

Stabilizace/solidifikace červeného kalu

Bc. Sandra Ťuiková

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Sandra Ťuiková**
Osobní číslo: **T12375**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Stabilizace/solidifikace červeného kalu**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte v literatuře a podrobně popište proces výroby hliníku a odpady při tomto procesu vznikající.
2. Proveďte literární rešerši o možnostech využití nebo odstraňování červeného kalu odpadajícího při výrobě oxidu hlinitého.
3. Proveďte experimentální laboratorní studii stabilizace/ solidifikace odpadních kalů z výroby oxidu hlinitého.
4. Získané výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně zpracujte v souladu s požadavky FT UTB na kvalifikační práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

-Liu Yong, Lin Chuxia, Wu Yonggui. Characterization of red mud derived from a combined Bayer process and bauxite calcination method. J Hazard Mater 2007;146:255-61.

-Rai Suchita, Wasewar KL, Mukhopadhyay J, Yoo Chang Kyoo, Uslu Hasan. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. Arch Environ Sci 2012;6:13-33.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

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 ¹⁾;
- 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 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ 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 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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

.....

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 výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se věnuje stabilizaci/solidifikaci odpadních kalů vznikajících při výrobě oxidu hlinitého. Zároveň se také zabývá možnému materiálovému využití kalu. Ke stabilizaci/solidifikaci byl v experimentální části použit jednak cement a následně i geopolymér. Hodnoty stanovených ukazatelů ve vodném výluhu těles solidifikátů byly ve všech případech hluboko pod limitní hodnotou IIa třídy vyluhovatelnosti odpadů. Při zkoušce pevnosti v tlaku bylo navíc, u některých z těles dosaženo pevnosti v tlaku odpovídající stavebním materiálům užívaných ve stavebnické praxi.

Klíčová slova: Červený kal, stabilizace/solidifikace, bauxit, výroba oxidu hlinitého, vodný výluh, pevnost v tlaku.

ABSTRACT

This thesis is devoted to the stabilization / solidification of waste muds generated during the production of alumina. At the same time also concerned about the potential use of sludge material. The stabilization / solidification was in the experimental section used both cement and consequently geopolymer. The values of determined parameters in aqueous extracts of solidified waste were in all cases far below the limit value class IIa leachability of waste. In the test of the fortress in the pressure was in some of the elements reached the fortress in the pressure corresponding with the construction materials used in building practice.

Keywords: Red sludge, stabilization / solidification, bauxite, alumina production, aqueous extract, compressive strength.

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D za odborné vedení, konzultace, rady a vytvoření dobré pracovní atmosféry při realizaci této práce.

Dále děkuji paní Zbrankové za pomoc a rady při experimentální práci.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VÝROBA OXIDU HLINITÉHO	12
1.1 BAYEROVA METODA	12
1.1.1 Technologie Bayerovy metody	14
1.2 SPÉKACÍ METODA	15
1.2.1 Technologie spékací metody	16
2 ČERVENÝ KAL	18
2.1 VLASTNOSTI ČERVENÉHO KALU	20
2.2 ODSTRAŇOVÁNÍ ČERVENÉHO KALU.....	21
2.3 OŠETŘENÍ A NEUTRALIZACE ČERVENÉHO KALU	23
2.4 ZPŮSOBY VYUŽITÍ ČERVENÉHO KALU	24
2.4.1 Hutnický průmysl.....	25
2.4.2 Sklářský a keramický průmysl	25
2.4.3 Zemědělství a remediace půd.....	26
2.4.4 Stavební průmysl.....	26
2.4.5 Chemický průmysl	27
2.4.6 Další využití	27
3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE	28
3.1 SOLIDIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE	28
3.1.1 Bitumenace.....	29
3.1.2 Cementace	29
3.1.3 Vitifikace	29
3.2 POJIVA.....	30
3.3 ADITIVA	31
3.4 S/S ČERVENÉHO KALU	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
4.1 SEZNAM POUŽITÝCH MATERIÁLŮ A CHEMIKÁLIÍ.....	34
4.2 SEZNAM POUŽITÝCH PŘÍSTROJŮ	35
4.3 POUŽITÉ METODY	36
4.3.1 Příprava syntetického červeného kalu.....	36
4.3.2 Stanovení sušiny.....	36
4.3.3 Stanovení ztráty žíháním.....	37
4.3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie	37
4.3.5 Mineralizace odpadu	37
4.3.6 Standardizace odměrného roztoku HCl	38
4.3.7 Standardizace odměrného roztoku NaOH.....	39
4.3.8 Stanovení alkality.....	40
4.3.9 Konduktometrická titrace.....	40
4.3.10 Zjištění množství zelené skalice potřebné pro neutralizaci kalu.....	41
4.3.11 Stabilizace/solidifikace kalů.....	41
4.3.11.1 S/S pomocí cementu.....	41

4.3.11.2	S/S pomocí geopolymery	42
4.3.12	Test pevnosti v tlaku u solidifikátů	43
4.3.13	Vyluhovací test	44
4.3.14	Materiálové využití	44
4.3.14.1	Magnetická separace	44
4.3.14.2	Rozpouštění v kyselině a srážení amoniakem	44
4.3.14.3	Zahřívání s biomasou jakožto redukčním činidlem	45
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	46
5.1	CHARAKTERIZACE SYNTETICKÉHO ČERVENÉHO KALU	46
5.1.1	Stanovení sušiny	46
5.1.2	Celková alkalita	46
5.2	CHARAKTERIZACE HNĚDÉHO KALU	47
5.2.1	Stanovení sušiny	47
5.2.2	Ztráta žiháním	47
5.2.3	Rentgenová fluorescenční spektrometrie	47
5.2.4	Celková alkalita	48
5.2.5	Mineralizace	48
5.3	S/S KALŮ POMOCÍ CEMENTU A VÝSLEDKY VYLUHOVACÍHO TESTU	49
5.4	S/S KALŮ POMOCÍ GEOPOLYMERU A VÝSLEDKY VYLUHOVACÍHO TESTU	51
5.5	TESTY PEVNOSTI V TLAKU	52
5.5.1	Testy pevnosti v tlaku u těles kalů solidifikovaných geopolymery	52
5.5.2	Testy pevnosti v tlaku u těles kalů solidifikovaných cementem	53
5.6	NEUTRALIZACE ODPADNÍCH KALŮ	53
5.7	MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ KALŮ	55
5.7.1	Magnetická separace	55
5.7.2	Redukce s biomasou	55
5.7.3	Rozpouštění kalů v kyselině	59
	ZÁVĚR	62
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM ZKRATEK	69
	SEZNAM OBRÁZKŮ	70
	SEZNAM TABULEK	71
	SEZNAM PŘÍLOH	73

ÚVOD

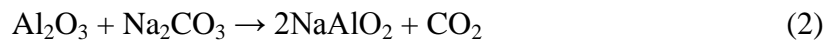
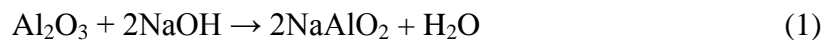
Hliník patřil a stále patří k jednomu z hojně využívaných prvků. Jeho využití je obrovské, od obalových folií až k leteckému průmyslu. Jeho výroba je však doprovázeno negativním faktorem ve smyslu vzniku nerozpustného, silně zásaditého zbytku vznikajícího při výrobě oxidu hlinitého. Dle způsobu výroby oxidu hlinitého může vzniknout buď červený, nebo hnědý kal, který se nepatrně odlišuje chemickým a mineralogickým složením. Kal zabírá velké plochy půdy, nemá praktické využití, je silně alkalický a může obsahovat i toxické kovy jako například As, Pb či Hg. Rizikovost kalu byla potvrzena i katastrofou, která se stala před čtyřmi roky nedaleko maďarského města Ajka, kdy došlo k protržení odkaliště červeného kalu. Katastrofa zasáhla přes 7 měst a obcí a mimo 150 zraněným došlo i ke ztrátám na životech, nebezpečnost tohoto odpadu je tedy více než zřejmá.

Tato práce se věnuje stabilizaci/solidifikaci kalů pocházejících z výroby oxidu hlinitého. Cílem je nejen snížení nebezpečnosti odpadu ale i navrhnout vhodný způsob jeho využití, které by bylo zajímavé i pro původce odpadu. V teoretické části je popsán Bayerův a spékací způsob výroby oxidu hlinitého. Dále je v teoretické práci popsán charakter červeného kalu, jeho možné způsoby využití, odstranění a úpravy. V praktické části je provedena S/S kalu pomocí cementu a S/S kalu pomocí geopolymery. Dále je měřena pevnost v tlaku těles solidifikátů kalu pro možnou aplikovatelnost v praxi. V neposlední řadě je v praktické části práce věnována pozornost i materiálovému využití kalu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VÝROBA OXIDU HLINITÉHO

Oxid hlinitý, lze z rud získat jak kyselými, tak zásaditými metodami. V současnosti je oxid hlinitý vyráběn zejména zásaditým způsobem. Působením alkálii (NaOH, resp. Na₂CO₃) na bauxit se přemění oxid hlinitý na hlinitan sodný rozpustný ve vodě dle rovnic (1) a (2):



Roztok hlinitanu sodného se musí od sraženiny tzv. červeného kalu oddělit. Roztok hlinitanu sodného je pak následně rozkládán a získá se čistý hydroxid hlinitý. Hydroxid hlinitý se odfiltruje a alkalický roztok se po dalších úpravách navrácí zpět do procesu. Hydroxid hlinitý se při vyšších teplotách kalcinuje s cílem odstranění vody a získání suchého, čistého a nehygroskopického α - Al₂O₃ optimálního k výrobě kovového hliníku. Způsoby, jak přechází oxid hlinitý z rudy na hlinitan sodný, se dělí do několika skupin dle aplikované metody:

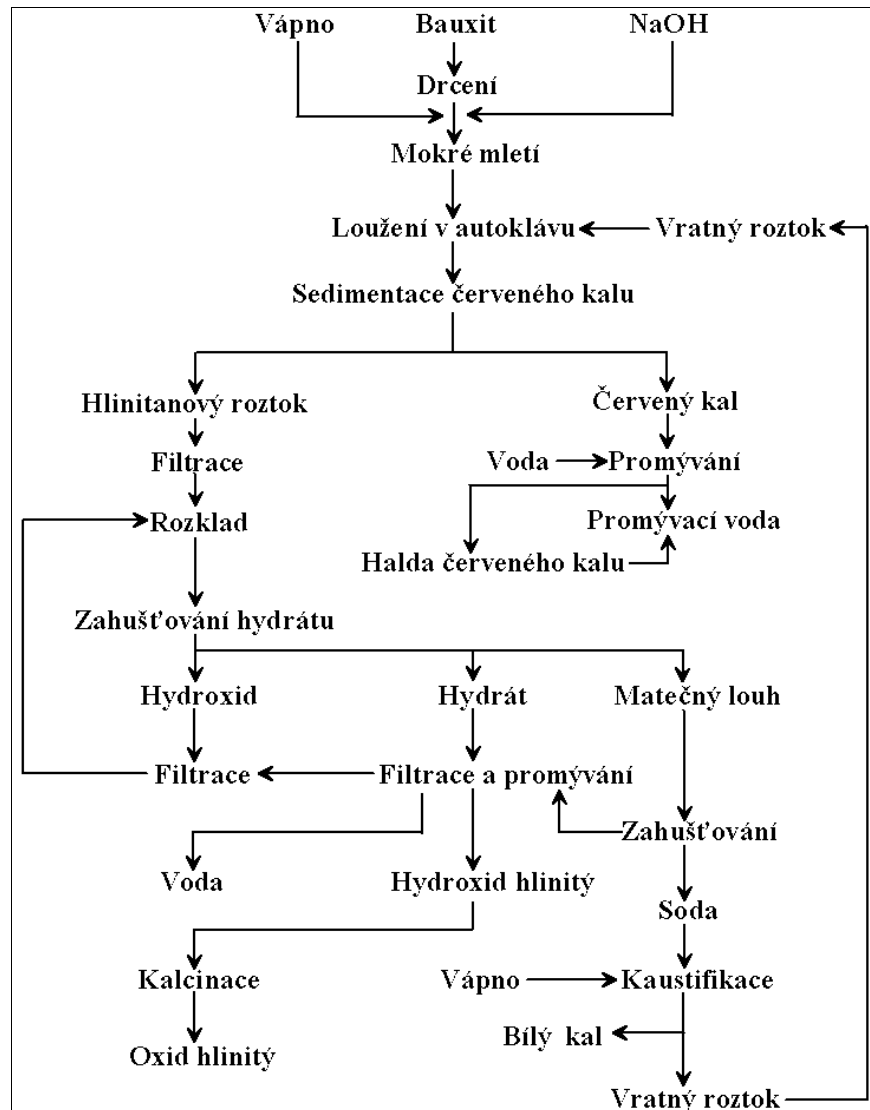
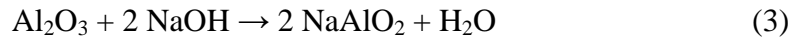
- Spékací metoda: ruda se nejprve spéká v pecích různých konstrukcí s uhlíčitany (např. Na₂CO₃) za přídavku CaCO₃. Pece mohou být elektrické, rotační nebo šachtové.
- Mokrý metoda: při této metodě se k rudě přidává roztok hydroxidu sodného (Bayerova metoda)
- Kombinovaný způsob: jde o kombinaci suché i mokré metody

Ukazatelem pro výběr dané metody je většinou měřítko čistoty a kvality výchozí suroviny. K zásaditým metodám se přiklání převážně z důvodu jednoduchého čištění oxidu hlinitého od příměsí v podobě železa a titanu. Mnohem obtížnější je však odstraňování oxidu křemičitého. U kyselých metod je tomu přesně naopak. [1,2]

1.1 Bayerova metoda

V současné době je nejvyužívanější hydrometalurgická výroba oxidu hlinitého zásaditou Bayerovou metodou. Jako výchozí surovina se používá kvalitní bauxit, obsahující malé zastoupení oxidu křemičitého v rozmezí 2-5 %. Pro zpracování takových bauxitů je Bayerův způsob nejekonomičtější, je také jednoduchý a pomocí něho lze vyrobit velice čistý oxid hlinitý. [2]

Bayerova metoda byla vynalezena rakouským chemikem Karlem Josefem Bayerem v Rusku v 90. letech 19. století, kde Bayer pracoval na získávání oxidu hlinitého z bauxitu pro textilní průmysl. Podstatou byly dva významné objevy, které se staly základem jeho procesu. Prvním z nich bylo odhalení samovolného rozkladu roztoků hlinitanu sodného a vylučování hydroxidu hlinitého za současného působení katalyzátoru $\text{Al}(\text{OH})_3$. Druhý Bayerův objev se zakládal na tom, že oxid hlinitý, přítomný v bauxitech, lze tlakově loužit působením hydroxidu sodného za vzniku hlinitanu sodného. Tyto dva procesy jsou základem Bayerova výrobního postupu. Bayerova metoda je uzavřený cyklus fungující na bázi chemické reakce (3), schéma výroby oxidu hlinitého Bayerovou metodou je uvedeno na Obr. 1. [2,3]

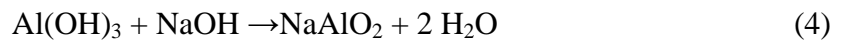


Obr. 1: Schéma výroby oxidu hlinitého Bayerovou metodou [3]

1.1.1 Technologie Bayerovy metody

Jak již bylo zmiňováno výše, Bayerova metoda je uzavřený cyklus loužení hydroxidem sodným a také srážení hliníkových sloučenin z výchozí suroviny bauxitu. Dle druhu použitého bauxitu mohou probíhat tyto reakce:

- gibbsitický bauxit:



- boehmitický bauxit:



- diasporický bauxit:



Oxid hlinitý z gibbsitických bauxitů, kde se nachází jako trihydrát, lze jednoduše vyloužit a rozklad se uskutečňuje při teplotě 140-145 °C. Boehmitické a diasporické bauxity, kde je oxid hlinitý ve formě monohydrátu se rozkládají složitěji a také při vyšších teplotách nad 200 °C. Složení bauxitu je tedy úzce spjata s výběrem vhodné metody a podmínek výroby oxidu hlinitého. Nejjednodušeji se tedy zpracuje Bayerovou metodou gibbsitický bauxit a nejobtížněji diasporický bauxit. Proces vysokotlakého rozkladu bauxitu zahrnuje loužení bauxitu v recyklovaném, zásaditém roztoku při vysokém tlaku a teplotě. Technologie je tedy heterogenní, probíhající mezi dvěma kontaktními povrchy pevné fáze. [3]

Hlavní body Bayerova procesu jsou:

- rozklad - loužení oxidu hlinitého obsaženého v bauxitu (vznik hlinitanového roztoku),
- separace červeného kalu,
- sražení hydroxidu hlinitého,
- separace hydroxidu hlinitého z hlinitanového roztoku,
- odpařování matečného roztoku.

Pevný zbytek obsahující po loužení komponenty bauxitu nerozpustné v kaustickém roztoku po rozkladu, je označován jako červený kal, který je od hlinitanového roztoku separován usazováním nebo zahušťováním popřípadě i filtrací. Následujícím bodem je krystalizace hydroxidu hlinitého z hlinitanového roztoku za přítomnosti očkovačla (vyloučený hydroxid hlinitý) za neustálého míchání. Po precipitaci se hydroxid hlinitý se zmenšeným

obsahem oxidu hlinitého odfiltruje od matečného roztoku. Následně je matečný roztok zahuštěn odpařováním a po doplnění ztrát kaustického oxidu sodného hydroxidem sodným je opět navrácen do procesu rozkladu bauxitu. [3]

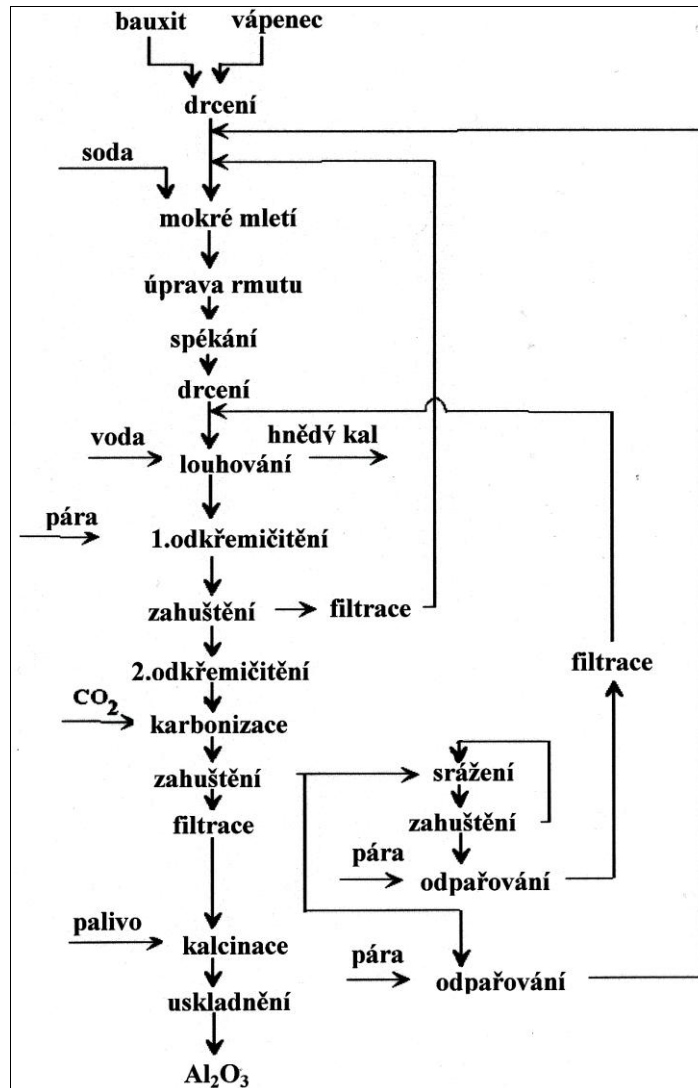
K těmto hlavním krokům patří i další procesy jako:

- drcení a mletí bauxitu,
- desilikace,
- oplachování a filtrace červeného kalu,
- uskladnění červeného kalu po jeho separaci.

Účinnost Bayerovy metody se hodnotí ekonomickými aspekty – výrobními náklady kam patří spotřeba surovin, cena bauxitu a hydroxidu sodného, technický stupeň dané technologie, zařízení a energetická náročnost. Určujícím elementem je i velikost podniku. Další vývoj Bayerova procesu v podstatě stanovují velké zásoby kvalitního bauxitu ve světě a jejich geografické rozprostření. [3]

1.2 Spékací metoda

Při zpracování chudších bauxitů s velkým obsahem oxidu křemičitého (kolem 8 %) je Bayerova metoda finančně nevýhodná a proto se přiklání k metodě spékací. Jedná se o suchou termicky zásaditou metodu. Principem metody je spékání bauxitu s přídavkem sody za vysokých teplot. Vznikne spečenec, který je dobře rozpustný ve vodě. Oxid křemičitý je během této metody převáděn do hnědého kalu, který je odpadním produktem tohoto procesu. Hnědý kal se od červeného kalu odlišuje jak chemickým, tak mineralogickým složením a je také oddělován. Při karbonizaci hlinitanového roztoku vlivem působení oxidu uhličitého (spaliny ze spékací pece) vzniká hydroxid hlinitý a matečný roztok. Finální hlinitan sodný je spékán. Schéma spékací metody je uvedeno na Obr. 2. [1]



Obr. 2: Schéma výroby oxidu hlinitého spékací metodou [3]

1.2.1 Technologie spékací metody

Hlavní technologické operace spékací metody jsou příprava vsázky a spékání. Příprava vsázky sestává z několika kroků: z transportu, uskladnění surovin, drcení a mletí. Do vsázky se mimo bauxitu přidává například uhličitán sodný a vápenc. Požadavky na jakost surovin jsou velké, vyžaduje se malý obsah oxidu křemičitého ve vápenci, a to pod 1 %. Uhličitán sodný v kalcinovaném stavu je hygroskopický prášek s obsahem uhličitánu sodného nejméně 99,8 %. Bauxit s vápencem se podrtí a se sodou se mele v kulovém mlýnu za přidávání recyklovaného roztoku. Na mletí lze využít i jiné recyklované látky (vratné roztoky z karbonizace, sodové roztoky z desilikace). Po mletí vzniká bauxitová kaše. Vlhkost vsázky je okolo 38-41 %. Suspenze se navsází do nádrže, odkud je přečerpávána soustavou centrifug a pístů do spékací pece. [3]

Nejdůležitějším operačním bodem při výrobě oxidu hlinitého spékací metodou je samotné spékání. Výtěžnost oxidu hlinitého při loužení spečence, chemické a mineralogické složení spečence i jeho fyzikální vlastnosti jsou úzce spjaty právě s podmínkami spékání. Spékání je prováděno většinou v rotačních pecích dlouhých 50-100 m o vnitřním průměru až 3,5 m a sklonu 3 %. Suspenze se do pece dávkuje speciální tryskou pod tlakem a rozpráší se proti proudu teplých plynů, čímž dochází zároveň i k vysušení vsázky. Jako palivo se většinou používá zemní plyn s minimálním obsahem síry, práškové uhlí nebo olej. Jemné částice vsázky jsou unášeny společně se spalinami. Úlety jsou zachytávány v prachových komorách, cyklonech, filtrech nebo odlučovačích, tím dochází k zhodnocení materiálu a čistý plyn je dále možné použít na karbonizaci. [3]

2 ČERVENÝ KAL

Hliník patří mezi tři nejrozšířenější prvky vyskytující se na zemském povrchu. Skutečnost, že např. v roce 2005 byla celosvětová produkce hliníku 31,9 miliónů tun, poukazuje na jeho obrovské využití. Hliník se vyrábí z hliníkové rudy, která byla nalezena v roce 1821 nedaleko Les Baux v jižní Francii, odtud tato ruda získala i svůj název bauxit. Bauxit je možné těžit na všech kontinentech mimo Antarktidu, největší ložiska se však nachází v tropických a subtropických pásmech, které nabízí ideální klimatické podmínky k jeho vzniku (srážky, vysoké teploty). [4,5]

Při výrobě hliníku však existuje zásadní ekologický problém, který představuje vznik velkého kvanta nerozpustného zbytku. Podle způsobu výroby hovoříme buď o červeném, nebo o hnědém kalu (na 1 tunu hliníku připadají 2 tuny odpadu). Červený kal obsahuje 30 až 70 % oxidu železitého, své využití mimo jiné nachází i ve strojírenství. I přes narůstající tendence využití odpadu z výroby hliníku, končí převážná část na skládkách, kde díky svým nebezpečným vlastnostem představuje velkou environmentální zátěž. [4-6]

Červený kal má silné sorpční a komplexotvorné vlastnosti a je předmětem studií desítky publikací. Vzhledem ke způsobu jeho vzniku je červený kal silně alkalický, s hodnotami pH okolo 13. Červený kal může obsahovat i toxické kovy, což představuje vážné problémy s jeho případným uložením v odkalištích. Červený kal může představovat toxické nebezpečí nejen pro volně žijící živočichy a personál ale může mít za následek i rozsáhlou kontaminaci podzemních vod. Pro bezpečné skladování je potřebné snížení hodnoty pH na hodnotu pod 10. Odhaduje se, že za rok se vyprodukuje 120 milionů tun červeného kalu a zhruba 2,5 miliardy tun je v současnosti uloženo na zemském povrchu. Riziko ukládání vysoce žíravého a toxického červeného kalu bylo potvrzeno havárií odkaliště červeného kalu nedaleko maďarského města Ajka 4. října 2010. Při havárii se uvolnilo 600-700 tisíc m³ červeného kalu na plochu přes 40 km², kal zničil desítky domů a zasáhl 7 obcí a měst. Došlo k úmrtí deseti lidí a více jak 150 lidí bylo zraněno. Po testování bylo stanoveno, že do životního prostředí se díky katastrofě dostalo více než 38 chemických látek (nikl, chrom, rtuť, kadmium, arzen atd.). Odhaduje se, že například arzen uniklo více než 50 tun. Na obr. 3 je vidět havárie nedaleko maďarského města Ajka. [7-11]



Obr. 3: Letecký snímek protrženého odkaliště nedaleko maďarského města Ajka [10]

K neutralizaci červeného kalu se využívá odpadní kyselina nebo častěji velké množství mořské vody (obvykle 8x objem červeného kalu). Proto je žádoucí, aby se odkaliště nacházelo nedaleko moře (i z důvodu následního vypouštění odpadních vod) a bylo dostatečně velké. Sorpční vlastnosti kalu nejsou vždy stejné, jsou úzce spjaty se zdrojem daného kalu. V závislosti na zdroji červeného kalu, může dojít k vyluhování množství toxických látek, jako jsou například thorium, uran, chrom, baryum, arsen, měď, zinek, kobalt a olovo. Jak již bylo naznačeno, červený kal je hydrofilní bahno s vysokou hodnotou pH. Je velice obtížně odvodnitelný filtrací i sedimentací. Tato skutečnost eliminuje a komplikuje jeho využití jako sorbentu ve vodných systémech. Při experimentu v Austrálii bylo aplikováno 20 tun kalu na 1 ha pastvin, aby došlo k zamezení úniku fosforu do vodních toků. Výsledky byly šokující. Na odtoku vody bylo naměřeno nadměrné množství mědi, olova, rtuti, arsenu a selenu. Vyhublý dobytek pasoucí se na ošetřeném pozemku obsahoval vysoké množství chromu a kadmia. Kromě toho, každý hektar obsahoval až 30 kilogramů radioaktivního thoria. Katastrofální neuvážená aplikace červeného kalu, byla ukončena po pěti letech. Je zřejmé, že je nezbytné věnovat velkou pozornost při výběru, zpracování a testování červeného kalu, nežli bude použit k sorpci daných sloučenin. Navíc schopnost kalu zachytit a udržet toxické látky, jako je rtuť a související kovy není často dostačující na to, aby odstranila stopy těchto kovů ve výluhu. Je také pravděpodobné, že sorpcí jedné znečišťující látky může dojít k uvolňování druhých znečišťujících látek. [8]

Jak již bylo napsáno, červený kal je nežádoucím průmyslovým odpadem vznikajícím při výrobě hliníku. Jeho skladování zabírá hodně půdy, ale také jeho chemické složení může zapříčinit alkalizaci půdy či znečištění podzemních vod, které může následně vážně ovlivnit lidské zdraví. Takže likvidace a komplexní využití červeného kalu je v současném průmyslu hliníku velkým otazníkem. Bylo provedeno již mnoho tuzemských i zahraničních pokusů využití červeného kalu například při výrobě keramiky, plastových nádrží či přípravě cementu, nicméně tyto techniky se pro vysoké ekonomické náklady a malou spotřebu příliš neuchytily. S oblibou je však červený kal používán jako silniční materiál, což má velký význam ve smyslu prodeje odpadů jak pro vývoj nových silnic ale hlavně pro životní prostředí. [12]

2.1 Vlastnosti červeného kalu

Složení kalu se mění stejně tak, jako se mění i chemické a mineralogické složení bauxitu ve spojitosti s místem nálezů. Dále je složení kalu ovlivněno také technologií výroby oxidu hlinitého. Červený kal vzniká při tzv. Bayerovém procesu a hnědý kal vzniká při procesu spékacím. Kaly se od sebe liší nejen barvou, ale hnědý kal má také nižší obsah oxidu železitého a oxidu sodného. Majoritní složkou kalu jsou oxidy železa ve formě krystalického hematitu (Fe_2O_3) díky kterému má bauxit červenou barvu, popřípadě goethitu $\text{FeO}(\text{OH})$. Významnou složkou je také oxid hlinitý ve formě boehmitu ($\gamma\text{-AlOOH}$). Další složky červeného kalu jsou například sloučeniny Ti, Na, Si, Ca, K a jiných prvků převážně ve formě křemenu, sodalitu, sádrovce, kalcitu, gibbsitu, rutilu atd. V tabulce 1 je možné vidět chemické složení kalu v závislosti na místě nálezů bauxitu. Červený kal je lepkavý a obsahuje okolo 85-90 % vody. Z ekologického pohledu není rozhodující, jestli se jedná o červený nebo hnědý kal, jelikož oba kaly představují nebezpečný odpad tvořící nemalou zátěž pro životní prostředí. Nebezpečnost spočívá hlavně ve velkém obsahu alkálií, kdy hodnoty pH čerstvého kalu jsou pravidelně vyšší než 13. Mimo zmiňované složky je možné v kalu dále nalézt například menší množství kovů jako Cr, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, Ga. [4,13,14]

Specifický povrch červeného kalu dosahuje hodnoty v intervalu $10\text{-}21 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Katalytické vlastnosti kalu jsou spojeny především s velikostí jeho částic, plochou povrchu, schopností adsorbovat látky, distribucí pórů a krystalickou formou. Hustota kalu dosahuje hodnot $2,51$ až $2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 1,4 % původní hmoty kalu se rozpustí ve vodě, zatímco v HCl se rozpustí až devítinásobek hmoty. V kalu se mimo množství látek anorganických nacházejí také látky organické. Jedná se o alkoholy, fenoly, polyhydroxykyseliny, huminové a

fulvinové kyseliny, sacharidy, sodné soli kyseliny octové a šřavelové atd. Přítomnost zmíněných organických látek je možné spojit s rozkladnými produkty rostlin, které během let na odkalištích vyrostly a vzhledem k značnému množství červeného kalu představují minimální podíl. Vzhledem k předpokládanému využití kalu jakožto stavebního materiálu, probíhá i intenzivní výzkum jeho radioaktivity. V několika pracích bylo zjištěno, že radioaktivita bauxitu a z něj vzniklého kalu je několikanásobně vyšší než přirozené pozadí. Z toho důvodu je nezbytné případ od případu pozorovat i stupeň radioaktivity ve výrobcích, v kterých by našel kal uplatnění jako aditivum, načež by jeho podíl nepřesahoval 15 %. [4, 9, 11,13,15]

Tab.1: Chemické složení červeného kalu podle místa nálezu (v hmotnostních %) [4]

Naleziště	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	CO ₂
Francie	19,4	27,3	1,9	5,2	10,2	8,6	-
Řecko	41,9	14,8	5,8	10	10	-	-
Turecko	37,5	19,3	5,1	9,8	16,4	2,3	2,1
Guinea	56	21,1	2,3	0,4	3,7	0,2	0,8
Egypt	31	20	21	6	8	4	-
Rusko	41,6	14,2	3,8	3,3	9,2	12	6,6
India	31,9	20,1	21,2	6,5	8,5	3	-
USA	41,6	16,4	5,5	6,8	1,3	6,7	-
Mad'arsko	33-48	16-18	4-6	8-12	9-15	0,5-3,5	-
Brazílie	43,7	16,8	4	9,8	-	-	-
Slovensko	45	15	6	7,5	13	2	-
Čína	27,9	22	2,3	10,5	20,9	6,23	-

2.2 Odstraňování červeného kalu

Bezpečné zacházení a skladování velkého kvanta červeného kalu podobně jako i jiných průmyslových odpadů představuje při nakládání s odpady velký problém. V současnosti se pro odstraňování červeného kalu používá několik metod. Jedná se zejména o vypouštění kalu do moře, využívání odkališť, navrstvování kalu a suché odstraňování. [16]

Je-li kal odstraňován vypouštěním do moře, je to až po jeho promytí a následném zahuštění přímo přes potrubí do hlubokého moře. Tento postup minimalizuje dopady na životní prostředí, ale může zapříčinit uvolňování toxických kovů ze dna moře, zvýšit kalnost moře či vést k tvorbě koloidního hořčíku nebo sloučenin hliníku. Francie a Japonsko tento způsob likvidace červeného kalu upřednostňují a považují jej za ekologicky a ekonomicky nejvý-

hodnější. Z 84 zpracovatelských závodů na výrobu oxidu hlinitého na světě, jen 7 i nadále používají tento typ odstraňování. [16,17]

Odkaliště je konvenční metodou odstraňování červeného kalu, ve kterém je zbytek suspenze přímo čerpán do pozemních rybníků. Odkaliště je obloženo jílem, který minimalizuje možný únik do podzemní vody a je lemováno bentonitem, kal je sem pumpován a je nechán přirozeně uschnout. Tento proces vyžaduje nejnižší investiční náklady, potlačuje vznik prachu, ale vyžaduje značnou úložnou plochu. Zvyšuje riziko pro životní prostředí, jako je kontakt člověka a volně žijících živočichů s červeným kalem a znečištění podzemních vod. Využití odkaliště k odstranění kalu patří mezi nejvyužívanější ze zmíněných způsobů odstraňování červeného kalu, nicméně existují rizika s protržením hráze odkaliště, která představují velké obavy pro obyvatele. [16,17]

Navrstvovací metoda odstraňování kalu zahrnuje nanášení několika vrstev kalu postupně na sebe. Před každým uložením dílčí vrstvy je kal odvodněn a vysušen vzduchem na obsah 48-55 % sušiny. Tím se logicky snižují nároky na prostor, nicméně narůstá riziko tvorby prachu a narůstá ekonomická náročnost. [16]

Suché odstraňování červeného kalu je založena na přefiltrování kalu (koláč o sušině více než 65 %). Filtrační koláč je pak následně promýván vodou nebo párou čímž dojde k minimalizaci alkality koláče. Další variantou suchého odstraňování kalu je solární sušení. Tato technika je zvláště vhodná do oblastí, kde je vysoká rychlost odpařování. Bez další úpravy je pak suchý zbytek převezen na skládku. Tím se snižují nároky na skladovací prostor, ale jsou požadovány instalace a provoz filtračního zařízení. Alkalita červeného kalu je úzce spjata s rozličnou povahou a původem červeného kalu. Výsledná alkalita a rizika s ní spojená proto mohou být dále snižována využitím vhodných metod neutralizace. [16,17]

Neuvážené odstranění červeného kalu může vést k problémům, jako jsou kontaminace povrchových a podzemních vod NaOH, železem, hliníkem nebo jinou chemickou látkou, dále přímý kontakt se zvířaty, rostlinami a lidmi. Vítr může vytvářet alkalické masy prachu ze sušeného kalu a v neposlední řadě je zde i vizuální dopad. Některé případy ekologických havárií způsobených nesprávným odstraněním červeného kalu v různých zemích jsou popsány v literatuře. Například v bývalé Jugoslávii při provozu zařízení v Kidričevu, byla pro odstranění kalu používána odkaliště, která vytvářela soustavu červených rybníků. Docházelo k systematickému znečištění podzemních vod, které měly pH v rozmezí mezi 8 a 11,5

a elektrická vodivost podzemní vody byla mezi 4982 a 924 mS/cm na vzdálenost až 2 km. Podobné události byly pozorovány i na jiných místech, jako je Podgorica a Mostar. Odpadní vody v kombinaci se silnými větry vytvářely žíravý déšť. Okolo odkališť byla do vzdálenosti 500 m zlikvidována vegetace a částečně byla vegetace postižena i na několik kilometrů. Po uzavření areálu v Mostaru byl vysušený kal unášen a vytvářel mračna prachu, což představovalo problémy zejména pro sousední zemědělce. [17]

V Brazílii v roce 2003 došlo k úniku kalu v městě Barcarena a kal dosáhl horní tok řeky Murucupi. Od pramene k ústí řeky byla změněna barva vody se zvýšenými hladinami hliníku a sodíku. Na Jamajce vlivem použití nevhodných technik pro likvidaci červeného kalu došlo k zamoření přibližně 200 mil. m³ podzemní vody. [17]

2.3 Ošetření a neutralizace červeného kalu

Neutralizace červeného kalu napomáhá snížit dopady na životní prostředí způsobené skladováním a odstraňováním kalu. Neutralizace také umožňuje znovuvyužití určitých látek, kterému bylo zamezeno díky vysoké hodnotě pH. Při neutralizaci červeného kalu jsou využívány hlavně kyseliny, oxid uhličitý a mořská voda. [16, 18]

Při kyselé neutralizaci červeného kalu připadají v úvahu vodné roztoky kyselin včetně kyselých průmyslových odpadních vod. K úplné neutralizaci kalu je však nutné využít poměrně velké objemy kyseliny (na 10 g červeného kalu asi 100 ml 0,1 M kyseliny), což zapříčiňuje ekonomickou náročnost. Dále použití odpadních kyselin obnáší vznik velkého množství příměsí (sulfidy v případě použití kys. sírové, chloridy v případě použití kys. chlorovodíkové atd.), bez další úpravy a eliminace těchto příměsí není možné dále využívat vodu z výrobního procesu. Odpadní kyseliny jsou také málokdy k dispozici v dostatečném množství, které by stačilo k neutralizaci obrovského kvanta kalu. [16, 19]

Přídavkem mořské vody se alkalický hydroxid přemění na málo rozpustný hydroxid hořečnatý. Průměrná mořská voda obsahuje 965 g vody a 35 g soli (salinita 3,5%). Je v ní obsaženo 55 % Cl⁻, 30,6 % Na⁺, 7,7 % SO₄²⁻, 3,65 % Mg²⁺, 1,17 % Ca²⁺ a 1,13 % K⁺. Přídavkem mořské vody nedochází k odstranění hydroxidů, ale dojde k převedení dobře rozpustného, žíravého odpadu na odpad méně rozpustný s nižší alkalitou. Alkalické uhličitany jsou odstraněny převážně reakcí s vápníkem za vzniku aragonitu a vápence. Neutralizace je považována za kompletní, je-li hodnota pH oddělené vody od upraveného červeného kalu

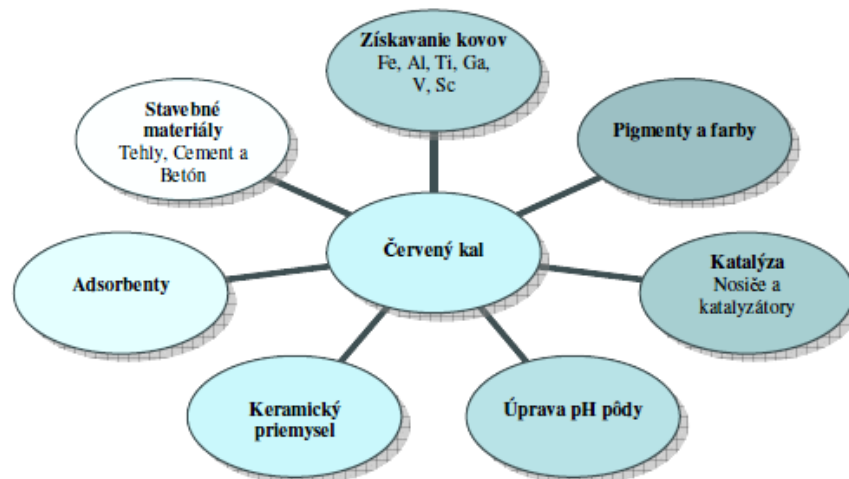
nižší než 9 a celková kyselost je menší než 200 mg/l. Dekantovaná mořská voda použitá k neutralizaci červeného kalu může být následně vypuštěna zpět do moře. [16, 18]

Při probublávání vodné suspenze plynou fází CO_2 se vytváří kyselina uhličitá ve vodné fázi. Mechanismus neutralizace červeného kalu pomocí CO_2 je však stále studován. Kyselina uhličitá reaguje se základními složkami červeného kalu, snižuje jeho pH. Jen zlomek alkalického materiálu v červeném kalu se neutralizuje pomocí plynného CO_2 . I když pH vodné fáze klesne rychle po expozici CO_2 , brzy opět vzroste na nepříjemnou úroveň jako další alkalický materiál z kalového výluhu. U pH vody vystavené expozici plynného CO_2 není pravděpodobné, že by kleslo přibližně pod 5,5 a tím i rychlost neutralizace pevných látek ve vodné suspenzi není zpravidla tak rychlá, aby vyhověla potřebám průmyslu. Z tohoto důvodu vědci zkoumali použití vysokotlakého kapalného oxidu uhličitého, spíše než plynné fáze pro snížení hodnoty pH červeného kalu. [16]

2.4 Způsoby využití červeného kalu

První snahy o využití červeného kalu byly zaměřeny na jeho využití při úpravě kyselých zemědělských půd, výrobu železa a na výrobu stavebních hmot. Nicméně žádný z těchto pokusů nebyl úspěšně realizován. Hledala se možnost využití kalu jako přísady do aglomerační vsázkové vysoké pece, ale z důvodů nároků na neustavičnou minimalizaci energetické náročnosti v černé metalurgii se od využití kalu v této sféře rychle upustilo. Červený kal byl studován pro rozličné aplikace (Obr. 4). Jednalo se například o úpravu vody (odstraňování fenolů, těžkých kovů, dusičnanů a dekontaminaci kyselých výluhů), remediaci půd, výrobu stavebních a konstrukčních materiálů (cement, keramické materiály), úpravu zlaté rudy, vytěsňování kovů, sorbent H_2S z kouřových plynů atd. Červený kal je potenciálně dobrým zdrojem železa s obsahem tohoto kovu až 31 %. Proto je i jednou variantou využití magnetická separace surového nebo předem termicky upraveného kalu za účelem přechodu nemagnetických složek na magnetické. [14,15, 20]

Výzkum a dosavadní snahy o využití červeného kalu byly statisticky zaměřeny následovně: 51 % na zhodnocení, 23 % na využití jako stavební materiál, 12 % ostatní, 4 % na výrobu železa nebo oceli a 4 % na výrobu pigmentu. Z pohledu procesů, které byly zkoušeny je rozdělení následující: 26 % hydrometalurgie, 26 % termické procesy kombinované s hydrometalurgií, 22 % termomechanické procesy, 11 % ostatní (chlorace, iontová výměna), 8 % mechanické procesy a 7 % termické procesy. [21]



Obr. 4: Možné aplikácie červeného kalu [15]

2.4.1 Hutnícký priemysel

V prvej rade bolo pomysleno na zaklade vyse zminenyh udaju o znovunavraceni NaOH do procesu vyroby oxidu hliniteho. Dale byly tendence o zpětny zisk kovů tvořící majoritní složky kalu (Al, Fe, resp. Ti). Čínští vědci popisují téměř bezodpadovou technologii zpracování červeného kalu. Zkoumali výtěžnost železa přímou redukcí při spékání a následné magnetické separaci při měnících se podmínkách (teplota, poměr uhlíku ku kalu, doba spékání atd.). V následném kroku se zabývali využitím aluminosilikátových zbytků ve stavebním průmyslu na výrobu cihel, kde se problém rozpustných sodných solí snažili vyřešit jejich kalcifikací na nerozpustné aluminosilikáty. Další zajímavou variantou je využití minoritních složek kalu, kde však praktičnost a využití ovlivňuje zejména ekonomická stránka. Kovy vzácných zemin jsou například nejčastěji získávány cementací kalu, extrakcí kalu v kyselém prostředí a následném použití iontově-výměnných metod. [4]

2.4.2 Sklářský a keramický průmysl

Červený kal po smíchání s vápnem za přítomnosti vody tuhne a tvrdne (puzolánový materiál), vytváří stabilní a trvanlivé sloučeniny. Při výrobě keramických skel je do jílu přidáván červený kal. Nedojde k ovlivnění poréznosti finálního produktu, ale vznikne více deflokulovaný systém, v kterém je zvýšen kritický obsah vlhkosti. Navyšováním množství přidaného červeného kalu do 20 % byla v konečných produktech zaznamenána vyšší hustota a pevnost v ohybu následkem většího množství sklovitého podílu při vyšším objemu červeného kalu. Navíc červený kal eliminuje přídavek pigmentů k docílení červených odstínů. Červený kal je svým chemickým složením vhodný pro výrobu sklokeramiky, která

se vyrábí smísením kalu a popílku ze spalování uhlí zachyceného elektrostatickým odlučovačem. Vzniklá sklokeramika je levná, s dobrými vlastnostmi a vyrobena ze dvou odpadních produktů, což je z pohledu životního prostředí výhodné. [4,22]

2.4.3 Zemědělství a remediace půd

Červený kal byl zkoumán v Austrálii jako přídavek v půdě po dobu deseti let. Bylo zjištěno, že nedochází ke ztrátě nutričních látek do vodních toků a také došlo k nárůstu zemědělské produkce o 70 %. Bylo popsáno i několik studií využívající kal při remediaci půdy, kdy docházelo k adsorpci toxických látek, zlepšení struktury a textury půdy. Kal se také aplikoval na kyselá odkaliště, které představovaly staré environmentální zátěže. Došlo k snížení acidity půdy a díky výborným sorpčním vlastnostem kalu i k navázání řady toxických kovů jako jsou například Cd, As, Cu, Pb, Zn, Cr. [4]

2.4.4 Stavební průmysl

Výroba cihel je jednoduchý a ekonomický způsob, jak využít odpadní červený kal. Existují dva základní procesy výroby cihel. První způsob zahrnuje slisování červeného kalu do bloků a následné vypálení při vysokých teplotách. Druhý způsob zahrnuje smísení kalu s pojivem, využívá buď hydraulické vytvrzení, nebo pálení při nízkých teplotách. Bloky jsou vypalovány v elektrické muflové peci při teplotě 900 °C. Cihly vytvořené z vhodné směsi jílu, kalu a popílku vypálené při teplotě 1000-1100 °C dosahují vysoké hodnoty pevnosti v tlaku 40-70 MPa a jsou optimálním materiálem ke konstrukci vysokopodlažních domů díky jejich nízké absorpci vlhkosti, vhodné hustotě, ohnivzdornosti a charakteristické barvě a textuře. Významným eliminujícím faktorem využití je však alkalita červeného kalu, od které se odvíjí pouze malá možnost přídavku kalu ke směsím. [13]

Díky vhodnému poměru oxidů železa a hliníku nachází červený kal jako jejich zdroj využití přímo při výrobě portlandského cementu nebo jako aditivum při výrobě speciálních cementů. V obou případech je ovšem přídavek kalu limitován velkou alkalitou a obvykle nepřesahuje více než 15 hmotnostních %. Podle japonského patentu byl vyroben cementový slínek smísením červeného kalu s vápenatým materiálem. Směs byla dále slisována a vypálena v tunelové peci při teplotě 1300-1450 °C. Přirozená barva kalu připomíná barvu cihel a využívá se k dosažení impozantních architektonických efektů přibarvováním betonových směsí. Ke změně barvy červeného kalu může dojít například změnou hodnoty pH,

lehkým zahřátím či smícháním s jinými oxidy. Nahrazení přibližně třetiny obsahu silikátových frakcí v betonových směsích červeným kalem získá vytvrzený beton lepší pevnost v tlaku stejně jako beton získaný použitím křemenného písku. Podobně i vytvrzování betonové směsi přidávkem červeného kalu (1-15 %) při vyšším tlaku zkvalitní některé vlastnosti konečného výrobku (pevnost v tlaku, voděodolnost, ohnivzdornost atd.). Mezi varianty využití takové směsi patří například: plnivo pro konstrukční materiály, materiál při výstavbě skládky, výroba betonových bloků vyplňujících struktur v přehradách nebo při utěšňování stavebních konstrukcí. [4,13]

2.4.5 Chemický průmysl

Již v roce 1981 Pratto a Christoverson využívali červený kal jako hydrogenační katalyzátor k hydrogenaci naftalénu na tetralín. Byl také využíván po dalších úpravách v petrochemickém průmyslu při dehydrochloraci tetrachloretylénu jako katalyzátor při čištění výfukových plynů. Vzhledem k velikosti specifického měrného povrchu je kal dobré a levné adsorpční činidlo využitelné v různých oblastech (adsorpce toxických plynů při čištění emisí, adsorpce vodných roztoků barviv, org. látek atd.). [4]

2.4.6 Další využití

Červený kal je možné dále využít například při získávání zlata kyanidovou metodou, kde kal funguje jako účinný modifikátor pH, které je v daném procesu vysoké. Zlato adsorbované na kal se společně se zlatem v rudě odseparuje gravitační sedimentací. Nedávno byla vyvinuta metoda výroby stínících materiálů na bázi červeného kalu a barya jako ochrana před rentgenovými paprsky. Tloušťka takového materiálu je několikanásobně menší než u olovnatých zástěn. Byla popsána i účinná pasivace ocelových materiálů s využitím červeného kalu jako protikorozivních agens před dalšími úpravami. [4]

3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE

Téměř jakákoliv výrobní a spotřební aktivita člověka je nedílně spjatá s tvorbou odpadů, z nichž převážnou část tvoří odpady průmyslové. Množství odpadů produkovaných ve výrobních odvětvích sebou nese nebezpečné vlastnosti a problematika nakládání s odpady je současnou tematikou pro průřez dílčími průmyslovými oblastmi, ať už jde o jejich využívání či odstraňování. Na základě požadavků uvedených v legislativě dochází k manipulaci s těmito odpady tak, aby došlo k zamezení interakce nebezpečných a škodlivých složek s životním prostředím. Použité metody nakládání s těmito materiály mají za cíl odstranění nebo omezení nebezpečných vlastností odpadů. Jedním z možných způsobů, jak lze dostat předchozího požadavku, je stabilizace odpadu. Stabilizace může být charakterizována jako specifický způsob fyzikálně-chemické úpravy odpadu, kdy dochází k převedení odpadu do méně toxické formy. Ve valné většině případů dochází také k solidifikaci odpadu, kdy materiál nabývá zpevněného tvaru. Ve finále je materiál s eliminovanou vyluhovatelností toxických komponent, lepšími mechanickými vlastnostmi a dobrou manipulovatelností. Polotuhé odpady jak anorganického, tak i organického charakteru jsou upraveny do formy pevných bloků, které lze jednoduše skládkovat. S/S se široce využívá zejména k imobilizaci kovů a jiných anorganických komponent nacházejících se v nebezpečném odpadu, průmyslových kalcích, komunálním popelu, kontaminované zemině či biologickém odpadu atd. [23-25]

3.1 Solidifikační technologie

Jak již bylo naznačeno solidifikační technologie jsou využívány k imobilizaci tzv. konečných odpadů (po recyklaci, tepelné nebo chemické úpravě) hlavně po dostatečné eliminaci jejich objemu. Existují tři základní typy technologií, které lze použít pro zpracování odpadů, jedná se o cementaci, bitumenaci a vitrifikaci. Cementace je založena na fixaci odpadů do silikátové matrice a využívá se převážně pro anorganické odpady, do bitumenu je možné po předchozím odvodnění fixovat anorganické i organické odpady, pokud jsou odolné teplotě roztaveného bitumenu. Při vitrifikaci dochází k vytavení odpadu se sklotvornými látkami a vzniklou fritu je možné využít např. ve stavebním průmyslu. Jako další pojiva lze při fixaci použít například odpadní termoplasty či odpadní sádro pocházející z odsiřování spalin. Hlavním úkolem je eliminovat vyluhovatelnost odpadu před jeho konečným uložením na skládku na minimum. [26,27]

Pro výrobu obalů solidifikovaných odpadů se využívají převážně ocel a beton, jež mají pro tyto účely optimální vlastnosti. Pro přepravní potřeby a skladování je lepší využít konstrukce z oceli. Pro dlouhodobější skladování a ukládání je lepší varianta obalu konstrukční beton. Betonové obaly mají přibližně o 150 let větší životnost, než obaly ocelové. [28]

3.1.1 Bitumenace

Bitumenaci je možné charakterizovat jako mísení odpadů s pojivy asfaltového typu, jenž se uskutečňuje za zvýšené teploty. U tohoto způsobu solidifikace je však nezbytné předchozí odvodnění zpracovávaného odpadu, při kterém dojde k odpaření přebytečné vody například v odparce, kde se odpad zároveň promísí s bitumenem. V porovnání s cementací vzniká při bitumenaci kvalitnější produkt ve smyslu vyluhovatelnosti a konečného objemu, který je menší. Bitumenace je vhodná hlavně pro fixaci kalů a kapalných koncentrátů, je prováděna za zvýšených teplot a produkt je odolný vůči vyluhování vodou. Odpad zpracovaný bitumenací je možné využít pro přípravu podkladových šterkových koberců, vozovek, izolačních vrstev atd. Nevýhodou bitumenace je ovšem možnost uvolňování nebezpečných komponent při rozkladu odpadů za vysoké teploty. [26,28]

3.1.2 Cementace

Cementace je proces, při němž je odpad či vodná suspenze kalů nebo zahuštěného koncentrátu z odparek smísen v optimálním poměru s cementem za případného přidání písku a retardačních činidel. Výhodou cementace je, že je prováděna za normální teploty, je cenově přijatelná a je ji možno provádět v dostupných a relativně jednoduchých zařízeních. K dalším kladům cementace patří například fakt, že cement není ovlivňován oxidačními činidly. Nemilou skutečností je značný objem konečného produktu a tím pádem není cementace vhodná při zneškodňování odpadů, které budou uloženy na skládku. Hlavní využití takto zpracovaných odpadů se spojuje zejména se stavebnictvím. [26,28]

3.1.3 Vitrifikace

Vitrifikace, neboli zeskelnatění tavením při vysokých teplotách je využíváno převážně při zpracování toxických odpadů pocházejících ze spaloven nebezpečného odpadu popřípadě i toxických prachů z filtrů aplikovaných v rozličných technologiích. Sklotvorné komponenty se většinou nacházejí již v odpadu samotném, ale i přesto se přidávají skelné střepy (například nevratný obalový materiál) čímž vznikne primární matrice. Vzniklé sklo je odolné proti vlivům vody a tudíž lze vitrifikací zpracovat i odpady s velkým množstvím škodli-

vých látek. Konečný produkt vitrifikace má zmenšený objem, téměř veškeré sloučeniny jsou převedeny na oxidy. Finální inertní sklo je velice často využíváno ve stavebním průmyslu jako střešní krytina, obklady, dlaždice atd. Při vitrifikaci popílku probíhající kolem 1200 °C lze získat po kondenzaci par koncentrát obsahující měď, zinek, kadmium, stříbro a olovo. Koncentrát je pak dále zpracováván a využíván v hutnickém průmyslu. Produkt vzniklý vitrifikací je také možné mísit se šterkem do klasicky používaných bitumenových a cementových směsí. [26]

3.2 Pojiva

Mezi základní druhy pojiv, které se nejčastěji používají při stabilizaci nebezpečných odpadů, patří cement a vápno. [29]

Cementotvorné látky jsou známy také pod označením hydraulická pojiva. Tyto pojiva, po smísení s vodou tuhnou nejenom na vzduchu, ale i pod vodou. Hydraulické tvrdnutí cementu je zapříčiněno hydratací vápenatých silikátů a aluminátů. Podle druhu vstupní suroviny při výrobě rozdělujeme cement na portlandský a na puzzolánový, někdy též označovaný jako římský. Cement portlandský se vyrábí z jílu a vápence. Cement puzzolánový se vyrábí z vápence a popela, dříve se využíval popel sopečný, nicméně dnes se jedná převážně o popel struskový. Technologie zahrnující puzzolanický cement jsou žádoucí převážně z důvodu využití popílku jakožto odpadního produktu. Tento fakt se může odrazit v nižších nákladech v důsledku úspory poměrně drahého cementového pojiva. Jakmile se smísí voda s cementem, nehydratované částičky cementu jsou dispergovány ve vodě. Jakmile pronikne voda do cementových částic, začnou se vytvářet krystaly hydratovaných vápenatých hlinitokřemičitanů a pozvolna vzniká stabilní matrice. Pevnost cementu je přímo úměrná počtu krystalů a následně vytvořené krystalové síti. Složky odpadů jsou při stabilizaci fixovány touto krystalickou maticí. Volnou vodu je nezbytné přidávat, není-li přítomna v odpadu samotném. Právě poměr volné vody k množství cementu je rozhodujícím faktorem, který ovlivňuje pevnost a také porozitu finálního stabilizátu. Nicméně kvalita stabilizátu a množství volné vody je ovlivněno i typem odpadu, jeho formou (prášek) a také obsahem aditivních látek. [29,30]

Dalším materiálem, který je velice často používán k solidifikaci problémových odpadů je vápno. Vápenné materiály tvrdnou pouze na vzduchu, a tudíž bývají také často označovány jako nehydraulická neboli vzdušná pojiva. Jedná se také o nejdéle používané pojivo vůbec. Vápno je z technického pohledu označení pro oxid vápenatý (CaO) s různým poměrem

oxidu hořečnatého (MgO). Tuhnutí je zapříčiněno oxidem uhličitým vyskytující se v atmosféře. K nejvíce používaným materiálům patří vápenný hydrát a bílé vápno. Vápno (CaO) po přidavku vody přechází na hydroxid vápenatý (Ca(OH)₂). Hydroxid vápenatý reaguje s oxidem uhličitým a vzniká pevný uhličitan vápenatý (CaCO₃). Přidáním křemičitých, sklotvorných komponent nastává propojení s fází uhličitanu v pevný celek. Vápno se s výhodou využívá ke stabilizaci odpadu s obsahem kyselých složek vzhledem k alkalické reakci vápenných materiálů. [29,30,31]

3.3 Aditiva

Aditivum znázorňuje pro daný odpad chemické činidlo, jenž reaguje s polutanty, které jsou v odpadu nebo je váže do matrice daného stabilizátu. Z pohledu životního prostředí tak vzniká ničím neškodný produkt. Hlavní funkcí aditiv přidávaných k pojivům je minimalizace vyluhovatelnosti kontaminantů, lepší mechanické vlastnosti solidifikátu, jednodušší míchatelnost nebo kvalitnější navázání organických látek do stabilizátu. Ve většině případů stačí jen malý přídavek aditiva, jenž je stechiometricky několikanásobně vyšší nežli množství kontaminantů v reálných vzorcích. V převážné většině reálných vzorků je množství toxických kontaminantů poměrně nízké. [28,29]

Mezi přírodní aditiva patří různé typy jílu, bentonit či zeolity. Tyto aditiva mají schopnost fixovat do svých struktur rozličné částice, které případně mohou být i nebezpečnými složkami odpadních produktů. Jako aditiva se dále využívají průmyslové odpadní produkty, ekonomicky příznivé je využití odpadního síranu vápenatého (energósádrovec), který vzniká jako odpad při mokré vápencové vypírce kouřových plynů. Ekonomicky výhodné je také využití popílku vznikajícího při spalování uhlí a pevných odpadů, který je zachycován v odlučovači tuhých látek. [29]

3.4 S/S červeného kalu

Asijská autoři Yildiz, Akyildiz a Kose zkoumali S/S techniky pro systém červený kal/cement, které zahrnují výrobu stavebních výrobků při minimalizaci kontaminace a zároveň recyklace červeného kalu. Kal byl použit jako náhrada portlandského cementu v následujících poměrech: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 a 50 %. Závěrem byla stanovena použitelnost červeného kalu jako konstrukčního materiálu a environmentální aspekty takového výrobku. [32]

Dále například turečtí autoři Hizal, Tutem, Guclu, Hugul využívaly systému červený kal/cement, kdy byl červený kal použit jako sorbent těžkých kovů (Cu, Pb, Cd) z odpadní vody. Výsledným produktem byly dobře chemicky a fyzikálně odolné betonové bloky s dlouhou životností. [33]

Stejnou problematikou se zabývali i Kilinckale, Ayhan a Apak, kteří takéž použili červený kal k sorpci těžkých kovů z odpadní vody a následně v systému kal/cement vytvořili pevné, chemicky odolné betonové bloky neškodné pro životní prostředí. [34]

Asijská autoři Jian, Yuxin, Jianhong, Yuzhen a Guoping se věnovali tvorbě geopolymérů ze dvou odpadních produktů. Jednalo se o červený kal a popel ze spalování rýžových slupek. Vznikla velká škála geopolymérů v závislosti na použitých poměrech výchozích surovin či na době vytvrzování. Síla v tlaku geopolymérů dosahovala 20 MPa což naznačuje, že vzniklý geopolymér by mohl být vhodným stavebním materiálem. [35]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V experimentální části práce jsme měli k dispozici červený kal, který byl připraven uměle dle složení uvedeného v literatuře (viz. kapitola 4.3.1.) a hnědý kal pocházející z ZSNP, a.s., Žiar nad Hronom. V současnosti už více než 10 let ZSNP oxid hlinitý nevyrábí, ale pro účely elektrolytické výroby hliníku jej nakupuje od zahraničních dodavatelů. Z toho důvodu již další odpadní kal v uvedeném podniku nevzniká, nicméně na odkališti je zde uloženo okolo 10 milionů tun odpadních kalů z výroby oxidu hlinitého, převážně pak kalu hnědého. Odkaliště je uzavřeno a izolováno, aby se minimalizovaly případné vlivy uložených odpadních kalů na okolí. [36]

4.1 Seznam použitých materiálů a chemikálií

- Amoniak (26 % vodný roztok p.a.)
- Bauxit zrnitost 0-1 mm, dodavatel: Luděk Novák, s. r. o.
- Draselné vodní sklo s obsahem 27,1 % SiO_2 a 14,7 % K_2O , KOMA s.r.o. Ústí nad Labem
- Hydrogenuhlíčitán draselný (KHCO_3 p.a.)
- Hydroxid sodný (NaOH p.a. min 98 %)
- Indikátor fenolftalein
- Indikátor methylová oranž
- Křemičitý písek, zrnitosti 0,4-0,8 mm
- Kyselina chlorovodíková (HCl 35 % p.a.)
- Kyselina dusičná (HNO_3 65 % p.a.)
- Kyselina sírová (H_2SO_4 96 % p.a.)
- Kyselina šťavelová ($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.)
- Oxid křemičitý (SiO_2 p.a.)
- Oxid titaničitý (TiO_2 čistý)
- Oxid vápenatý (CaO čistý)
- Oxid zinečnatý (ZnO čistý)
- Portlantský cement CEM II/B-S 32,5 R (CEMMAC a.s., Horné Srnie, Slovensko)
- Síran železitý ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 40% vodný roztok, KEMIFLOC, a.s., Přerov)
- Síran železnatý heptahydrát - ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ technický, Precheza a.s., Přerov)

4.2 Seznam použitých přístrojů

- Analytické váhy SCALTEC, Německo
- Centrifuga ROTANA 460R, Hettich Zentrifugen
- Elektrické vrtulové míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo
- Elektromagnetické míchadlo MM2, laboratorní přístroje Praha, Česká republika
- Hydraulický lis H-62 TRYSTOM spol. s.r.o., Olomouc, Česká republika
- Konduktometr Inolab 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH., Weilheim, Německo
- Kulový vibrační mlýn Retsch MM 301, Retsch GmbH+CO.KG; Haan, Německo
- Laboratorní sušárna MEMMERT GmbH+CO.KG, model 100, Schwabach, Německo
- Muflová pec M505-1.1., Martínek laboratorní pece, Kladno, Česká republika
- pH metr Inolab pH 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH., Weilheim, Německo
- Plamenový AAS GBS 933-AA GBC, Scientific equipment PTY LTD, Braeside, Austrálie
- Předvážky KERN 440-47, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Německo
- Rentgenový fluorescenční spektrometr Elva X, Elvatech Ltd., Kyjev, Ukrajina
- Robot kuchyňský 5K9M150 Artisan, KitchenAid, Saint Joseph, Michigan, USA
- Třepačka RS 10 Basic, IKA-Werke, GmbH and Co. KG, Staufen im Breisgau, Německo
- Vaříč VE, Praha, Česká republika
- Vibrační stůl V – 95, Trystom, Olomouc, Česká republika

4.3 Použité metody

4.3.1 Příprava syntetického červeného kalu

Červený kal byl připraven dle složení uvedeného v literatuře [14]. V Tab. 2 je uvedeno zastoupení jednotlivých složek aplikovaných na přípravu modelového červeného kalu. Nejdříve byl vysrážen vodný roztok $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ připraveným cca 5M NaOH pro získání základní komponenty Fe_2O_3 . Směs byla odstředěna na centrifuze a k odstředěnému Fe_2O_3 byl dále přidán SiO_2 , CaO, TiO_2 , ZnO, Na_2O ve formě NaOH a Al_2O_3 ve formě bauxitu. Výsledná směs byla naředěna destilovanou vodou z důvodu lepší manipulovatelnosti.

Tab. 2: Složení modelového červeného kalu

Složka	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	ZnO	NaOH	Bauxit
Hmotnost [g]	257	68,5	34,24	34,24	0,5	23	137

4.3.2 Stanovení sušiny

Přesné množství vzorku navážené na analytických vahách bylo sušeno na Petriho miskách do konstantní hmotnosti v sušárně při 105 °C. Použité Petriho misky byly předem vysušeny a zváženy. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

Pro výpočet sušiny byl použit vzorec:

$$S = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Kde:

m_1 - hmotnost vysušené Petriho misky [g]

m_2 - hmotnost Petriho misky s navázkou kalu [g]

m_3 - hmotnost Petriho misky se vzorkem po sušení [g]

S - sušina [%]

4.3.3 Stanovení ztráty žíháním

U vzorků bylo provedeno stanovení ztráty žíháním při teplotě 1000 °C. Stanovení proběhlo v předem vyžíhaných a zvážených porcelánových kelímcích, do kterých bylo přidáno množství vysušeného kalu zváženého na analytických vahách. Žíhání probíhalo přes noc cca 13 hodin dle nastaveného programu (450 °C / 60 minut - 900 °C / 120 minut - 1000 °C / 600 minut). Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

Pro výpočet ztráty žíháním byl použit vzorec:

$$Z\check{Z}_{1000} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Kde:

m_1 - hmotnost porcelánového kelímku [g]

m_2 - hmotnost porcelánového kelímku s navážkou vysušeného kalu [g]

m_3 - hmotnost porcelánového kelímku se zbytkem po žíhání [g]

$Z\check{Z}_{1000}$ - ztráta žíháním při teplotě 1000°C [%]

4.3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Pomocí XRF analýzy bylo zjišťováno kvalitativní složení vzorků. Vzorek byl nasypán do vzorkovnice a následně byl umístěn do spektrofotometru. Měření probíhalo na rentgenovém fluorescenčním spektroskopu Elva X. Doba potřebná k vytvoření spektra lehkých prvků byla 100 s a napětí rentgenky bylo 10 kV. Doba potřebná pro získání spektra těžkých prvků byla stejná jako u prvků lehkých tedy 100 s, napětí rentgenky bylo 45 kV. Budící proud byl automaticky optimalizován přístrojem tak, aby odezva detektoru byla v intervalu 2000 - 2200 pulsů za sekundu.

4.3.5 Mineralizace odpadu

Mineralizace byla prováděna s cílem následného stanovení koncentrace vybraných prvků pomocí AAS. Mineralizace byla prováděna ve varné baňce, do které bylo přidáno přesné množství vzorku zváženého na analytických vahách. Ke vzorku byla přidána 65 % kyselina dusičná, destilovaná voda a varné kuličky. Směs se nechala zahřívat na vařiči až do úplného rozpuštění. Směs byla po ochlazení kvantitativně převedena do odměrné baňky a doplněna destilovanou vodou po rysku.

Pro výpočet koncentrace daného prvku byl použit vzorec:

$$C_x = \frac{C_{\min} \cdot V_{\min}}{m_{vz}}$$

Kde:

C_x - koncentrace daného prvku v 1 gramu vzorku [mg/g]

C_{\min} - koncentrace daného prvku v mineralizátu [mg/l]

V_{\min} - objem mineralizátu [ml]

m_{vz} - hmotnost vzorku navážená k mineralizaci [g]

4.3.6 Standardizace odměrného roztoku HCl

Kyselina chlorovodíková byla během experimentální části práce připravována několikrát v různých koncentracích. V případě, že byla HCl používána jako odměrný roztok, bylo třeba znát její přesnou koncentraci. Standardizace byla prováděna na hydrogenuhličitan draselný. Přesné množství KHCO_3 navážené na analytických vahách bylo rozpuštěno v potřebném množství destilované vody a kvantitativně převedeno do odměrné baňky. Následně byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou až po rysku a objem byl důkladně promíchán. Z baňky bylo odpipetováno množství KHCO_3 , které bylo ztitrováno HCl na indikátor methylovou oranž.

Pro výpočet přesné koncentrace KHCO_3 byl použit vzorec:

$$C_{\text{KHCO}_3} = \frac{m_{\text{KHCO}_3}}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V_{\text{KHCO}_3}}$$

Kde:

m_{KHCO_3} - přesná navážka KHCO_3 [g]

C_{KHCO_3} - koncentrace KHCO_3 [mol.l^{-1}]

M_{KHCO_3} - molární hmotnost KHCO_3 [g.mol^{-1}]

V_{KHCO_3} - objem vzorku [l]

Pro výpočet přesné koncentrace HCl byl použit vzorec:

$$c_{HCl} = \frac{c_{KHCO_3} \cdot V_{KHCO_3}}{V_{HCl}}$$

Kde:

c_{HCl} - koncentrace HCl [mol.l⁻¹]

V_{HCl} - spotřeba roztoku HCl při titraci [l]

c_{KHCO_3} - koncentrace KHCO₃ [mol.l⁻¹]

V_{KHCO_3} - objem odměrného roztoku [l]

4.3.7 Standardizace odměrného roztoku NaOH

Hydroxid sodný byl použit ke stanovení obsahu volné kyseliny sírové v technické zelené skalici. Bylo tedy třeba znát jeho přesnou koncentraci. Přesné množství kyseliny šťavelové navážené na analytických vahách bylo rozpuštěno v potřebném množství destilované vody a kvantitativně převedeno do odměrné baňky. Následně byla odměrná baňka doplněna destilovanou vodou až po rysku a objem byl důkladně promíchán. Z baňky bylo odpipetováno množství (COOH)₂, které bylo ztitrováno NaOH na indikátor fenolftalein.

Pro výpočet přesné koncentrace (COOH)₂ byl použit vzorec:

$$c_{(COOH)_2} = \frac{m_{(COOH)_2}}{M_{(COOH)_2} \cdot V_{(COOH)_2}}$$

Kde:

$m_{(COOH)_2}$ - přesná navážka (COOH)₂ [g]

$c_{(COOH)_2}$ - koncentrace (COOH)₂ [mol.l⁻¹]

$M_{(COOH)_2}$ - molární hmotnost (COOH)₂ * 2H₂O [g.mol⁻¹]

$V_{(COOH)_2}$ - objem roztoku [l]

Pro výpočet přesné koncentrace NaOH byl použit vzorec:

$$c_{NaOH} = \frac{c_{(COOH)_2} \cdot V_{(COOH)_2}}{V_{NaOH}}$$

Kde:

C_{NaOH} - koncentrace NaOH [mol.l⁻¹]

V_{NaOH} - spotřeba roztoku NaOH při titraci [l]

$C_{(\text{COOH})_2}$ - koncentrace (COOH)₂ [mol.l⁻¹]

$V_{(\text{COOH})_2}$ - objem odměrného roztoku [l]

4.3.8 Stanovení alkality

Při stanovení alkality bylo předem zvážené množství kalu (cca 1 g) přidáno k 100 ml destilované vody, ke směsi bylo přidáno elektromagnetické míchadlo a vzorek se nechal promíchat po dobu 30 minut. Následně bylo ke vzorku přidáno pár kapek fenolftaleinu a byla provedena titrace pomocí předem připraveného roztoku HCl o koncentraci cca 0,5 mol/l standardizovaného na KHCO₃.

Pro výpočet celkové alkality byl pak následně použit vzorec:

$$C_A = \frac{V_{\text{HCl}} * C_{\text{HCl}} * 1000}{m_{\text{kal}}}$$

Kde:

C_A - celková alkalita [mmol/g]

V_{HCl} - spotřebovaný objem HCl k titraci [ml]

C_{HCl} - koncentrace HCl [mol/l]

m_{kal} - hmotnost kalu použitého ke stanovení [g]

4.3.9 Konduktometrická titrace

Konduktometrická titrace byla aplikována pro zjištění celkové acidity zelené skalice, která byla použita pro neutralizaci kalů. Tato informace byla potřebná pro předběžné srovnání alkality kalů a pro případné navržení a experimentální ověření množství přísady technické zelené skalice potřebné k neutralizaci. Předem zvážené množství technické zelené skalice (cca 1 g) bylo rozpuštěno v kádince s 500 ml destilované vody. Následně byla provedena konduktometrická titrace pomocí předem připraveného NaOH o koncentraci cca 1 mol/l standardizovaného na (COOH)₂. NaOH byl přidáván postupně po 0,2 ml a při každém pří-

pravku byla odečtena hodnota konduktivity. Následně byl sestaven graf, ze kterého byl odečten bod ekvivalence.

4.3.10 Zjištění množství zelené skalice potřebné pro neutralizaci kalu

Neutralizace kalu je vhodná pro jeho bezpečné skladování a uložení. K neutralizaci byl použit odpadní produkt z výroby titanové běloby $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, který obsahuje volnou H_2SO_4 . Předem zvážené množství kalu (1-10 g) se rozmíchalo v destilované vodě. Za stálého míchání byla přidávána zelená skalice (cca 0,2 g) a odečítána hodnota pH až do dosažení neutrální hodnoty.

4.3.11 Stabilizace/solidifikace kalů

4.3.11.1 S/S pomocí cementu

V případě S/S pomocí cementu byl smísen kal s cementem v různých poměrech. Odvážené množství cementu a kalu bylo promícháno, dokud nedošlo k propojení komponent a vytvoření homogenní směsi. V případě hnědého kalu bylo nezbytné přidat i destilovanou vodu. Následně byla směs převedena do plastových formiček tvaru válce o průměru 30 mm a výšce 50 mm. Naplněné formičky byly umístěny na vibrační stolek po dobu 5 min za účelem odstranění vzduchových bublin. Naplněné formy byly poté vzduchotěsně uzavřeny a ponechány 7 a 28 dní tuhnout. Ztuhnutá tělesa byla podrobena vyluhovacímu testu. Tabulky 3 a 4 udávají zastoupení dílčích komponent při S/S kalů pomocí cementu.

Tab. 3: Složení směsí pro S/S hnědého kalu cementem

Označení	m hnědého kalu [g]	m cementu [g]	V vody [g]
HK1	95	5	10
HK2	90	10	12
HK3	80	20	16
HK4	70	30	18

Tab. 4: Složení směsí pro S/S červeného kalu cementem

Označení	m červeného kalu [g]	m cementu [g]
ČK1	95	5
ČK2	90	10
ČK3	80	20
ČK4	70	30

4.3.11.2 S/S pomocí geopolymery

V případě S/S kalů pomocí geopolymery bylo smíšeno různé množství kalu s vodním sklem a NaOH. Nejdříve bylo dané množství NaOH rozpuštěno v příslušném množství vodního skla. Ke směsi bylo pak přidáno odpovídající množství kalu a vše bylo promícháváno dokud nedošlo k vytvoření kompaktní směsi. Směs byla aplikována do plastových forem tvaru válce o průměru 30 mm a výšce 50 mm a umístěna na 5 minut na vibrační stolek pro odstranění vzduchových bublin. Následně byla směs uzavřena a po 7 dnech tuhnutí byla ponechána tuhnout ještě 21 dní bez uzavření z důvodu odstranění přebytečné vody. Vzniklá tělesa byla podrobena vyluhovacímu testu. V tabulkách 5 a 6 je uvedeno zastoupení dílčích komponent při S/S kalů pomocí geopolymery.

Tab. 5: Složení směsí pro S/S hnědého kalu geopolymery

Označení	m hnědého kalu [g]	m vodního skla [g]	m NaOH [g]
GH1	50	22	0
GH2	50	22	1
GH3	50	22	2
GH4	50	22	3
GH5	50	22	4
GH6	50	11	0
GH7	50	11	0,5
GH8	50	11	1
GH9	50	11	1,5
GH10	50	11	2

Tab. 6: Složení směsí pro S/S červeného kalu geopolymérem

Označení	m červeného kalu [g]	m vodního skla [g]	m NaOH [g]
ČH1	50	15	0
ČH2	50	15	0,25
ČH3	50	15	0,5
ČH4	50	15	0,75
ČH5	50	15	1

4.3.12 Test pevnosti v tlaku u solidifikátů

Test pevnosti v tlaku byl proveden u těles červeného kalu stabilizovaných/solidifikovaných pomocí geopolyméru o složení uvedeném v tabulce 5. Dále o složení uvedeném v tabulce 7, kde bylo navíc přidáno ke kalu a cementu množství písku odpovídající trojnásobnému množství cementu, což vychází ze stavebnické praxe přípravy betonu, kde se mísí 1 díl cementu s 3 díly písku.

Tab. 7: Složení těles kalu stabilizovaných/solidifikovaných cementem pro zkoušku pevnosti v tlaku

Označení	m červeného kalu [g]	m cementu [g]	m písku [g]
ČK5	95	5	15
ČK6	90	10	30
ČK7	80	20	60
ČK8	70	30	90

Tělesa byla po 28 dnech tuhnutí umístěna do hydraulického lisu, kde byla odečtena síla potřebná pro rozdrčení tělesa.

Pro výpočet pevnosti v tlaku byl použit vzorec:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Kde:

σ - pevnost v tlaku [MPa]

F- síla [N]

S- plocha kolmého průřezu tělesa [mm²]

Pro výpočet kolmého průřezu tělesa byl použit vzorec:

$$S = \frac{\pi d^2}{4}$$

Kde:

d- průměr kolmého průřezu tělesa [mm]

S- plocha kolmého průřezu tělesa [mm²]

4.3.13 Vyluhovací test

Vyluhovací test vycházel z vyhlášky 294/2005 Sb. Těleso o určité hmotnosti bylo smíšeno s desetinásobkem vody a bylo ponecháno na třepačce při 120 vibrací/min po dobu 24 hod. Následně byla provedena filtrace výluhu přes filtr ze skleněných mikrovláken na teflonovém filtračním zařízení. Ve výluhu byly stanoveny příslušné ukazatele.

4.3.14 Materiálové využití

4.3.14.1 Magnetická separace

Magnetická separace byla prováděna s cílem oddělení nemagnetických složek kalu od magnetických. Separace probíhala pomocí silného neodymového magnetu tvaru hranolu o hmotnosti 60,4 g, délce 40 mm, výšce 10 mm a šířce 20 mm. Magnet byl umístěn do ochranného latexového materiálu a následně byl aplikován do předem zváženého množství kalu. Magnetické části kalu nachycené na magnet byly následně odseparovány mechanicky do Petriho misky a zváženy.

4.3.14.2 Rozpouštění v kyselině a srážení amoniakem

Předem zvážené množství kalu (cca 1 g) bylo umístěno do zkumavky, do které bylo přidáno dané množství koncentrované kyseliny HCl nebo H₂SO₄. Rozpouštění probíhalo jak za studena, tak za tepla, kdy byla zkumavka umístěna do vodní lázně a zahřívána. Po rozpouštění byl vzorek přefiltrován. K přefiltrovanému vzorku, z kterého byly filtrace odstraněny nerozpouštěné látky, byl přidán nadbytek koncentrovaného vodného roztoku amoniaku a vznikla sraženina Fe(OH)₃. Sraženina byla separována filtrace přes předem zvážený porézní žihací kelímek a žihána při 1000 °C. Žihání probíhalo přes noc cca 13 hodin dle nastaveného programu (450 °C / 60 minut - 900 °C / 120 minut - 1000 °C / 600 minut). Výsledný produkt byl nechán vychladnout v exsikátoru a zvážen.

4.3.14.3 Zahřívání s biomasou jakožto redukčním činidlem

Jako redukční činidlo byla použita biomasa, v našem případě sláma nebo dřevěné piliny. Dané množství předem zváženého kalu (cca 0,5-1 g) bylo aplikováno do porcelánového kelímku společně s různými poměry biomasy. Kelímky byly uzavřeny víčky a umístěny do pece s programem nastaveným na teplotu 350 °C s cílem převedení sloučenin Fe na magnetit. Žihání probíhalo cca 4 hodiny dle nastaveného programu (200 °C / 60 minut - 300 °C / 60 minut - 350 °C / 120 minut). Po ukončení zahřívání a ochlazení kelímků byl kal separován magneticky a jednotlivé frakce byly zváženy.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Charakterizace syntetického červeného kalu

5.1.1 Stanovení sušiny

Dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.2. byla u syntetického červeného kalu stanovena sušina (viz. Tab. 8). Sušina červeného kalu byla 29,5 %, obsah vody v kalu byl tedy 70,5 %.

Tab. 8: Stanovení sušiny červeného kalu

Číslo měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	S [%]
1	18,1724	19,2314	18,4821	29,2
2	13,4425	14,5003	13,7554	29,6
3	14,9654	15,9522	15,2582	29,7
Průměr				29,5

5.1.2 Celková alkalita

Celková alkalita červeného kalu byla stanovena dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.8 s použitím HCl o koncentraci 0,5043 mol/l. Celková alkalita červeného kalu je 458,18 mmol/g (viz. Tab. 9).

Tab. 9: Stanovení celkové alkality červeného kalu

Číslo měření	m červeného kalu [g]	V_{HCl} [ml]	C_A [mmol/g]
1	1,0241	0,9	443
2	1,0724	1	470
3	1,0937	1	461
Průměr			458

5.2 Charakterizace hnědého kalu

5.2.1 Stanovení sušiny

Dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.2. byla u hnědého kalu stanovena sušina (viz. Tab. 10). Sušina hnědého kalu byla 68,4 %, obsah vody v kalu byl tedy 31,6 %.

Tab. 10: Stanovení sušiny hnědého kalu

Číslo měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	S [%]
1	8,7954	9,8078	9,4852	68,1
2	15,1542	16,1666	15,8472	68,5
3	14,2365	15,2435	14,9278	68,6
Průměr				68,4

5.2.2 Ztráta žiháním

Dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.3 byla dále u hnědého kalu stanovena ztráta žiháním vysušeného kalu (viz. Tab. 11). Ztráta žiháním byla u hnědého kalu 13,3 %.

Tab. 11: Stanovení ztráty žiháním hnědého kalu

Číslo měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	ZŽ [%]
1	38,5478	39,5921	39,4524	13,4
2	40,2541	41,2924	41,1524	13,5
3	40,3634	41,2874	41,1671	13,0
Průměr				13,3

5.2.3 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie, bylo zjištěno kvalitativní složení vzorků, dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.4. Hnědý kal obsahuje Ca, Fe, Ti, Mn, As, Pb, Zr, Al, Sr, S, Si (viz. Příloha PI-PIV). Ag v kalu pravděpodobně obsažené není, protože použitý spektrometr je vybaven rentgenkou se stříbrnou anodou, píky Ag v přiložených XRF spektrech mohly být způsobeny odrazem primárního budícího záření z rentgenky.

5.2.4 Celková alkalita

Celková alkalita hnědého kalu byla stanovena dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.8 s použitím HCl o koncentraci 0,5043 mol/l. Celková alkalita hnědého kalu je 47 mmol/g (viz. Tab. 12).

Tab. 12: Stanovení celkové alkality hnědého kalu

Číslo měření	$m_{\text{hnědého kalu}}$ [g]	V_{HCl} [ml]	C_A [mmol/g]
1	1,0241	0,1	49
2	1,0724	0,1	47
3	1,0937	0,1	46
Průměr			47

5.2.5 Mineralizace

Na základě výsledků z XRF analýzy byla provedena mineralizace a stanovení koncentrace vybraných prvků pomocí AAS dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.5. Byly stanoveny následující prvky: Fe, Zn, Pb a As. Tyto prvky byly vybrány proto, jelikož jsou uvedeny i jako ukazatelé nejvýše přípustných hodnot pro třídy vyluhovatelnosti odpadu kromě železa. Fe bylo stanovováno pro zjištění jeho přesné koncentrace v 1 g kalu při jeho případném zakoncentrování.

Tab. 13: Obsah prvku v mineralizátu a v 1 g hnědého kalu

Sledovaný prvek	C_{min} [mg/l]	C_x [mg/g]
Fe	2529	102,8
Pb	2,335	0,06
Zn	4,75	0,146
As	0,9476	0,02

Vysvětlení zkratk:

C_{min} - koncentrace prvku v mineralizátu

C_x - zastoupení prvku v 1 g hnědého kalu

5.3 S/S kalů pomocí cementu a výsledky vyluhovacího testu

V případě červeného kalu probíhala S/S pomocí cementu uvedená v kapitole 4.3.11 bez obtíží. Směsi měly díky velkému obsahu vody v červeném kalu jednoduchou manipulovatelnost a dobrou konzistenci. Daly se lehce přelít do válcových forem a výsledná tělesa tmavě červené barvy měla hladký celistvý povrch bez přítomnosti vzduchových bublin. Po 7 a 28 dnech tuhnutí byla tělesa podrobena vyluhovacímu testu a byla stanovena koncentrace Zn na AAS dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.5. Zinek byl sledován ve výluhu, jelikož byl jako jediný modelový prvek do syntetického červeného kalu přidán úmyslně. Stanovená koncentrace Zn ve výluhu jak po 7, tak i po 28 dnech byla hluboko pod limitní hodnotou IIa třídy vyluhovatelnosti odpadu i přesto, že pokud by došlo k vyluhování veškerého Zn ze surového kalu, byla by limitní hodnota koncentrace Zn IIa třídy vyluhovatelnosti odpadu řádově překročena (viz. Tab. 14). Byla měřena i hodnota pH vodného výluhu solidifikátů, která se pohybovala v rozmezí hodnot 12,38-12,68. Hodnota pH taktéž splňovala limitní hodnotu pro třídu vyluhovatelnosti IIa. [37]

Tab. 14: Výluhy z těles červeného kalu solidifikovaného cementem

Označení	$C_{Zn,teoretická}$ [mg/l]	$C_{Zn,7}$ [mg/l]	$C_{Zn,28}$ [mg/l]	pH
ČK1	381	0,048	0,011	12,51
ČK2	361	0,025	0,014	12,68
ČK3	321	0,016	0,018	12,47
ČK4	281	0,017	< 0,01	12,38
LH		20		≥ 6

Vysvětlení zkratk:

$C_{Zn,teoretická}$ - Teoretická koncentrace zinku

$C_{Zn,7}$ - Koncentrace zinku stanovená ve vodném výluhu solidifikátů po 7 dnech tuhnutí

$C_{Zn,28}$ - Koncentrace zinku stanovená ve vodném výluhu solidifikátů po 28 dnech tuhnutí

LH - Limitní hodnota třídy IIa dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. pro daný ukazatel

V případě hnědého kalu bylo při S/S cementem nutné přidat do směsi vodu (viz. kapitola 4.3.11) vzhledem k vysokému obsahu sušiny v hnědém kalu (viz Tab. 10). Výsledná tělesa byla kompaktní, tmavě hnědá a bez přítomnosti vzduchových bublin na povrchu. Po 7 a 28 dnech byla podrobena vyluhovacímu testu dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.13. Stanovovanými ukazateli ve výluhu byla koncentrace Pb, koncentrace Zn a RL_{105} . I v tomto případě byly sledované ukazatele pod limitní hodnotou pro třídu vyluhovatelnosti odpadu IIa. Při měření koncentrace Zn ve vodném výluhu těles solidifikovaných 28 dní byla koncentrace Zn u směsi HK2 vyšší, než u zbývajících směsí, tato skutečnost je přisuzována kontaminaci filtračního zařízení, nicméně i tak byla s dostatečnou rezervou splněna limitní hodnota třídy vyluhovatelnosti odpadu IIa (viz. Tab. 15). [37]

Tab. 15: Výluhy z těles hnědého kalu solidifikovaného cementem

Označení	$C_{Zn,7}$ [mg/l]	$C_{Zn,28}$ [mg/l]	RL_7 [mg/l]	RL_{28} [mg/l]	C_{Pb} [mg/l]
HK1	0,013	< 0,01	3640	3240	< 0,1
HK2	0,018	0,195	4480	4560	< 0,1
HK3	0,011	< 0,01	3780	3600	< 0,1
HK4	0,013	< 0,01	1820	1900	< 0,1
LH	20		8000		5

Vysvětlení zkratk:

$C_{Zn,7}$ - Koncentrace zinku stanovená ve vodném výluhu solidifikátů po 7 dnech tuhnutí

$C_{Zn,28}$ - Koncentrace zinku stanovená ve vodném výluhu solidifikátů po 28 dnech tuhnutí

RL_7 - Množství rozpuštěných látek stanovených ve vodném výluhu solidifikátů po 7 dnech tuhnutí

RL_{28} - Množství rozpuštěných látek stanovených ve vodném výluhu solidifikátů po 28 dnech tuhnutí

LH - Limitní hodnota třídy IIa dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. pro daný ukazatel

5.4 S/S kalů pomocí geopolymery a výsledky vyluhovacího testu

Při S/S kalů pomocí geopolymery dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.11 nedošlo ke ztuhnutí směsi obsahující červený kal. Po 7 dnech tuhnutí solidifikovaného kalu v uzavřených formách byly formy otevřeny, aby se umožnilo odpařování přebytečné vody. V průběhu 28 dnů tuhnutí došlo k rozdělení směsi, kdy spodní polovina byla mazlavá a polotuhá, tmavě červeného zbarvení. Horní polovina směsi byla vodovitá, tmavě červená. Nedošlo tedy ke ztuhnutí ani u jedné z připravených směsí (viz Tab. 6) a tudíž nebyly prováděny ani vyluhovací testy. Tato skutečnost je připisována velkému obsahu vody v syntetickém červeném kalu.

V případě hnědého kalu došlo k vytvoření pevných těles po 28 dnech tuhnutí. Tělesa byla tmavě hnědá, v horní čtvrtině výšky zúžená, vyschlá a popraskaná. Zbývající tři čtvrtiny tělesa byly hladké a kompaktní. V případě směsí GH5, GH9 a GH10 došlo k vytvoření neporušených, lesklých, kompaktních těles taktéž tmavě hnědého zbarvení. Při provedení vyluhovacího testu dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.13 byly sledovanými ukazateli koncentrace Pb, koncentrace Zn, RL₁₀₅ a pH. Ve všech případech bylo dosaženo podlimitních hodnot předepsaných pro třídu vyluhovatelnosti IIa (viz Tab. 16). [40]

Tab. 16: Výluhy z těles hnědého kalu solidifikovaného geopolymery po 28 dnech tuhnutí

Označení	C _{Pb} [mg/l]	C _{Zn} [mg/l]	RL [mg/l]	pH
GH1	< 0,1	< 0,01	4040	12,52
GH2	< 0,1	< 0,01	6140	12,49
GH3	< 0,1	< 0,01	5940	12,17
GH4	< 0,1	< 0,01	4440	12,56
GH5	< 0,1	0,012	6480	12,29
GH6	< 0,1	0,036	1180	12,87
GH7	< 0,1	0,013	3420	12,57
GH8	< 0,1	0,014	1140	12,32
GH9	< 0,1	< 0,01	3880	12,35
GH10	< 0,1	0,011	1920	12,36
LH	5	20	8000	≥ 6

Vysvětlení zkratk:

LH - Limitní hodnota třídy IIa dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. pro daný ukazatel

5.5 Testy pevnosti v tlaku

5.5.1 Testy pevnosti v tlaku u těles kalů solidifikovaných geopolymery

V případě těles kalů solidifikovaných geopolymery byla měřena pevnost v tlaku jednotlivých těles dle postupu uvedeného v kap. 4.3.12. Naměřená pevnost v tlaku se pohybovala v rozmezí 0 - 6,6 MPa. Po 7 dnech tuhnutí byla směs ve formách stále tekutá, takže zbývajících 21 dní směs tuhla bez uzavření. Výsledná tělesa byla po vyndání z formy v první čtvrtině výšky oschlá, zúžená a na povrchu popraskaná. V případě směsí GH5, GH9 a GH10 došlo k vytvoření neporušených, lesklých, kompaktních těles. Všechna tělesa měla tmavohnědou barvu. Pevnost v tlaku u těles hnědého kalu solidifikovaných geopolymery byla celkově nízká. Pouze u směsi GH5 byla naměřena pro praxi využitelná pevnost v tlaku 6,6 MPa, což odpovídá 6 pevnostní třídě cihel. [38]

Tab. 17: Výsledky měření pevnosti v tlaku u těles z hnědého kalu po 28 dnech tuhnutí

Označení	Číslo měření	d [mm]	S [mm ²]	F [kN]	σ [MPa]	$\bar{\sigma}$ [MPa]
GH1	1	24,72	479,70	0	0,00	0,0
	2	24,98	489,84	0	0,00	
GH2	1	22,95	413,46	1	2,42	2,4
	2	22,77	407,00	1	2,46	
GH3	1	23,54	434,99	1	2,30	2,3
	2	23,12	419,61	1	2,38	
GH4	1	24,65	476,98	1	2,10	2,1
	2	24,14	457,45	1	2,19	
GH5	1	27,41	589,78	4	6,78	6,6
	2	28,05	617,64	4	6,48	
GH6	1	22,14	384,79	1	2,60	2,6
	2	22,23	387,93	1	2,58	
GH7	1	22,58	400,24	1	2,50	2,5
	2	22,46	395,99	1	2,53	
GH8	1	24,27	462,39	1	2,16	2,1
	2	24,93	487,88	1	2,05	
GH9	1	23,96	450,65	2	4,44	4,5
	2	23,54	434,99	2	4,60	
GH10	1	24,04	453,67	2	4,41	4,4
	2	24,34	465,06	2	4,30	

5.5.2 Testy pevnosti v tlaku u těles kalů solidifikovaných cementem

U těles červeného kalu solidifikovaných pomocí cementu byla měřena pevnost v tlaku dle postupu uvedeného v kap. 4.3.12. Tělesa byla po 28 dnech tuhnutí vyndána z válcové formy. Byla hladká, lesklá a bez prasklin. Barva těles byla tmavě červená přecházející do hnědé. Pevnost v tlaku u těles červeného kalu solidifikovaného pomocí cementu byla v rozmezí 3,6 - 13,7 MPa. U směsí ČK7 a ČK8 bylo dosaženo pevnosti v tlaku aplikovatelné pro praxi. U směsi ČK7 odpovídá zjištěná pevnost v tlaku C 8 pevnostní třídě betonu v tlaku pro obyčejný a těžký beton a LC 8 pevnostní třídě betonu v tlaku pro lehký beton. U směsi ČK8 odpovídá zjištěná pevnost v tlaku C 12 pevnostní třídě betonu v tlaku pro obyčejný a těžký beton a LC 12 pevnostní třídě betonu v tlaku pro lehký beton. Jedná se o beton, který je určena např. na stavbu základů lehkých staveb, garáží, plotových sloupků či obrubníků. [39,40]

Tab. 18: Výsledky měření pevnosti v tlaku u těles z červeného kalu po 28 dnech tuhnutí

Označení	Číslo měření	d [mm]	S [mm ²]	F [kN]	σ [MPa]	$\bar{\sigma}$ [MPa]
ČK5	1	26,45	549,19	2	3,64	3,6
	2	26,78	562,98	2	3,55	
	3	26,86	566,35	2	3,53	
ČK6	1	26,36	545,46	2	3,67	3,6
	2	26,19	538,44	2	3,71	
	3	26,87	566,77	2	3,53	
ČK7	1	26,12	535,57	5	9,34	9,1
	2	26,87	566,77	5	8,82	
	3	26,28	542,15	5	9,22	
ČK8	1	26,29	542,56	7	12,90	13,7
	2	26,85	565,92	8	14,14	
	3	26,81	564,24	8	14,18	

5.6 Neutralizace odpadních kalů

Pro bezpečné ukládání kalů je vhodné snížit jejich vysokou hodnotu pH. Neutralizace odpadních kalů byla prováděna dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.10. K snížení pH byla použita technická zelená skalice, jakožto odpadní produkt vznikající při výrobě titanové běloby. Jak bylo experimentálně zjištěno k snížení hodnoty pH červeného kalu na 7 je nutné přidat cca 2 g technické zelené skalice k 10 g červeného kalu (viz. Tab. 19). K snížení hodnoty pH hnědého kalu na 7 je nutné přidat cca 1,5 g technické zelené skalice k 10 g

hnědého kalu (viz. Tab. 20). Navíc bylo pomocí postupu uvedeného v kapitole 4.3.5 zjištěno, že u hnědého kalu s přidavkem technické zelené skalice došlo k nárůstu koncentrace železa vůči surovému hnědému kalu o 5,8 %, to by znamenalo výhodu při případném zakoncentrovávání sloučenin železa.

Tab. 19: Výsledky změny pH u červeného kalu
v závislosti na přidavku zelené skalice

Číslo měření	$m_{\check{c}k}$ [g]	m_{zs} [g]	pH
1	10,0123	0	12,12
2	10,0123	0,5214	10,49
3	10,0123	0,7311	9,45
4	10,0123	0,9547	8,32
5	10,0123	1,1628	7,74
6	10,0123	1,3541	7,45
7	10,0123	1,5458	7,32
8	10,0123	1,7525	7,17
9	10,0123	2,0362	7,03

Tab. 20: Výsledky změny pH u hnědého kalu
v závislosti na přidavku zelené skalice

Číslo měření	m_{hk} [g]	m_{zs} [g]	pH
1	10,0054	0	11,45
2	10,0054	0,1547	9,16
3	10,0054	0,2107	8,82
4	10,0054	0,4636	8,02
5	10,0054	0,5235	7,74
6	10,0054	1,024	7,15
7	10,0054	1,521	7,05

Vysvětlení zkratk:

$m_{\check{c}k}$ - hmotnost červeného kalu

m_{zs} - hmotnost zelené skalice

m_{hk} - hmotnost hnědého kalu

5.7 Materiálové využití kalů

5.7.1 Magnetická separace

Jako první varianta při materiálovém využití složek kalu byla využita magnetická separace nemagnetických složek od magnetických pomocí silného neodymového magnetu dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.14. Docházelo však k přesouvání celého množství kalu včetně složek nemagnetických. Tento fakt je prisuzován zakomponování nemagnetických složek s magnetickými a tvorbě smíšených zrn.

5.7.2 Redukce s biomasou

Různé poměry kalů a biomasy byly zahřívány v redukčních podmínkách dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.14.3. Dále byla po redukčním zahřívání magneticky odseparovaná magnetická frakce rozpuštěna v koncentrované kyselině HCl a vysrážena koncentrovaným amoniakem dle postupu uvedeného v 4.3.14.2. Vzniklá sraženina byla zvážena a byl vypočítán procentuální obsah železa v magnetické frakci po zahřívání kalů s biomasou. V případě zahřívání hnědého kalu s dřevními pilinami se jeví jako nejvhodnější poměr pro převedení sloučenin železa na magnetit poměr dřevních pilin a hnědého kalu 4:1 (viz Tab. 21). V tomto případě došlo k navýšení koncentrace železa v průměru o 18 % oproti pokusu prováděnému s hnědým kalem za stejných podmínek, který obsahoval 24,9 % železa. Při zahřívání hnědého kalu se slámou je nejlepší poměr pro převedení sloučenin železa na magnetit poměr slámy a hnědého kalu 3:1 (viz Tab. 22). V tomto případě došlo k navýšení koncentrace železa v průměru o 11 % oproti pokusu prováděnému s hnědým kalem za stejných podmínek, který obsahoval 24,9 % železa. Účinnější je tedy redukční zahřívání hnědého kalu s dřevními pilinami než se slámou. Na obrázku 5 a 6 je uvedeno srovnání XRF analýzy hnědého kalu, hnědého kalu zahříváného s dřevními pilinami a hnědého kalu zahříváného se slámou. Je zde viditelné, že došlo k navýšení železa v kalu zahříváném s biomasou vůči neupravenému kalu.

V případě zahřívání červeného kalu s dřevními pilinami je nejvhodnější poměr pro převedení sloučenin železa na magnetit poměr dřevních pilin a červeného kalu 3:1 (viz Tab. 23). V tomto případě došlo k navýšení koncentrace železa v průměru o 7,2 % oproti pokusu prováděnému s červeným kalem za stejných podmínek, který obsahoval 27,6 % železa. Při zahřívání červeného kalu se slámou je nejlepší poměr pro převedení sloučenin železa na magnetit poměr slámy a červeného kalu 5:1 (viz Tab. 24). V tomto případě došlo

k navýšení koncentrace železa v průměru o 3,9 % oproti pokusu prováděném s červeným kalem za stejných podmínek, který obsahoval 27,6 %. Účinnější je tedy redukční zahřívání červeného kalu s dřevními pilinami než se slámou.

Tab. 21: Výsledky měření redukčního zahřívání hnědého kalu s dřevními pilinami a následného srážení

Číslo měření	m_{HK} [g]	m_{DP} [g]	m_{MF} [g]	m_{NF} [g]	m_{FeMF} [g]	w_{Fe} [%]
1	0,5062	0,5232	0,4423	0,2435	0,1229	27,79
2	0,5026	1,0744	0,3188	0,3274	0,0921	28,89
3	0,5047	1,5152	0,3257	0,4285	0,0925	28,40
4	0,5086	2,1113	0,3555	0,7633	0,1524	42,87
5	0,5021	2,5294	0,3391	0,9411	0,1017	29,99
6	0,5012	0,5023	0,4185	0,2529	0,1277	30,51
7	0,5044	1,0220	0,3007	0,3347	0,1025	34,09
8	0,5095	1,5891	0,3195	0,4701	0,1396	43,69
9	0,5001	2,0221	0,3563	0,7587	0,1101	30,90
10	0,5007	2,5009	0,3247	0,9668	0,1198	36,90

Vysvětlení zkratk:

m_{HK} - hmotnost hnědého kalu

m_{DP} - hmotnost dřevních pilin

m_{MF} - hmotnost magneticky separované frakce po redukcí s biomasou

m_{NF} - hmotnost nemagnetické frakce zbylé po redukcí a separaci magnetické složky

m_{FeMF} - hmotnost sraženiny

w_{Fe} - obsah Fe v magnetické frakci

Tab. 22: Výsledky měření redukčního zahřívání hnědého kalu se slámou a následného srážení

Číslo měření	m_{HK} [g]	m_S [g]	m_{MF} [g]	m_{NF} [g]	m_{FeMF} [g]	w_{Fe} [%]
1	0,5115	0,5107	0,4359	0,2004	0,0952	21,84
2	0,5224	1,0525	0,3599	0,3256	0,0825	22,92
3	0,5073	1,5277	0,2802	0,5298	0,0963	34,37
4	0,5112	2,0613	0,3754	0,7252	0,1252	33,35
5	0,5087	2,5676	0,3522	0,9184	0,0954	27,09
6	0,5017	0,5103	0,4117	0,2451	0,0921	22,37
7	0,5089	1,1550	0,3384	0,3226	0,0899	26,57
8	0,5044	1,5070	0,2711	0,5556	0,1024	37,77
9	0,5124	2,0093	0,3521	0,7232	0,1093	31,04
10	0,5087	2,5447	0,3501	0,9341	0,0993	28,36

Vysvětlení zkratk:

m_S - hmotnost slámy

Tab. 23: Výsledky měření redukčního zahřívání červeného kalu s dřevními pilinami a následného srážení

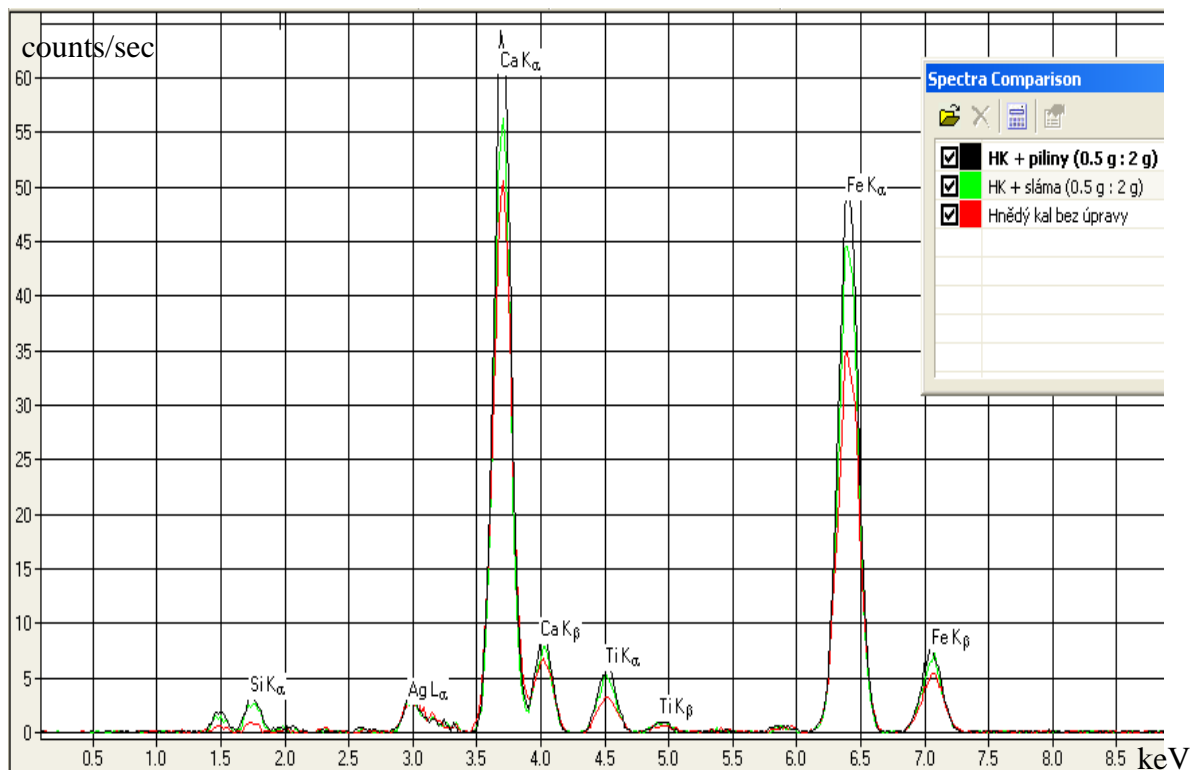
Číslo měření	m_{CK} [g]	m_{DP} [g]	m_{MF} [g]	m_{NF} [g]	m_{FeMF} [g]	w_{Fe} [%]
1	0,5120	0,5158	0,1645	0,1545	0,0223	13,56
2	0,5201	1,1240	0,2183	0,2163	0,0521	23,87
3	0,5011	1,5554	0,2557	0,5433	0,0927	36,25
4	0,5121	2,0366	0,2837	0,7238	0,0635	22,38
5	0,5011	2,5466	0,2963	0,9937	0,1017	34,32
6	0,5085	0,5868	0,1697	0,2554	0,0236	13,91
7	0,5032	1,0478	0,2317	0,4143	0,0683	29,48
8	0,5012	1,5235	0,2473	0,7534	0,0825	33,36
9	0,5070	2,004	0,2153	0,8343	0,0581	26,99
10	0,5055	2,5042	0,2713	1,0434	0,0851	31,37

Vysvětlení zkratk:

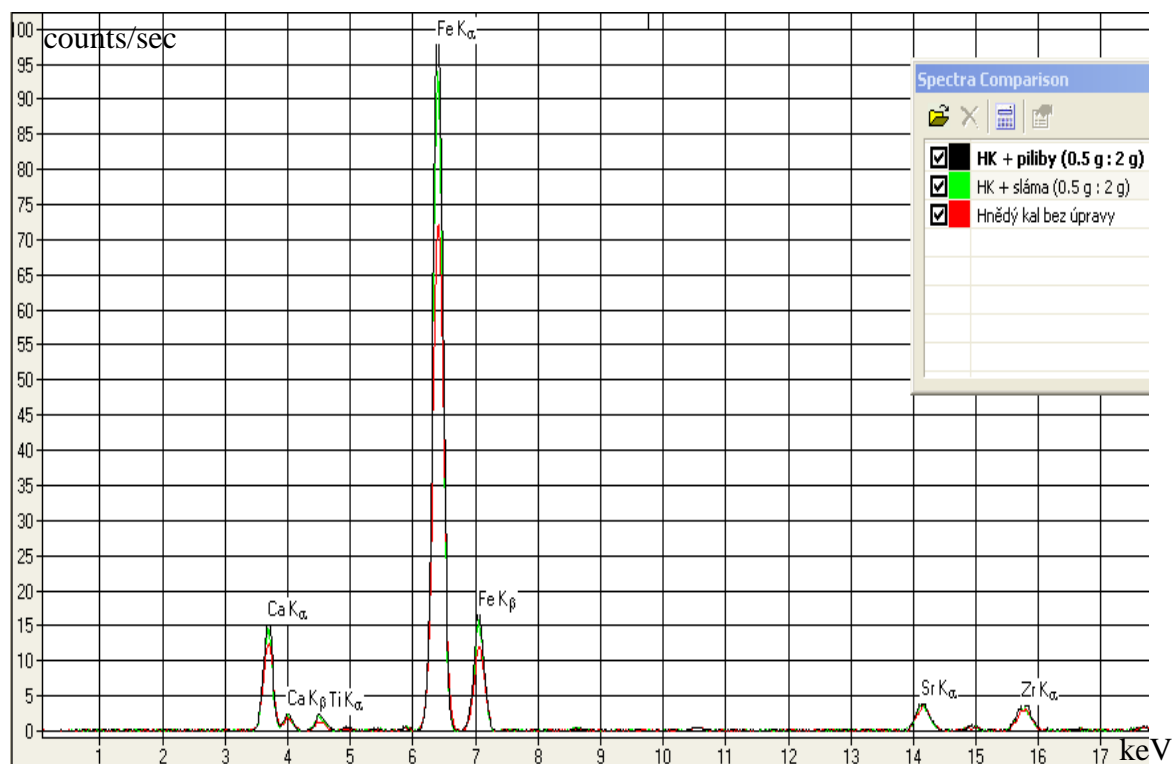
m_{CK} - hmotnost červeného kalu

Tab. 24: Výsledky měření redukčního zahřívání červeného kalu se slámou a následného srážení

Číslo měření	$m_{\text{čK}}[\text{g}]$	$m_{\text{S}}[\text{g}]$	$m_{\text{MF}}[\text{g}]$	$m_{\text{NF}}[\text{g}]$	$m_{\text{FeMF}}[\text{g}]$	$w_{\text{Fe}}[\%]$
1	0,5025	0,5123	0,1245	0,1725	0,0253	20,32
2	0,5114	1,0542	0,2125	0,3612	0,0528	24,85
3	0,5004	1,5440	0,1874	0,5244	0,0378	20,17
4	0,5078	2,0874	0,1386	0,7165	0,0428	30,88
5	0,5112	2,5969	0,1583	0,9598	0,0517	32,66
6	0,5078	0,5225	0,1201	0,2428	0,0272	22,65
7	0,5096	1,0540	0,1747	0,5468	0,0325	18,60
8	0,5058	1,5323	0,2138	0,6967	0,0476	22,26
9	0,5012	2,0855	0,1936	0,8777	0,0532	27,48
10	0,5069	2,5757	0,2263	1,0102	0,0685	30,27



Obr. 5: XRF spektrum vzorku hnědého kalu lehkých prvků - srovnání



Obr. 6: XRF spektrum vzorku hnědého kalu těžkých prvků - srovnání

5.7.3 Rozpouštění kalů v kyselině

K rozpouštění kalu byla vybrána koncentrovaná kyselina chlorovodíková a koncentrovaná kyselina sírová. Rozpouštění probíhalo dle postupu uvedeného v kapitole 4.3.14.2. Při rozpouštění cca 1 g hnědého kalu za studena, postačují k rozpuštění 3 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové nebo 2 ml 96 % kyseliny sírové (viz. Tab. 25). Při rozpouštění stejného množství hnědého kalu za tepla došlo k snížení objemu kyselin potřebného k rozpuštění hnědého kalu na množství 1 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové nebo 0,5 ml 96% kyseliny sírové (viz. Tab. 25). Při rozpouštění v kyselinách došlo k odbarvení vzorku hnědého kalu z hnědé na bílou.

Při rozpouštění cca 1 g červeného kalu za studena postačuje k rozpuštění 1 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové nebo 1 ml 96% kyseliny sírové (viz. Tab. 26). Při rozpouštění stejného množství červeného kalu za tepla došlo k snížení objemu kyselin potřebného k rozpuštění červeného kalu na množství 0,3 ml 35 % kyseliny chlorovodíkové nebo 0,3 ml 96% kyseliny sírové (viz. Tab. 26). Při rozpouštění v kyselině došlo také k odbarvení vzorku červeného kalu z tmavě červené přecházející do tmavě hnědé na bílou.

V případě hnědého i červeného kalu je tedy výhodnější z ekonomického hlediska k rozpouštění kalů používat HCl, vzhledem ke skutečnosti, že je 4x levnější nežli H₂SO₄.

Nicméně k rozpuštění 1 tuny hnědého kalu za studena by byla potřeba HCl v hodnotě 75 000,- Kč. V případě rozpouštění 1 tuny červeného kalu za studena by to znamenalo náklady na HCl 25 000,- Kč. Při rozpouštění kalů za tepla by došlo ke snížení nákladů na koupi menšího množství HCl, ale zároveň by vznikly náklady nové (energie). Tento způsob zakoncentrování sloučenin železa z kalů je ekonomicky náročný a pro praxi tak nevyužitelný.

Tab. 25: Výsledky rozpouštění hnědého kalu v kyselině sírové a chlorovodíkové

Pokus prováděný za studena				
Číslo měření	m hnědého kalu [g]	V_{HCl} [ml]	V_{H₂SO₄} [ml]	Došlo k rozpuštění?
1	1,0523	2		NE
2	1,0124	3		ANO
3	1,0365	4		ANO
4	1,0225	5		ANO
5	1,0784	10		ANO
6	1,0121		1	NE
7	1,0288		2	ANO
8	1,0724		3	ANO
9	1,0241		4	ANO
10	1,0040		5	ANO
Pokus prováděný za tepla				
Číslo měření	m hnědého kalu [g]	V_{HCl} [ml]	V_{H₂SO₄} [ml]	Došlo k rozpuštění?
1	1,0072	0,5		NE
2	1,0841	1		ANO
3	1,0342	2		ANO
4	1,0254	3		ANO
5	1,0328		0,3	NE
6	1,0867		0,5	ANO
7	1,0274		1	ANO
8	1,0244		2	ANO

Tab. 26: Výsledky rozpuštění červeného kalu v kyselině sírové a chlorovodíkové

Pokus prováděný za studena				
Číslo měření	m červeného kalu [g]	V_{HCl} [ml]	V_{H2SO4} [ml]	Došlo k rozpuštění?
1	1,0051	0,5		NE
2	1,0374	1		ANO
3	1,0296	2		ANO
4	1,0192	3		ANO
5	1,0431	4		ANO
6	1,0278	5		ANO
7	1,0034		0,5	NE
8	1,0561		1	ANO
9	1,0438		2	ANO
10	1,0331		3	ANO
11	1,0314		4	ANO
12	1,0522		5	ANO
Pokus prováděný za tepla				
Číslo měření	m hnědého kalu [g]	V_{HCl} [ml]	V_{H2SO4} [ml]	Došlo k rozpuštění?
1	1,0093	0,1		NE
2	1,0024	0,3		ANO
3	1,0078	0,5		ANO
4	1,0134	1		ANO
5	1,0147		0,1	NE
6	1,0587		0,3	ANO
7	1,0403		0,5	ANO
8	1,0047		1	ANO

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo stabilizovat/ solidifikovat odpadní kal vznikající při výrobě hliníku, respektive při výrobě oxidu hlinitého potřebného pro výrobu hliníku. Byla vybrána S/S pomocí cementu a S/S pomocí geopolymery. V případě S/S pomocí cementu bylo dosaženo uspokojivého výsledku jak u červeného tak u hnědého kalu. Sledované prvky ve vodném výluhu z těles solidifikovaného kalu byly vždy pod předepsanou hranicí třídy vyluhovatelnosti odpadu IIa jak u vzorku syntetického červeného kalu, tak u vzorku hnědého kalu. V případě S/S pomocí geopolymery bylo dosaženo uspokojivého výsledku jen v případě hnědého kalu. U červeného kalu nedošlo k vytvoření pevných těles z důvodu velkého obsahu vody. Sledované prvky ve vodném výluhu z těles solidifikovaného hnědého kalu byly také vždy pod předepsanou hranicí třídy vyluhovatelnosti odpadu IIa. I přesto, že lze stabilizaci/solidifikaci považovat za úspěšnou, neodpovídá to představám původce odpadu, který by odpad zpracoval, pokud by to pro něj neznamenal finanční náklady. Případná S/S by náklady znamenala.

Dále byla měřena pevnost v tlaku u solidifikátů pro případné využití v praxi, jakožto stavebního materiálu. V případě hnědého kalu solidifikovaného pomocí geopolymery bylo dosaženo pevnosti v tlaku 6,6 MPa což odpovídá 6 pevnostní třídě cihel a možné využitelnosti v praxi. Podobného výsledku bylo dosaženo i v případě červeného kalu solidifikovaného pomocí cementu s přidavkem písku odpovídající trojnásobnému množství cementu, což vyplynulo ze stavební praxe přípravy betonu, kdy je na 1 díl cementu přidán trojnásobek písku. Ve dvou případech byla naměřena pevnost v tlaku 13,7 a 9,1 MPa což odpovídá C 8 a C12 pevnostní třídě betonu v tlaku pro obyčejný a těžký beton a LC 8 a LC 12 pevnostní třídě betonu v tlaku pro lehký beton. Jedná se o beton, který je určena např. na stavbu základů lehkých staveb, garáží, plotových sloupků či obrubníků. Pro producenta odpadu by mohlo snížení toxicity pomocí S/S znamenat nejen náklady ale i případné výnosy při využití solidifikátu jako stavebního materiálu. [37,39, 40].

Kaly pocházející z výroby oxidu hlinitého jsou dobrým zdrojem železa. Při jeho zakoncentrování by ho bylo možné použít jako náhradu rudy do vysoké pece. Nejdříve jsme se snažili magneticky separovat magnetické složky od nemagnetických, což se setkalo s neúspěchem, jelikož docházelo k přesouvání celého množství kalu včetně složek nemagnetických. Tento fakt je přisuzován zakomponování nemagnetických složek s magnetickými a tvorbě smíšených zrn. Dále jsme se snažili o rozpouštění kalů v kyselině a následnému vysrážení

železa pomocí amoniaku, nicméně tato varianta je ekonomicky náročná a tak i neaplikovatelná pro praxi. Byla tedy navržena varianta zahřívání kalů v redukčních podmínkách s biomasou jakožto redukčním činidlem z důvodu převedení sloučenin železa na magnetit. V případě hnědého kalu zahřívání s pilinami došlo ke zvýšení obsahu železa z cca 25 % na 43 % a v případě zahřívání se slámou z cca 25 % na 36 %. V případě červeného kalu zahřívání s pilinami došlo ke zvýšení obsahu železa z cca 28 % na 35 % a v případě zahřívání se slámou z cca 28 % na 31,5 %. Magneticky separovaný magnetit by pak bylo možné použít jako náhradu železné rudy do vysoké pece.

Případné využití kalu jako stavebního materiálu nebo náhrady železné rudy do vysoké pece by tak znamenalo možný způsob odstranění obrovského množství kalu zabírajícího velké plochy půdy a představujícího potenciální nebezpečí. Navíc tyto dvě varianty notně nepředstavují pro případného zpracovatele odpadu jen náklady, ale i potenciální zdroj zisku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HANDRK, Jiří. *Pevnostní a materiálová analýza horolezeckých karabin ze slitin hliníku*. Brno, 2011. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/3629/2011_BP_HandrkJiri_115566.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [2] MICHNA, Štefan. FAKULTA VÝROBNÍCH TECHNOLOGIÍ A MANAGEMENTU UNIVERZITY J. E. PURKYNĚ V ÚSTÍ NAD LABEM. *Technické materiály II.: Učební text určený pro kombinované a prezenční studium* [online]. 2008 [cit. 2013-11-09]. Dostupné z: http://stefanmichna.com/download/opory/technicke_materialy.pdf
- [3] MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Vladivoj OČENÁŠEK a kol. *Encyklopedie hliníku*. Prešov: Adin, 2005, 700 s. ISBN 80-890-4188-4.
- [4] SCHWARZ, Marián, Vladimír LALÍK a Miroslav VANEK. Možnosti využitia odpadového kalu z výroby oxidu hlinitého. *Chem. Listy* [online]. 2011, č. 105 [cit. 2013-08-05]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_02_114-121.pdf
Dostupné z: http://www.enviromagazin.sk/enviro2010/enviro5/enviro5_2010_komplet.pdf
- [5] SCHWARC, Marián a Vladimír LALÍK. Biologické účinky, vyluhovateľnosť a testovanie ekotoxicity odpadového kalu z výroby oxidu hlinitého. *Chem. Listy* [online]. 2011, č. 105 [cit. 2013-08-11]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_07_518-523.pdf
- [6] RICHARD, J. a LEWIS. *Hawley's Condensed Chemical Dictionary* [online]. John Wiley & Sons, 2007 [cit. 2013-08-11]. ISBN 978-1-61583-183-8. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHCCDE012/hawleys-condensed-chemical>
- [7] TAMÁS, Tomor a Jan SIROTEK. „Červené bahno“: Kolontár, Maďarsko. [online]. [cit. 2013-08-20]. Dostupné z: http://www.blomasa.com/ftp/Blom%20Czech%20Republic/RED%20MUD_CZ.pdf
- [8] BUDDHIMA INDRARATNA, Jian Chu. *Ground Improvement Case Histories* [online]. 1st ed. Burlington: Elsevier, 2005 [cit. 2013-08-05]. ISBN 978-008-0457-369. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/cid:kt00A97T03/root_slug:water-in-mineral-processing?cid=kt00A97T03&page=1&q=red%20mud&b-group-by=true
- [9] KOVÁCS, Tibor, Zoltán SAS, Viktor JOBBÁGY, Anita CSORDÁS, Gábor SZEILER a János SOMLAI. Radiological aspects of red mud disaster in Hungary. *Acta Geophysica*

[online]. 2013, vol. 61, issue 4, s. 1026-1037 [cit. 2013-08-24]. DOI: 10.2478/s11600-013-0113-5. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.2478/s11600-013-0113-5>

[10] Ekologická katastrofa v Maďarsku. *Enviromagazin* [online]. 2010, roč. 15, č. 5 [cit. 2013-08-10]. Dostupné z: http://www.sazp.sk/slovak/periodika/enviromagazin/enviro2010/enviro5/05_ekologicka.pdf

[11] BURKE, Ian T., Caroline L. PEACOCK, Cindy L. LOCKWOOD, Douglas I. STEWART, Robert J. G. MORTIMER, Michael B. WARD, Philip RENFORTH, Katalin GRUIZ a William M. MAYES. Behavior of Aluminum, Arsenic, and Vanadium during the Neutralization of Red Mud Leachate by HCl, Gypsum, or Seawater. *Environmental Science* [online]. 2013-06-05 [cit. 2013-08-24]. DOI: 10.1021/es4010834. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4010834>

[12] GUANGFAN, Li, Huang YONG a Chen CHAOHE. *Advanced building materials selected, peer reviewed papers from the 2011 International conference on Civil Engineering, Architecture and Building Materials (CEABM2011), May 18-20, 2011, Haikou, China* [online]. Stafa-Zurich, Switzerland: Trans Tech Publications, 2011 [cit. 2013-08-05]. ISBN 978-161-3446-881. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/cid:kt009LDA11/root_slug:advanced-building-materials?cid=kt009LDA11&page=4&b-group-by=true&q=red%20mud

[13] SATISH, Chandra. *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing* [online]. William Andrew Publishing/Noyes, 1997 [cit. 2013-08-11]. ISBN 978-0-8155-1951-5. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/cid:kt0052MO94/root_slug:waste-materials-used?cid=kt0052MO94&page=7&q=red%20mud&b-group-by=true

[14] HARANDZA, Juraj a Jan WÁGNER. Zhodnotenie vlastností kalov pochádzajúcich z výroby hliníka a ich možné využitie v praxi. In: *Preveda: Interaktívna konferencia mladých vedcov* [online]. 2011 [cit. 2013-08-20]. ISBN 978-80-970712-1-9 Dostupné z: <http://www.preveda.sk/conference/search/?s=v%C3%BDroba+hlinika&submit=%C2%A0>

[15] SOLDÁNOVÁ, Zuzana, Lubomír ČAPLOVIČ a Maroš SOLDÁN. Hodnotenie katalytických vlastností červeného kalu pri ozonizácii farbiv. *WASTE FORUM* [online]. České ekologické manažerské centrum, 2010, č. 1 [cit. 2013-08-12]. Dostupné z: http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_1_2010.pdf

- [16] RAI, Suchita, K.J. WASEWAR, J. MUKHOPADHYAY, Chang KYOO YOO a Hasan USLU. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Arch. Environ. Sci.* [online]. 2012, č. 6 [cit. 2013-09-05]. Dostupné z: <http://aes.asia.edu.tw/Issues/AES2012/RaiS2012.pdf>
- [17] FILHO, Silva, E.B. ALVES a M. DA MOTA. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Matéria (Rio J.)* [online]. 2007, č. 2 [cit. 2014-01-22]. Dostupné z: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-70762007000200011&script=sci_arttext
- [18] BURKE, Ian T., Caroline L. PEACOCK, Cindy L. LOCKWOOD, Robert J. G. MORTIMER, Michael B. WARD, Philip RENFORTH, Katalin GRUIZ a William M. MAYES. Behavior of Aluminum, Arsenic, and Vanadium during the Neutralization of Red Mud Leachate by HCl, Gypsum, or Seawater. *Environmental Science* [online]. 2013-06-05, s. 130605152436005- [cit. 2014-02-17]. DOI: 10.1021/es4010834. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4010834>
- [19] RAI, S. B., K. L. WASEWAR, R. S. MISHRA, S. P. PUTTEWAR, M. J. CHADDHA a J. MUKHOPADHYAY. Neutralization of Red Mud using Inorganic Acids. *Research Journal of Chemistry and Environment* [online]. 2013, č. 17 [cit. 2014-02-17]. Dostupné z: http://www.chemenviron.net/chemistry_back_issue/chem_2013_7/2.pdf
- [20] RUBINOS, David A. a María Teresa BARRAL. Fractionation and mobility of metals in bauxite red mud. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2013, vol. 20, issue 11, s. 7787-7802 [cit. 2014-02-17]. DOI: 10.1007/s11356-013-1477-4. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-013-1477-4>
- [21] KUNHALMI, Gabriel. Od bauxitu po červený kal. [online]. 2008 [cit. 2014-01-21]. Dostupné z: <http://web.tuke.sk/hf-knkaso/content/veda/konferencie/stofko/kunhalmi2.pdf>
- [22] LIU, Wanchao, Jiakuan YANG a Bo XIAO. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2009, č. 93 [cit. 2014-01-22]. Dostupné z: <http://www.scribd.com/doc/72133940/Utilization-Bauxite-China>
- [23] KAFKA, Z. a J. PUNČOCHÁŘOVÁ. *12th Regional central European conference IUAPPA and 4th International conference on environmental impact assessment Prague 2000: Prague, Czech Republic September 11-14, 2000* [online]. 1st ed. Prague: Galén,

2000, 139 s.[cit. 2013-07-19]. ISBN 80-862-5722-3. Dostupné z: http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf

[24] HENDRYCH, Jiří, Jiří KROUŽEK, Martin KUBA a Pavel ŠPAČEK. Využití inovativních postupů při solidifikaci odpadů. In: *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi V* [online]. 2012 [cit. 2013-07-19]. ISBN 978-80-86832-68-5. Dostupné z: http://www.ekomonitor.eu/sites/default/files/soubory/2012/17_hendrych_ft.pdf

[25] MOHEBBI, Mina, Saeid GITIPOUR a Edris MADADIAN. Solidification/Stabilization of cresol-contaminated soil: mechanical and leaching behavior. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* [online]. 2013, Issue 7 [cit. 2013-07-19]. DOI: 10.1080/15320383.2013.768203. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/15320383.2013.768203>

[26] KAFKA, Zdeněk a Pavla ČUDOVÁ. Stabilizace/solidifikace odpadů obsahující těžké kovy. *Chem. Listy* [online]. 2001, č. 95 [cit. 2013-07-24]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/07-PDF/400-403.PDF>

[27] KAFKA, Zdeněk a Josef VOŠICKÝ. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chem. Listy* [online]. 1998, č. 92 [cit. 2013-07-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf

[28] VOŠTOVÁ, Věra a Jiří FRIES. *Zpracování pevných odpadů*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 157 s. ISBN 80-010-2672-8.

[29] KAFKA, Zdeněk a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ. Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů. *Chem. Listy* [online]. 2002, č. 96 [cit. 2013-07-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_04.pdf

[30] JIRÁSEK, Jakub a Martin VAVRO. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ -TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. *Anorganická pojiva* [online]. [cit. 2014-01-22]. Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#hydvapno

[31] KURAŠ, Mečislav. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. 1. vyd. Praha: Český ekologický ústav, 1994, 241 s. ISBN 80-850-8732-4.

[32] YILDIZ, Aylin, Aylin AKYILDIZ a Estra Tinmaz KOSE. Recycling of Red Mud as a Building Material via a Stabilization/Solidification Method. *Asian Journal of Chemistry* [online]. 2012, č. 10 [cit. 2014-01-22]. Dostupné z: <http://www.asianjournalofchemistry.co.in/Home.aspx>

[33] HIZAL, Julide, Esma TUTEM, Kubilay GUCLU, Mehmet HUGUL, Sertac AYHAN, Resat APAK a Fahriye KILINCKALE. Heavy metal removal from water by red mud and coal fly ash: an integrated adsorption–solidification/stabilization process. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2013, vol. 51, 37-39, s. 7181-7193 [cit. 2014-01-29]. DOI: 10.1080/19443994.2013.771289.

[34] KILINCKALE, F., S. AYHAN a APAK. Solidification/stabilization of heavy metal-loaded red muds and fly ashes. *Journal of chemical technology and biotechnology* [online]. 1997, č. 2 [cit. 2014-01-29]. Dostupné z: http://apps.webofknowledge.com.proxy.k.utb.cz/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=6&SID=W22ZMMZVDmOgXP3aCm8&page=1&doc=2

[35] HE, Jian, Yuxin JIE, Jianhong ZHANG, Yuzhen YU a Guoping ZHANG. Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. *Elsevier* [online]. 2012 [cit. 2014-03-29]. Dostupné z: <http://www.deepdyve.com/lp/elsevier/synthesis-and-characterization-of-red-mud-and-rice-husk-ash-based-RNRv8J4LYR>

[36] ZSNP, a.s. *ZSNP Žiar nad Hronom* [online]. 2003 [cit. 2014-03-09]. Dostupné z: www.zsnp.sk

[37] Předpis č. 294/2005 Sb.: Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. In: *Zákony pro lidi* [online]. 2005 [cit. 2014-05-03]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-294>

[38] Technické vlastnosti cihlářských výrobků. KLIMATHERM [online]. 2011 [cit. 2014-04-27]. Dostupné z: http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&ved=0CDYQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.winklmann.cz%2Fdokument.ashx%3FidDokument%3D101&ei=ubI1U8_8EOnH7Ab99YHICA&usg=AFQjCNEjO0WuouoQOWLJwr0PJjTCpW_5iQ

[39] Příručka technologa: Beton. HEIDELBERGCEMENT GROUP [online]. 2013 [cit. 2014-04-27]. Dostupné z: http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/3C0A2CE4-C25E-472C-9690-570271F4E311/0/Prirucka_technologa_BETON.pdf

[40] Třídy pevnosti v tlaku. EBETON [online]. 2014 [cit. 2014-03-28]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz/pojmy/pevnost-betonu-v-tlaku>

SEZNAM ZKRATEK

S/S Stabilizace/solidifikace

AAS Atomová absorpční spektrometrie.

XRF Rentgenová fluorescenční spektrometrie.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma výroby oxidu hlinitého Bayerovou metodou	13
Obr. 2: Schéma výroby oxidu hlinitého spékací metodou	16
Obr. 3: Letecký snímek protrženého odkaliště nedaleko maďarského města Ajka.....	19
Obr. 4: Možné aplikace červeného kalu.....	25
Obr. 5: XRF spektrum vzorku hnědého kalu lehkých prvků - srovnání.....	59
Obr. 6: XRF spektrum vzorku hnědého kalu těžkých prvků - srovnání.....	60

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Chemické složení červeného kalu podle místa nálezu (v hmotnostních %)	21
Tab. 2: Složení modelového červeného kalu.....	37
Tab. 3: Složení směsí pro S/S hnědého kalu cementem.....	42
Tab. 4: Složení směsí pro S/S červeného kalu cementem.....	43
Tab. 5: Složení směsí pro S/S hnědého kalu geopolymérem.....	43
Tab. 6: Složení směsí pro S/S červeného kalu geopolymérem.....	44
Tab. 7: Složení těles kalu stabilizovaných/solidifikovaných cementem pro zkoušku pevnosti v tlaku.....	44
Tab. 8: Stanovení sušiny červeného kalu.....	47
Tab. 9: Stanovení celkové alkality červeného kalu.....	47
Tab. 10: Stanovení sušiny hnědého kalu.....	48
Tab. 11: Stanovení ztráty žiháním hnědého kalu.....	48
Tab. 12: Stanovení celkové alkality hnědého kalu.....	49
Tab. 13: Obsah prvku v mineralizátu a v 1 g hnědého kalu.....	49
Tab. 14: Výluhy z těles červeného kalu solidifikovaného cementem.....	50
Tab. 15: Výluhy z těles hnědého kalu solidifikovaného cementem.....	51
Tab. 16: Výluhy z těles hnědého kalu solidifikovaného geopolymérem po 28 dnech tuhnutí.....	52
Tab. 17: Výsledky měření pevnosti v tlaku u těles z hnědého kalu po 28 dnech tuhnutí....	53
Tab. 18: Výsledky měření pevnosti v tlaku u těles z červeného kalu po 28 dnech tuhnutí.	54
Tab. 19: Výsledky změny pH u červeného kalu v závislosti na přídavku zelené skalice.....	55
Tab. 20: Výsledky změny pH u hnědého kalu v závislosti na přídavku zelené skalice.....	55
Tab. 21: Výsledky měření redukčního zahřívání hnědého kalu s dřevními pilinami a následného srážení.....	57

Tab. 22: Výsledky měření redukčního zahřívání hnědého kalu se slámou a následného srážení.....	58
Tab. 23: Výsledky měření redukčního zahřívání červeného kalu s dřevními pilinami a následného srážení.....	58
Tab. 24: Výsledky měření redukčního zahřívání červeného kalu se slámou a následného srážení.....	59
Tab. 25: Výsledky rozpouštění hnědého kalu v kyselině sírové a chlorovodíkové.....	61
Tab. 26: Výsledky rozpouštění červeného kalu v kyselině sírové a chlorovodíkové.....	62

SEZNAM PŘÍLOH

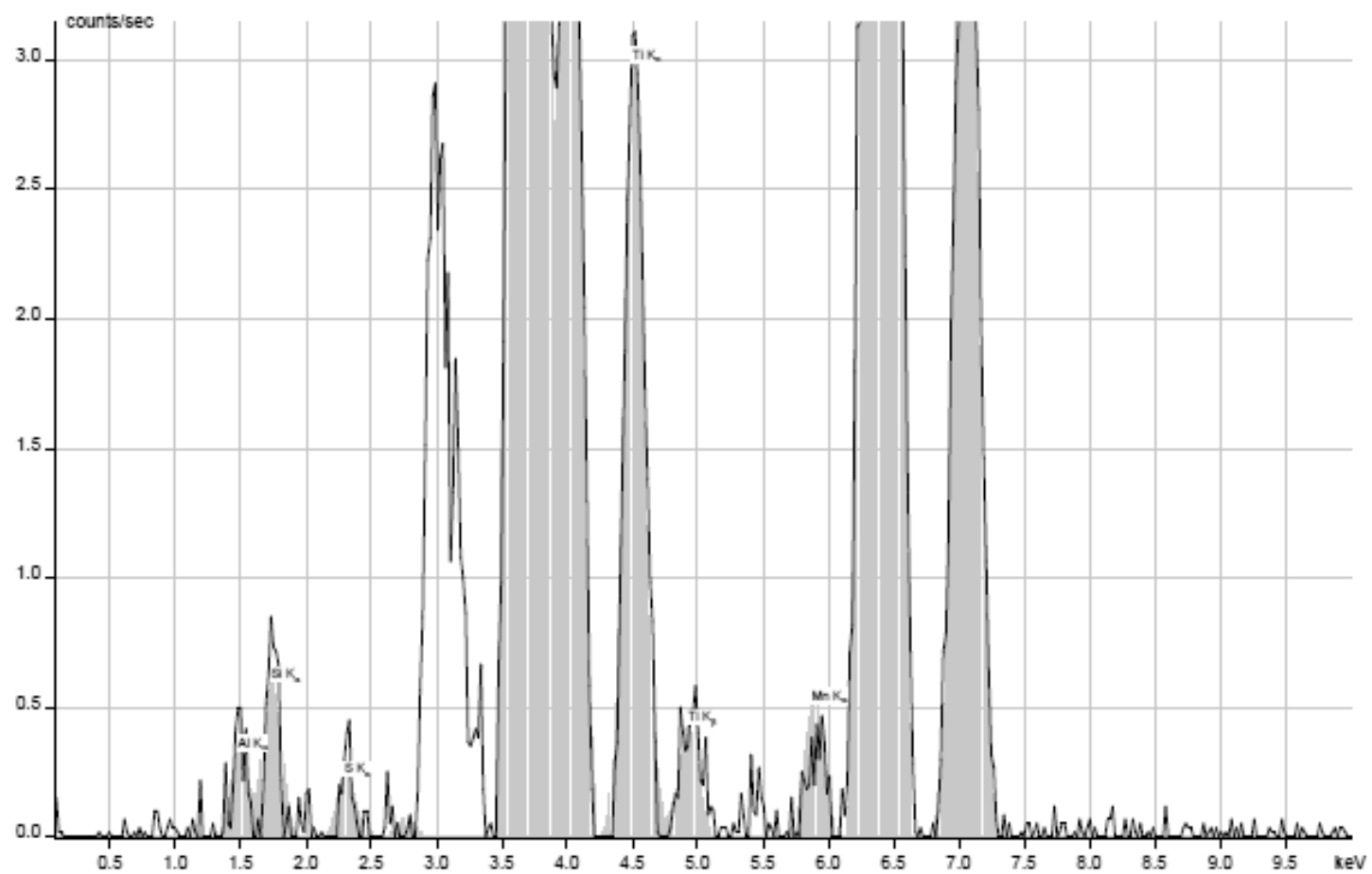
Příloha PI: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - lehké prvky, detailní zobrazení malých píků

Příloha PII: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - lehké prvky, detailní zobrazení velkých píků

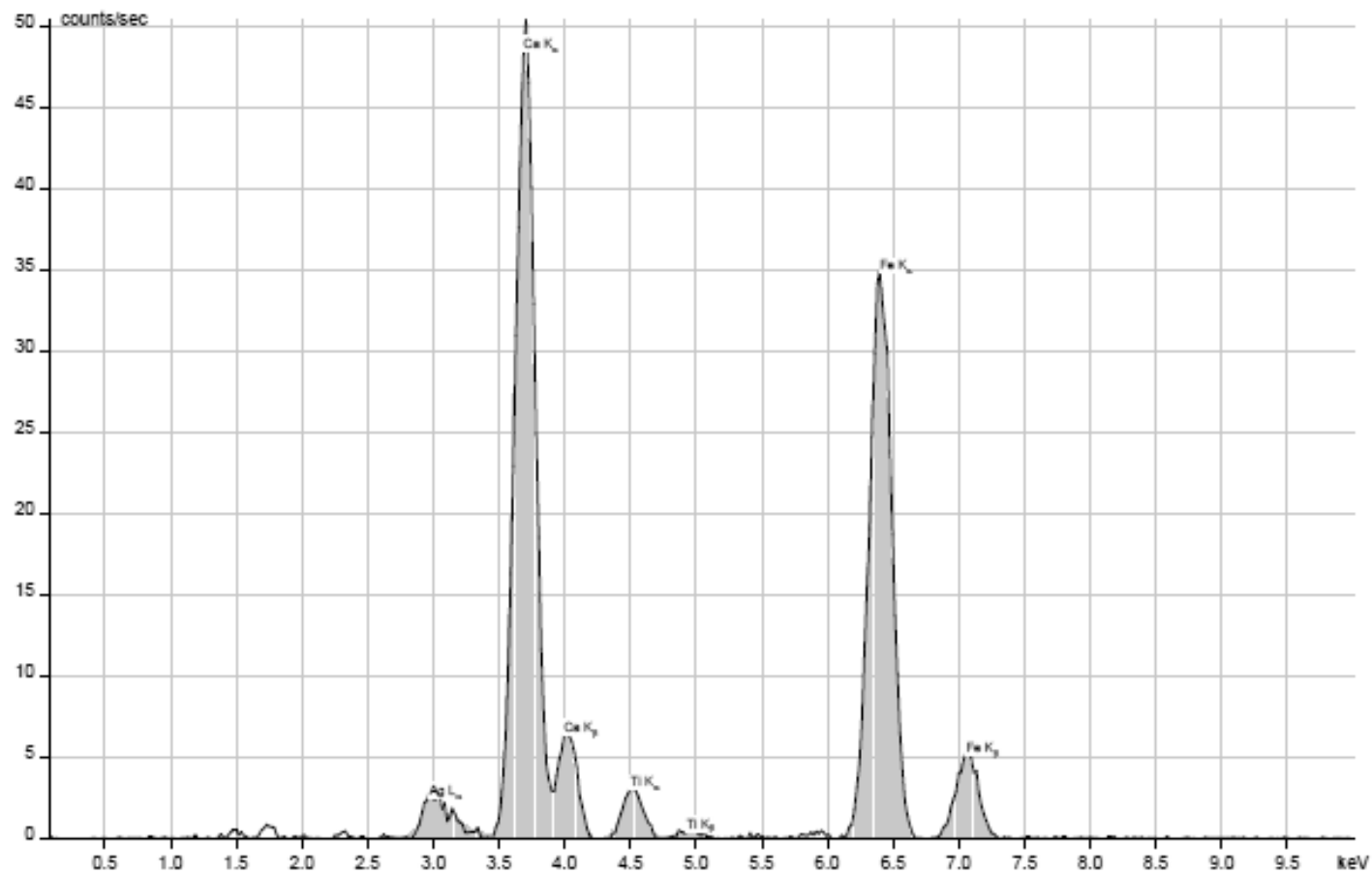
Příloha PIII: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - těžké prvky, detailní zobrazení velkých píků

Příloha PIV: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - těžké prvky, detailní zobrazení malých píků

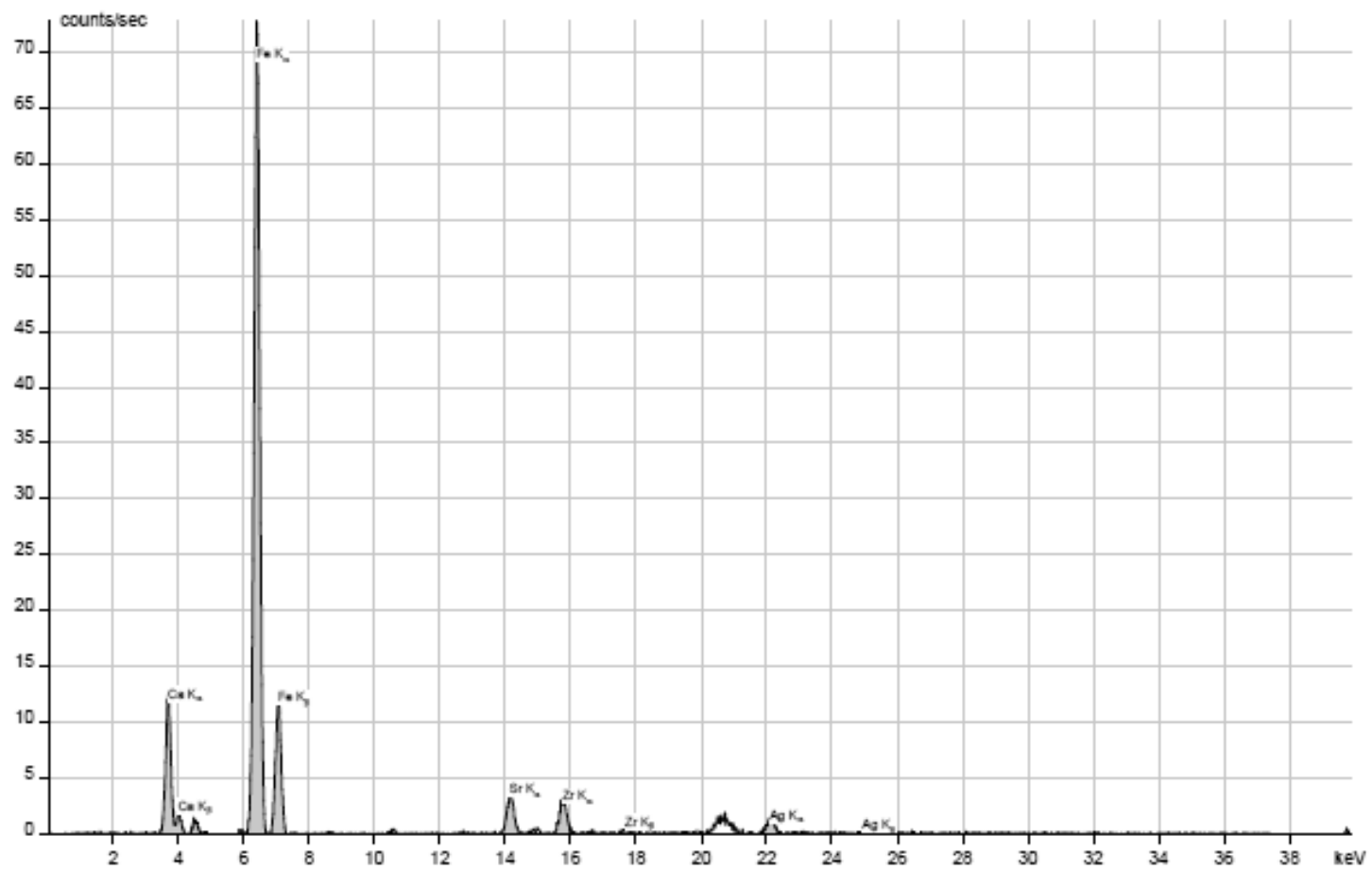
Příloha PI: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - lehké prvky, detailní zobrazení malých píků



Příloha PII: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - lehké prvky, detailní zobrazení velkých píků



Příloha PIII: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - těžké prvky, detailní zobrazení velkých píků



Příloha PIV: XRF spektrum vzorku hnědého kalu - těžké prvky, detailní zobrazení malých píků

