléhajících hydrolýze a zároveň způsobují nebezpečnou vlastnost H12 – styk s vodou. Hydrolýzy sulfidů a karbidů nelze pomocí této metody sledovat, protože jsou pravděpodobně pod detekčním limitem metody nebo v amorfní fázi.



Obr. 9 Difraktogram (detail úhlů 26 až 44 °2[Theta]) strusky podrobené různým metodám hydrolýzy. Kde je H - halit, C - korund, S - sylvit, N – nitrid hlinitý, P – fosfid hlinitý



Obr. 10 Difraktogram (detail úhlů 60 až 84 °2[Theta] strusky podrobené různým metodám hydrolýzy. Kde je H - halit, C - korund, S - sylvit, N – nitrid hlinitý, P – fosfid hlinitý

Značné komplikace při hydrolýze byly patrně způsobeny vysokou koncentrací nitridů v odpadu (10 až 20 hmot. %). Míchané postupy zde byly neúčinné. Nejúčinnější postup hydrolýzy byl při teplotě 95 – 100 °C po dobu 48 hodin. Byla potvrzena domněnka, že lze provádět hydrolýzu ve fluidním loži. Účinnost dvou hodinové fluidní hydrolýzy je srovnatelná s osmi hodinovou hydrolýzou při 80 °C v míchaném postupu. U fluidního postupu se však nepodařilo zajistit dostatečně vysokou teplotu aparatury (výstupní odpadní vzduch z aparatury měl teplotu jen 90 °C, optimální teplota je více než 100 °C), což snížilo efektivnost procesu. V důsledku nízké teploty aparatury docházelo ke kondenzaci vody na stěnách a zvlhčený odpad se usazoval na vnitřních stěnách reaktoru. Do budoucna by bylo vhodné provést optimalizaci (zvýšení teploty procesu) fluidní technologie, což by mohlo vést k potenciálně úspěšnému průmyslovému využití.

## 7.4 Stabilizace/solidifikace solné strusky

### 7.4.1 Vliv formaldehydu na solidifikaci solné strusky

Při solidifikaci solné strusky bylo pozorováno, že vznikající plyny způsobily praskání solidifikátu a trhání forem na S/S. Byl proveden experiment dle postupu uvedeného v kapitole 6.2.16.1. Cílem pokusu bylo ověřit, zda je možné odstranit vznikající plyny pomocí formaldehydu a tím zabránit vzniku porézní struktury a praskání solidifikátu během tvrdnutí. Potvrdil se předpoklad, že přídavek formaldehydu zabránil výše zmíněnému problému, ale zároveň způsobil nízkou pevnost v tlaku. Tělíška vykazovala neměřitelnou pevnost v tlaku, což omezuje použití samotného formaldehydu pro S/S solné strusky. V **Tab. 16** jsou uvedeny výsledky, bylo zjištěno, že se zvýšily hodnoty rozpuštěného organického uhlíku ve výluhu z tělíšek, které obsahovaly formaldehyd, což je pravděpodobně způsobeno reakčními produkty formaldehydu s plyny. Naopak zvýšily množství chloridů ve výluhu, toto pozorování může být vysvětleno vlivem reakčních produktů na argentometrické stanovení chloridů nebo reakcí samotných produktů s chloridy.

Tab. 16 Vliv roztoku formaldehydu na S/S na vybrané ukazatele

Označení	Odpad [hmot. %]	Cement [hmot. %]	Složení ( $\ominus$ HCOH / voda)	RL <sub>105</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	DOC [mg.l <sup>-1</sup> ]	Cl <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
S:C (1:1) voda	50	50		<b>15520 ± 790</b>	<b>223 ± 210</b>	<b>6568 ± 26</b>
S:C (1:1) R2	50	50	3:1	<b>14530 ± 450</b>	<b>2730 ± 18</b>	<b>7008 ± 12</b>
S:C (1:1) R3	50	50	5:3	<b>13450 ± 40</b>	<b>2388 ± 42</b>	<b>7120 ± 55</b>
S:C (1:1) R4	50	50	1:1	<b>11690 ± 60</b>	<b>1861 ± 15</b>	<b>7410 ± 172</b>
S:C (1:1) R5	50	50	3:5	<b>10650 ± 430</b>	<b>984 ± 219</b>	<b>7349 ± 74</b>

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které překročily hodnoty pro III. třídu vyluhovatelnosti

#### 7.4.2 Solidifikace odsolené strusky

Odsolená struska byla solidifikována s portlandským cementem II/B-LL 32,5 dle postupu uvedeného v kapitole 6.2.16.2. V **Tab. 17** jsou uvedeny výsledky pokusu. Pokus proběhl úspěšně a potvrdil předpoklad, že odsolení s částečnou hydrolyzou sníží hodnoty chloridů a  $RL_{105}$  pod limity pro III. třídu vyluhovatelnosti. Solidifikáty odsolené strusky lze pravděpodobně uložit na skládku nebezpečného odpadu v případě, že nebudou vykazovat nebezpečné vlastnosti H3-A a H12.

Tab. 17 Solidifikace odsolené strusky s portlandským cementem a hodnoty vybraných ukazatelů ve výluhu

Označení	Cement [%]	Struska [%]	$RL_{105}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Cl <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]
Směs C:S (1:1)	50	50	1170 ± 70	< 0,05
Směs C:S (1:2)	33	66	1120 ± 0	< 0,05
Směs C:S (2:1)	66	33	1010 ± 180	< 0,05
Cement - čistý	100	0	1120	< 0,05

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které překročily hodnoty pro III. třídu vyluhovatelnosti

## 7.5 Hodnocení nebezpečných vlastností zneškodněné solné strusky

### 7.5.1 Hodnocení vodního výluhu odsolené strusky

V **Tab. 18** jsou uvedeny hodnoty vybraných ukazatelů metod L a K. Jako nejvíce efektivní metody pro odstranění obsažených solí byla určena metoda L a metoda K. Pomocí těchto metod se podařilo odstranit většinu rozpuštěných látek a chloridů z odpadu. Pomocí metody L se podařilo odstranit 95 % rozpuštěných látek a 95 % chloridů, snížit konduktivitu o 93 % ve výluhu. Metodou K se podařilo odstranit přibližně 98 % rozpuštěných látek a přibližně 98 % chloridů, snížit konduktivitu o 96 % ve výluhu. Jako nejlepší se pravděpodobně jeví metoda K, která byla schopna snížit hodnoty rozpuštěných látek ve výluhu z 28168 mg.l<sup>-1</sup> na hodnotu 1310 mg.l<sup>-1</sup>. Hodnoty chloridů ve výluhu z 15640 mg.l<sup>-1</sup> na 630 mg.l<sup>-1</sup>, konduktivitu z hodnoty 4630 mS.m<sup>-1</sup> na 155 mS.m<sup>-1</sup>. Po těchto úpravách lze pravděpodobně uložit odpad na skládku nebezpečného odpadu S-NO za předpokladu, že budou dále odstraněny nebezpečné vlastnosti H3-A a H12.

Tab. 18 Hodnoty Cl<sup>-</sup>, RL<sub>105</sub> a konduktivity ve výluzích původního a odsoleného odpadu

ukazatel	Původní odpad	Metoda L	Metoda K
Cl <sup>-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	<b>15640 ± 36</b>	740,6 ± 0,85	257,94 ± 0,87
RL <sub>105</sub> [mg.l <sup>-1</sup> ]	<b>28168 ± 1056</b>	1310 ± 10	630 ± 10
Konduktivita [mS.m <sup>-1</sup> ]	<b>4630 ± 30</b>	318 ± 14	155 ± 8

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které překročily limity pro III. třídu vyluhovatelnosti nebo kritérium pro hodnocení nebezpečné vlastnosti H15

### 7.5.2 Hodnocení nebezpečné vlastnosti H12 po hydrolýze

Jako nejvhodnější způsob odstranění látek podléhající hydrolýze bylo pomocí metody XRD vybrán postup hydrolýzy při 95 - 100 °C po dobu 48 hodin. Vzorek byl předběžně testován pomocí loužení po dobu 1 hodiny v destilované vodě a 0,9M HCl, v obou případech již nebyl cítit žádný uvolňovaný plyn (neuvolňoval se amoniak při loužení v destilované vodě, neuvolňoval se sulfan při loužení s kyselinou). Upravený vzorek odpadu byl testován, zda vykazuje nebezpečnou vlastnost H12, konkrétně styk s kyselinou. Nebyl pozorován žádný

měřitelný vývoj plynů (viz **Tab. 19**). Styk s vodou nebyl proveden z časových důvodů. Lze se domnívat, že hydrolýza proběhla úplně a tím byla odstraněna nebezpečná vlastnost H12.

Tab. 19 Rychlost vývoje plynů pro původní a upravený odpad – kyselé loužení

Měření	Rychlost vývoje plynů [ $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ]	
	Původní odpad	Upravený odpad
1	<b>6,72</b>	Méně než 1
2	<b>7,12</b>	Méně než 1
3	<b>6,98</b>	Méně než 1
Průměr	<b>6,94 ± 0,20</b>	Méně než 1

Pozn: tučně jsou označeny hodnoty, které překročily sledované kritérium

Pokud se provede kombinace úprav odpadu (odsolení dle metody K nebo L) s následnou hydrolýzou při teplotě 95 – 100 °C po dobu 48 hodin, odpad pravděpodobně nemá již žádnou sledovanou nebezpečnou vlastnost a může být v horším případě uložen na skládku ostatního odpadu S-OO1, v lepším případě může být zbytkový materiál nabídnut zájemci pro komerční využití (např. plnivo do stavebních směsí či jiné využití).



## 8 NÁVRH ZNEŠKODNĚNÍ SOLNÉ STRUKY

Hlavním cílem uvedeného návrhu je zneškodnění solné strusky skrze recyklaci. Získané produkty poté ekonomicky využít. Ekonomičnost zneškodnění solné strusky je silně závislá na využití získaných produktů.

Očekávané produkty jednotlivých kroků:

1. krok (separace kovů): kovový hliník nebo další kovy
2. krok (odsolení): tavící soli (NaCl, KCl)
3. krok (hydrolýza): plyny ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$ )
4. krok (zpracování zbytků): korund a další

Jako první krok je navrženo odstranění kovového hliníku, čímž by se odstranil zdroj vodíku při styku s vodnými či organickými roztoky (např. ethanol, atd.). Zároveň je to jedna z nejcennějších surovin obsažených v solné strusce, kterou lze levně a efektivně odstranit. Pro odstranění hliníku je vhodné použít separátor neželezných kovů kombinovaný s běžnou separací železných kovů. Získaný hliník následně recyklovat v rotační peci.

V dalším kroku by mělo být provedeno odsolení strusky pomocí destilované vody, tímto způsobem lze eliminovat nebezpečnou vlastnost H15. Destilovanou vodu buď vyrábět na místě pomocí destilační aparatury z pitné nebo užitkové vody, nebo využít kondenzát ze zpracování solanky (zahušťování a krystalizace). Pro odsolení bych navrhl použít metodu K (viz **kap. 7.2**), získané soli poté využít opět jako tavidla pro recyklaci hliníku.

Následujícím krokem by měla být hydrolýza nitridů, sulfidů a karbidů s cílem odstranit nebezpečnou vlastnost H12 případně H3-A. Odsolená vlhká struska by mohla být uložena do vyhřívaného kontejneru na teplotu cca 95 - 100 °C nebo využít teplo vznikající při hydrolýze nitridů, atd. V druhém případě se jedná o postup odvozený z procesu KVS [32] a vznikající plyny využít jako surovinu pro výrobu chemikálií. Odpadní plyny o složení sulfan, amoniak, fosfan, methan a vodík separovat pomocí vhodně seřazených adsorbérů plynů. Jako první doporučuji nechat směs plynů probublávat nasyceným roztokem NaOH, kde se zachytí sulfan a bude se vylučovat jako sulfid sodný. Následně je vhodné směs plynů čerpat do druhého stupně separace tvořeného se zásobníku s destilovanou vodou nebo kyselinou, zde by se měl odstranit amoniak. Získala by se amonná sůl příslušné kyseliny nebo roztok čpavku. Fosfan lze odstranit pomocí adsorbérů s aktivním uhlím nebo pomocí roztoku formaldehydu. Směs vodíku a methanu poté využít jako palivo pro tavbu hliníkového

šrotu nebo jako zdroj energie pro recyklaci strusky. Využití hydrolýzy ve fluidním loži v technické praxi je v blízké době nereálné, neboť je tato technologie na úrovni laboratorního experimentu.

Zbytky strusky po předcházejících krocích použít jako plnivo do stavebních hmot či další možné využití.

## ZÁVĚR

Cílem práce bylo navrhnout a otestovat vhodný způsob odstranění solí a využití zbytku po loužení pocházející ze solné strusky z výroby sekundárního hliníku. Analýzou odpadu bylo zjištěno, odpad obsahuje atypické koncentrace nitridu hlinitého (10 - 20 hmot. %). Dále bylo zjištěno, že výluh z odpadu obsahuje vysoké koncentrace chloridů, rozpuštěných látek a má zvýšenou konduktivitu (viz **Tab. 4**). Vysoké koncentrace chloridů a rozpuštěných látek ve výluhu překračují III. třídu vyluhovatelnosti a neumožňují bez předběžné úpravy uložení ani na skládku nebezpečného odpadu S-NO. U odpadu byly identifikovány nebezpečné vlastnosti H12 (**Tab. 6 a Tab. 8**) a H15 (**Tab. 4**). Nebezpečnou vlastnost H3-A se nepodařilo stanovit, ale je velmi pravděpodobné, že ji odpad má. Prokázané nebezpečné vlastnosti zkoumaného odpadu neumožňují jeho uložení ani na skládku nebezpečného odpadu [37].

Pro odstranění solí z odpadu bylo testováno 13 různých metod. Postupy se lišily v poměrech objemu loužící vody a hmotnosti odpadu a době loužení. Jako nejvhodnější postupy pro odstranění solí byly identifikovány dvě metody. První metoda pracovně nazvaná K (viz **Tab. 15**) je založena na třístupňovém vymývání solí. V první kroku je struska loužena v poměru S:L 2:1 po dobu 15 minut, získá se výluh s koncentrací  $RL_{105} 358,40 \pm 18,69 \text{ g.l}^{-1}$  a odstraní se  $31,36 \pm 3,47 \%$   $RL_{105}$  v odpadu, v druhém kroku je struska loužena v poměru S:L 4:1 po dobu 15 minut, získá se výluh s koncentrací  $292,61 \pm 11,58 \text{ g.l}^{-1}$  a odstraní se  $25,07 \pm 1,07 \%$   $RL_{105}$  v odpadu. Třetí krok je založena na loužení v poměru S:L 3:7 po dobu 180 minut. Získá se výluh o koncentraci  $RL_{105} 41,57 \pm 0,86 \text{ g.l}^{-1}$ , a odstraní se  $28,49 \pm 0,68 \%$  v odpadu. Tímto postupem je možné odstranit až  $84,92 \pm 5,23 \%$   $RL_{105}$  v odpadu. Druhá metoda pracovně nazvaná L (viz **Tab. 14**) je založena na loužení v poměru S:L 1:10 po dobu 120 minut, koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu je  $28,89 \pm 0,51 \text{ g.l}^{-1}$  a odstraní se až  $90,68 \pm 7,66 \%$  rozpuštěných látek z odpadu. Pro ověření účinnosti metod byly provedeny výluhové testy odsolené strusky (viz **Tab. 18**), metodou L se podařilo odstranit 95 % rozpuštěných látek a 95 % chloridů, snížit konduktivitu o 93 % ve výluhu. Metodou K se podařilo odstranit přibližně 98 % rozpuštěných látek a přibližně 98 % chloridů, snížit konduktivitu o 96 % ve výluhu. Takto upravený odpad splňuje limity pro III. třídu vyluhovatelnosti a lze jej uložit na skládku nebezpečného odpadu, v případě, že odpad nebude mít nebezpečné vlastnosti H3 a H12. Obě navržené metody pravděpodobně také odstraní nebezpečnou vlastnost H15.

Pro odstranění nebezpečné vlastnosti H12 bylo testováno 7 metod. Jako nejlepší se osvědčil postup hydrolýzy při teplotě 95 - 100 °C po dobu 48 hodin, při které došlo pravděpodobně odstranění nitridů, sulfidů, karbidů atd. (viz **Obr. 9** a **Obr. 10**), Při stanovení nebezpečné vlastnosti H12 (viz **Tab. 19**) upraveného odpadu nebyl zjištěn žádný vývoj plynů. Po výše uvedených úpravách již odpad pravděpodobně nevykazuje žádné nebezpečné vlastnosti H12 a H15 (viz **Tab. 19** a **Tab. 18**).

Solidifikace neupraveného odpadu pomocí portlandského cementu se nedařila z důvodu praskání tělísek a trhání forem, tuto komplikaci způsobily vznikající plyny v průběhu tvrdnutí směsi. Problém praskání a tvorby porézní struktury se podařilo odstranit pomocí přídavku roztoku formaldehydu, ten však způsobil nízkou pevnost v tlaku, zvýšil množství rozpuštěného uhlíku ve výluhu a pravděpodobně snížil schopnost chemicky vázat chloridy do matrici solidifikátu. Tudíž je použití samotného roztoku formaldehydu pro S/S solné strusky značně problematické. Solidifikace odsolené strusky byla úspěšná, koncentrace  $RL_{105}$  ve výluhu byla srovnatelná s hodnotami z výluhu pro čistý cement, zbývající chloridy z upravené strusky se podařilo pravděpodobně odstranit úplně (viz **Tab. 17**).

Podařilo se potvrdit domněnku, že lze odstranit z odpadu látky podléhající hydrolýze ve fluidním reaktoru pomocí horké vodní páry.

## 9 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] **TOTTEN, G a MACKENZIE, D.** *Handbook of aluminium*. Boca Raton : CRC Press, 2003. str. 15 - 20, ISBN 08- 247-0896-2.
- [2] **MICHNA, Štefan a al., et.** *Encyklopedie hliníku*. 1. vyd. Prešov : Adin, 2005. str.232-240 ISBN 80-89041-88-4.
- [3] **JURSÍK, František.** *Anorganická chemie kovů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2002, s. 152 ISBN 80-7080-504-8.
- [4] **GUSTAFSSON, S.** *Corrosion properties of aluminium alloys and surface treated alloys in tap water*. Uppsala : Uppsala Univerzitet Teknisk-naturvetenskaplig fakultet, UTH-enheten, 2011.
- [5] **ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY.** *Periodic Table – Aluminium*. [Online] 1. 12 2014.[Citace: 26. 12 2014.] Dostupné z <http://www.rsc.org/periodic-table/element/13/aluminium>.
- [6] **Workshop on Aluminum Recycling: Roadmap for Europe and North America**. 2010. *SINTEF* [online]. Norway: NTNU [cit. 2014-02-18]. Dostupné z: [http://www.sintef.no/globalassets/upload/materialer\\_kjemi/dokumenter/roadmap-aluminium-recycling-web.pdf](http://www.sintef.no/globalassets/upload/materialer_kjemi/dokumenter/roadmap-aluminium-recycling-web.pdf)
- [7] **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.
- [8] **ROUČKA, Jaromír.** *Metalurgie neželezných slitin*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 148 s. ISBN 80-214-2790-6.
- [9] **HRANOŠ, Přemysl.** *Anorganická technologie: studijní text pro SPŠCH*. 3. přeprac. vyd., v nakl. Pavel Klouda 1. Ostrava: Pavel Klouda, 2000, 92 s. str 68-70, ISBN 8086369013.
- [10] **TSAKIRIDIS, P.E.** Aluminium salt slag characterization and utilization – A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2012, 217-218, s. 1-10 [cit. 2014-12-10]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052.

- [11] HERMAN, Aleš. 2013. Metalurgie neželezných slitin. *ČVUT: Fakulta strojní* [online]. Praha [cit. 2014-12-14]. Dostupné z: <http://u12133.fsid.cvut.cz/podklady/MPL/Metalurgie%20slitin%20ne%C5%BEeezn%C3%BDch%20kov%C5%AF.pdf>
- [12] ŠERÁK, Jan. 2012. Teorie slévárenství. *VŠCHT: Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství* [online]. Praha. [cit. 2015-1-2]. Dostupné z : [http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm\\_slevarenstvi/teorie.htm](http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_slevarenstvi/teorie.htm)
- [13] GIL, A. Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2005, vol. 44, issue 23, s. 8852-8857 [cit. 2014-12-8]. DOI: 10.1021/ie050835o..
- [14] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č.376/2001 Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zdravotnictví o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů - v platném znění. *Sbírka zákonů*. 2001. Praha.
- [15] ČESKÁ REPUBLIKA. Zákon 185/2001 Sb.,o odpadech a o změně některých dalších zákonů - v platném znění. *Sbírka zákonů*. 2001.Praha
- [16] HWANG, J.Y, HUANG, Z a XU, Z Recovery of metals from aluminium dross and saltcake. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, [online]. 2006, vol. 5 no. 1, str. 47-62.[cit. 2012-12- 28]. Dostupné z: <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?paperID=20361>
- [17] ÜNLÜ, Necip a Michel G DROUET. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2002, vol. 36, issue 1, s. 61-72 [cit. 2014-11-28]. DOI: 10.1016/s0921-3449(02)00010-1.
- [18] KRUGER, J a URBAN, R, KRONE, K. Possibilities of processing dioxin containing flue dusts from aluminium shelters, *Metall* 47 (1993) 810–816.
- [19] GRACZYK, D.G, a další, a další. Analytical chemistry of aluminum salt cake. *The Minerals, Metals, & Materials Society*. [online].1997 , s. 6. Dostupné z: <http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/448025>
- [20] 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.

- [21] **DAVIES, M., P. SMITH, W.J. BRUCKARD a J.T. WOODCOCK.** Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion. *Minerals Engineering*[online]. 2008, vol. 21, issue 8, s. 605-612 [cit. 2014-23-12]. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.12.001.
- [22] **PEREIRA, D.A; et. al.** Mechanical behaviour of Portland cement mortars with incorporation of Al-containing salt slags. *Cement and Concrete Research*[online]. 2000, vol. 30, issue 7, s. 1131-1138 [cit. 2014-10-12]. DOI: 10.1016/s0008-8846(00)00272-6.
- [23] **ČÍŽEK, Zdeněk.** Metalurgické strusky – specifický druh odpadu. In: *Tretiruka* [online] 2009-7-16. [cit. 2015-1-2] Dostupné z: <http://www.tretiruka.cz/news/metalurgicke-strusky-specificky-druh-odpadu/>.
- [24] **LORBER, K.E a ANTREKOWITSCH, H.** Treatment and disposal of residue from aluminum dross recovery. *International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management* [online]. 2010.[cit. 2014-15-12]. Dostupné z: <http://www.srcosmos.gr/srcosmos/showpub.aspx?aa=14224>
- [25] **GRAZIANO, D., HRYN, J.N. a DANIELS, E.J.** The economic of salt cake recycling. *TMS Annual Meeting*. 1996. s. 1255-1260.
- [26] **OLPER C.** Engitec. *The STE Process:Aluminium salt slag recycling*. [Online] 2014. [Cit. 2014-12-26] Dostpné z: <http://www.engitec.com/PDF/STE.pdf>.
- [27] **FISHER, Karin.** Cleaner-production. *Construction of an aluminum slag reduction plant*. [Online] 2012. [Cit. 2014-12-16] Dostupné z: <http://www.cleaner-production.de/en/projects-publications/projects/metal/construction-of-an-aluminum-slag-reduction-plant.html>.
- [28] **SCHOLZALU.** Process optimatization and service. [Online].[Cit. 2015-1-12] Dostupné z :<http://www.scholzalu.com/99fe176ac1a90ea2ccea65818f0f6f6d/en-/slag-treatment/>.
- [29] **STAHL, Ingo a DIEKMANN, Ralf.** *Process for reprocessing salt slag* . Německo. Patentový spis. *DE3413366 A1*, 1985-9-10.
- [30] **LOEBLICH, C.** *Process for making a salt slag product capable of landfill disposal or suitable for recovery of valuable materials*. Německo. Patentový spis. *DE3200347 A1*, 1983-1-7.
- [31] **RVA.** RVA Process. [Online] 2009. [Cit. 2014-12-18]. Dostupné z : [http://www.rva-recycling.com/?page\\_id=107](http://www.rva-recycling.com/?page_id=107).

[32] ŠMATELKA, Pavel, a další. *Způsob zpracování prachové frakce hliníkových stěrů na metalurgické přísady*. Česká republika. Patentový spis. 291292, 2003-6-18.

[33] WOHL, Wolfgang; NEIDERJAUFNER, Guido; HOFFMAN, Gunter. Recycling of cover salts in Secondary Aluminium Industry. *Messo-Chemietechnik*. Crystallization and precipitation: proceeding of The International Symposium Canada 1987.

[34] PENG, Li. Innovative Process Solutions towards recycling of Salt Cake from Secondary Aluminum Smelting. *Stockholm. Royal Institute of Technology: Division of Materials Process Science*[online], 2013 Ph.D Thesis. ISBN 978-91-7501-440-1. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:547241/FULLTEXT01.pdf>

[35] TEODORESCU, Romanita, et. al., Optimization of process for total recovery of aluminum from smelting slag 1. Removal of soluble salts. *Environmental Engineering and Management Journal*, 2013, roč. 12, č. 12, s. 2455-2463. ISBN 15829596.

[36] RIDDERBUSCH, Maik; et. al. From Oxide Residues of Al-slag-treatment to SiAl-masteralloys via carbothermic reduction. Aachen. *European metallurgical conference; Proceedings of EMC 2009* [online]. ISBN 978-3-940276-21-6. Dostupné z: [http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/maik\\_ridderbusch\\_id\\_5763.pdf](http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/maik_ridderbusch_id_5763.pdf)

[37] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souh - v platném znění. *Sbírka zákonů*. 2001. Praha

[38] EVROPSKÁ UNIE. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006, o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky atd. - platném znění. *Úřední věstník Evropské unie*. 2007. Brusel



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

AAS	Atomová absorpční spektroskopie
ES	Evropské společenství
GC/TCD	Plynová chromatografie s tepelně vodivostním detektorem
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii
S:L	Poměr hmotnosti pevné látky ku objemu kapalina
S/S	Stabilizace / Solidifikace
SINTEF	Nadace pro vědecký a průmyslový výzkum
RL <sub>105</sub>	Rozpuštěné látky sušené při 105 °C do konstantní hmotnosti
PCDD	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
XRD	Rentgenová prášková difrakce
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 Schéma fluidního reaktoru.....	48
Obr. 2 XRF spektrum lehkých prvků ve vzorku solné strusky.....	51
Obr. 3 XRF spektrum těžkých prvků ve vzorku solné strusky.....	52
Obr. 4 Difraktogram solné strusky .....	53
Obr. 5 Graf vývoje plynů v čase při styku s vodou .....	57
Obr. 6 Graf rychlosti vývoje plynů v čase při styku s vodou .....	57
Obr. 7 Graf vývoje plynů v čase při styku s kyselinou (0,9M HCl).....	59
Obr. 8 Graf rychlosti vývoje plynů v čase při styku s kyselinou (0,9M HCl).....	60
Obr. 9 Difraktogram (detail úhlů 26 až 44 °2[Theta] strusky podrobené různým metodám hydrolýzy. Kde je H - halit, C - korund, S - sylvit, N – nitrid hlinitý, P – fosfid hlinitý.....	67
Obr. 10 Difraktogram (detail úhlů 60 až 84 °2[Theta] strusky podrobené různým metodám hydrolýzy. Kde je H - halit, C - korund, S - sylvit, N – nitrid hlinitý, P – fosfid hlinitý.....	68

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 Srovnání primární a sekundární výroby hliníku [13] .....	20
Tab. 2 Sítová analýza.....	50
Tab. 3 Stanovení hustoty odpadu.....	51
Tab. 4 Hodnoty vybraných prvků a ukazatelů ve vodném výluhu odpadu .....	54
Tab. 5 Hodnoty naměřených objemů plynů při styku s vodou.....	56
Tab. 6 Vypočtené rychlosti vývoje plynů v jednotlivých intervalech .....	56
Tab. 7 Hodnoty naměřených objemů plynů při styku s kyselinou (0,9 M HCl) .....	58
Tab. 8 Vypočtené rychlosti vývoje plynů v jednotlivých časových intervalech při styku s kyselinou (0,9 M HCl) .....	59
Tab. 9 Vypočtené rychlosti vývoje hořlavých plynů při styku s HCl a roztokem HCl a CuCl <sub>2</sub> .....	61
Tab. 10 Stanovení RL <sub>105</sub> a hmotnostních zlomku RL <sub>105</sub> .....	62
Tab. 11 Srovnání výtěžnosti solanky, RL <sub>105</sub> , výtěžnosti solí pro metody A a B.....	63
Tab. 12 Srovnání výtěžnosti solanky, RL <sub>105</sub> , výtěžnosti solí pro metody C, D a E .....	64
Tab. 13 Srovnání výtěžnosti solanky, RL <sub>105</sub> , výtěžnosti solí pro metody F, F, H a I.....	65
Tab. 14 Výtěžnost solanky, RL <sub>105</sub> , výtěžnost solí pro metody J, M a N .....	65
Tab. 15 Výtěžnost solanky, RL <sub>105</sub> , výtěžnost solí pro finální metodu K.....	66
Tab. 16 Vliv roztoku formaldehydu na S/S na vybrané ukazatele .....	69
Tab. 17 Solidifikace odsolené strusky s portlandským cementem a hodnoty vybraných ukazatelů ve výluhu .....	70
Tab. 18 Hodnoty Cl <sup>-</sup> , RL <sub>105</sub> a konduktivity ve výluzích původního a odsoleného odpadu .....	71
Tab. 19 Rychlost vývoje plynů pro původní a upravený odpad – kyselé loužení .....	72