



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

MOŽNOSTI VYUŽITÍ SOLNÝCH STRUSEK Z VÝROBY HLINÍKU

POSSIBILITIES OF UTILISATION OF SALT SLAGS FROM ALUMINUM PRODUCTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Martin Sedlačík

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1253/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Martin Sedlačík**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Možnosti využití solných strusek z výroby hliníku

Zadání bakalářské práce:

Drtivá většina hliníkového šrotu včetně fólií, plechovek, disků kol apod. je v současnosti zpracovávána tavením v tavenině solí. Po vylití hliníku z pece, se vyleje tzv. solná struska do kovových nádob. V těchto nádobách probíhá při chladnutí mnoho reakcí, které jsou ovlivněny především přístupem vzduchu. Složení výsledné zchladlé strusky je pak závislé na množství vzduchu, který byl v průběhu procesu chladnutí k dispozici. Tato bakalářská práce se bude zabývat možnostmi využití solných strusek. Jednotlivé složky strusek budou separovány buď suchou cestou, nebo přes roztok, následně bude hodnocena jejich čistota a množství. Na základě těchto empiricky získaných informací budou doporučeny postupy pro efektivní zpracování těchto strusek.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Martin Sedlačík
student(ka)

Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá charakterizací solné strusky vznikající jako odpad při tavení hliníkového šrotu v rotačních pecích a navržením možností využití tohoto materiálu jako sekundární suroviny. Zkoumány byly vzorky odebrané z horní, střední a dolní částí kokily, do které je struska při odpichu nalita a kde chladne. Cílem práce je mimo jiné zhodnotit vliv přístupu vzduchu při chladnutí strusky na chemické a fázové složení strusky v různých částech kokily. U odebraných vzorků byla stanovena distribuce velikosti částic sítovou analýzou, obsah rozpustných látek ve strusce a chemické a fázové složení jednotlivých frakcí po sítové analýze. Dále bylo zkoumáno fázové i chemické složení rozpustných i nerozpustných podílů pomocí rentgenové práškové difrakce a rentgenové fluorescenční spektrometrie.

Abstract

Bachelor thesis deals with characterisation of salt slag formed during melting of aluminium scrap in rotary furnaces and proposes options of utilization of this material as a secondary raw material. Samples from top, middle and bottom part of mould, where slag cools down after the melting process is finished, were tested. Aim of the thesis is also to evaluate the effect of air access during the cooling process on phase and chemical composition of salt slag. Particle size distribution, content of soluble substances and composition were examined in collected samples. Phase and chemical compositions of both soluble and insoluble portion of individual fractions were determined using X-ray powder diffraction and X-ray fluorescence spectrometry.

KLÍČOVÁ SLOVA

recyklace hliníku, solná struska, zpracování odpadu, tavící soli, rentgenová difrakce

KEYWORDS

Aluminium recycling, salt slag, waste processing, melting salts, X-ray diffraction

Sedlačík, M. Možnosti využití solných strusek z výroby hliníku Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018 37 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana VUT.

.....
Martin Sedlačík

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce Ing. Tomášovi Opravilovi, Ph.D. za cenné rady a ochotu pomoci při vypracování bakalářské práce a čas, který mi věnoval při konzultacích.

OBSAH

1	Úvod.....	5
2	Teoretická část.....	6
2.1	Hliník.....	6
2.1.1	Výskyt hliníku v přírodě	6
2.1.2	Slitiny hliníku.....	7
2.1.3	Využití hliníku.....	7
2.2	Primární výroba hliníku.....	7
2.2.1	Výroba Al_2O_3	7
2.2.1	Hall Heroultův proces	8
2.2.2	Rafinace Hliníku	9
2.3	Sekundární výroba hliníku.....	10
2.3.1	Srovnání primární a sekundární výroby hliníku.....	11
2.3.2	Tavící směs.....	12
2.3.3	Rafinace sekundárního hliníku.....	12
2.3.4	Recyklace v plamenných nístějových pecích.....	12
2.3.5	Recyklace v rotačních pecích.....	13
2.3.6	Recyklace bez přítomnosti solí	13
2.4	Solná struska.....	14
2.4.1	Vznik solné strusky	14
2.4.2	Složení solné strusky.....	15
2.4.3	Průmyslové zpracování solné strusky	16
2.4.4	Využití vznikajících plynů	17
2.4.5	Využití nekovových zbytků z recyklace solné strusky	18
3	Experimentální část.....	19
3.1	Použité suroviny	19
3.2	Sítová analýza.....	19
3.3	Postup stanovení obsahu rozpustných látek	20
3.4	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF).....	21
3.5	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	22
4	Výsledky a diskuze.....	23
4.1	Distribuce velikosti částic solné strusky.....	23
4.2	Výsledky zkoušek rozpustnosti	25

4.3	Prvkové složení nerozpustných částí jednotlivých frakcí.....	27
4.4	Fázové složení rozpustných i nerozpustných podílů	31
4.4.1	Rozpustné látky	31
4.4.2	Nerozpustné látky.....	31
5	Závěr.....	33
6	Seznam použité literatury	34
7	Seznam použitých zkratk.....	37
8	Přílohy	38

1 ÚVOD

Solná struska je majoritním odpadem sekundární výroby hliníku, která díky dlouhodobým snahám o snížení dopadu činnosti člověka na životní prostředí nabývá stále většího významu v poměru k produkci z primárních zdrojů. Zpracování této strusky s vysokým obsahem rozpustných solí, jako reziduí z tavení, je velmi aktuálním problémem. Rovněž díky omezením, která přináší zařazení tohoto sekundárního produktu mezi nebezpečné odpady v zemích Evropské Unie, je řešení této problematiky velice aktuální.

V současné době se solná struska zpracovává jak suchými procesy, tak procesy mokřými. Suchá cesta zpracování stále převažuje, a to z důvodu nižších požadavků na technologická zařízení, nižších požadavků na investice i následný provoz. Touto metodou je ovšem dosahováno nižší účinnosti oproti metodě mokré. Suchá metoda má za prioritní cíl získání zbytkového kovového hliníku, který bývá v těchto struskách obvykle obsažen v 10 až 15 % koncentraci. Tento postup s sebou ovšem nese problémy se zneškodněním zbylého odpadu, u kterého při uložení na skládkách hrozí kontaminace ovzduší škodlivými plyny, především amoniakem. Dále tento pevný zbytek po oddělení pevného hliníku obsahuje více než 30 % rozpustných solí, především chloridů. Tím by v případě dešťů byla kontaminována okolní půda, či spodní vody.

Zařazení těchto reziduí z recyklace hliníku mezi nebezpečné odpady tak přispívá k významnosti zpracování solných strusek mokrou cestou a snahám o nalezení využití pro maximum obsažených složek. Složení solných strusek se mění v závislosti na použitém šrotu a množství a typu přidaných tavin. Proto je nutné proces zpracování flexibilně modifikovat podle složení vstupního materiálu – solné strusky.

Efektivní a cílené zpracování sekundárních surovin je jednou ze základních podmínek trvale udržitelného rozvoje, z toho důvodu je velmi důležité se opětovným využitím již použitého zabývat a věnovat mu značnou pozornost.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Hliník

Hliník je nejrozšířenějším kovovým prvkem na Zemi a odhaduje se, že tvoří přes 8 % zemské kůry. Jedná se o silně elektropozitivní kov s vysokou afinitou ke kyslíku. Díky tomu se v přírodě vyskytuje pouze ve formě sloučenin. Hliník je kujný a tažný kov stříbřitě bílé barvy s hustotou 2700 kg/m^3 a teplotou tání $660 \text{ }^\circ\text{C}$. Vyznačuje se dobrou tepelnou i elektrickou vodivostí. Hliník krystalizuje v kubické plošně centrované krystalové mřížce. I přes svou vysokou reaktivitu je za běžných podmínek vůči vzduchu a vodě mimořádně stálý, jelikož se pokrývá tenkou vrstvou oxidu hlinitého, která zabraňuje další korozi [1], [2].

Produkce hliníku je nejvyšší ze všech neželezných kovů. V roce 2010 se celková produkce hliníku blížila 56 milionům tun. Z toho asi 38 milionů tun připadá na primární hliník. Největšími producenty jsou v současnosti Čína (39 %), Rusko (9 %) a Kanada (7 %). Mezi největší producenty bauxitu patří Austrálie (32 %), Brazílie (15 %) a Čína (14 %) [3].

2.1.1 Výskyt hliníku v přírodě

V přírodě se hliník nachází v přibližně 250 minerálech. Přehled nejdůležitějších minerálů uvádí tabulka 1. Nejdůležitější rudou pro výrobu hliníku je bauxit. Složení bauxitové rudy je závislé na původu horniny a jejím geologickém stáří. Hlavními složkami tvořícími bauxit jsou hydratované formy oxidu hlinitého gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$), boehmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) a diaspor ($\alpha\text{-AlOOH}$). Významné skupiny minoritních minerálů přítomných v bauxitu jsou železité, titanové, jílové a silikátové minerály. Dále také bauxit obsahuje velké množství stopových prvků a minerálních nečistot [4], [5], [6].

Tabulka 1: Přehled důležitých minerálů obsahujících hliník [4]:

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

2.1.2 Slitiny hliníku

V praxi se více než čistého hliníku využívá široké škály jeho slitin. Slitiny hliníku jsou nemagnetické, odolné vůči korozi a mají dobré mechanické vlastnosti, které lze dále zlepšit vytvrzováním. Hlavními prvky pro tvorbu slitin jsou měď, křemík, hořčík, zinek a mangan. Další kovové prvky se přidávají do slitin v malém množství či jsou přítomny jako nečistoty [6], [7].

Slitiny hliníku se dělí na slitiny tvářené či slévárenské. V tvářených slitinách je přítomno pouze malé množství příměsí, které se v nich vyskytují převážně v tuhém roztoku. Díky jejich dobré tvárnosti jsou vhodné pro využití ve formě především plechovek, trubek, drátů či profilů [7]. Nejvýznamnějšími představiteli této skupiny jsou slitiny typu Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Mg-Mn a Al-Mn [6], [7].

Při vyšším obsahu příměsí se tyto částečně vylučují a tvoří heterogenní směs. Tím se snižuje tvárnost, ale zlepšuje se vhodnost slitiny pro zpracování sléváním. Hlavním přidaným prvkem je v těchto slitinách křemík, jehož obsah může dosahovat až 25 %. Nejběžnějšími slévárenskými slitinami jsou slitiny typu Al-Si-Cu, Al-Si a Al-Si-Mg [6], [7].

2.1.3 Využití hliníku

Hliník se využívá jak ve formě čistého hliníku, tak především ve formě slitin. Hliník v čisté formě se uplatňuje především v elektrotechnice. Jeho slitiny nachází široké využití napříč mnoha průmyslovými odvětvími. Spotřebu v jednotlivých odvětvích ukazuje tabulka 2. Sekundární hliník nachází největší využití v automobilovém průmyslu. Ve formě slévárenských slitin je zde využíváno až 90 % celkové produkce sekundárního hliníku. Naproti tomu ve stavebnictví je převážně využíván hliník z primární výroby [6], [8].

Tabulka 2: Podíl spotřeby hliníku v jednotlivých průmyslových odvětvích [8]

Automobilový průmysl	36 %
Stavebnictví	26 %
Obalové materiály	17 %
Strojírenství	14 %
Ostatní	7 %

2.2 Primární výroba hliníku

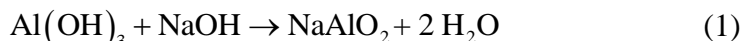
I přes velké množství hornin obsahujících hliník se k jeho průmyslové produkci využívá téměř výhradně bauxit [7]. Dnes se k produkci hliníku z vytěženého bauxitu využívá dvoustupňového procesu. V prvním kroku se Bayerovou metodou získává z bauxitu Al_2O_3 . Ten pak slouží k elektrolytickému získávání hliníku [4], [9].

2.2.1 Výroba Al_2O_3

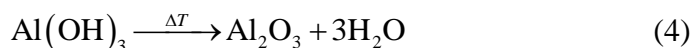
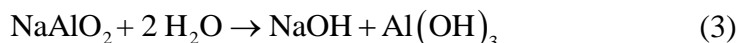
Oxid hlinitý lze z rud díky jeho amfoternímu charakteru získávat jak kyselými, tak zásaditými metodami. Je znám i způsob získávání oxidu hlinitého elektrotermicky. Prakticky všechen komerčně produkováný oxid hlinitý je ovšem získáván Bayerovou metodou. Výrobní

podmínky jako například jemnost mletí, teplota a tlak v autoklávu či koncentrace roztoku NaOH jsou závislé na konkrétním složení využívaného bauxitu a rafinerie jsou proto navrhovány pro zpracování specifického druhu bauxitové rudy. Při tomto procesu jsou využívány bauxity s nízkým obsahem SiO₂ (2-5%) [4], [5].

První fází je úprava bauxitu. Ta zahrnuje vymytí jílových minerálů a sušení bauxitu následované drcením a mokrým mletím v roztoku hydroxidu sodného. V dalším kroku následuje loužení v autoklávu hydroxidem sodným. Loužení probíhá za zvýšeného tlaku a teplot od asi 140 °C do asi 323 °C a dochází zde k následujícím reakcím:



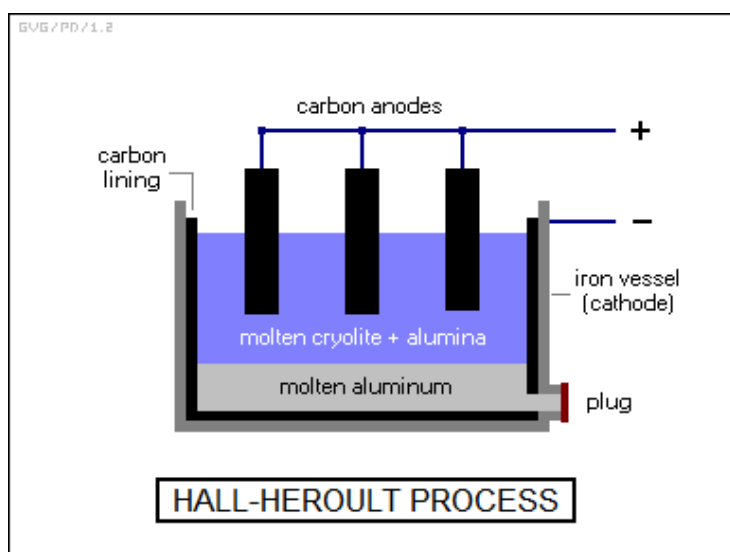
Vzniklý roztok hlinitanu sodného se poté odděluje od nerozpustných oxidů železa, křemíku a titanu, ze kterých vzniká tzv. červený kal. Z roztoku se poté vysráží hydroxid hlinitý a matečný louh je po zahuštění opět použit k mokrému mletí. V posledním kroku vzniká kalcinací hydroxidu hlinitého čistý oxid hlinitý [2], [4], [5].



Mezi alternativní způsoby výroby oxidu hlinitého patří spékací metoda a kombinovaná Bayerova metoda, které jsou využívány pro zpracování bauxitů s obsahem oxidu křemičitého 8-15 %, či metoda získávání Al₂O₃ z nefelinů [9].

2.2.1 Hall Heroultův proces

Elektrolytická redukce Al₂O₃ je energeticky nejnáročnějším krokem primární produkce hliníku. Spotřeba energie potřebné k získání jedné tuny hliníku činí asi 13 tisíc kWh. Kvůli vysokému bodu tání oxidu hlinitého se elektrolýza provádí v tavenině složené typicky ze 75-90 % Na₃AlF₆, 2-8 % Al₂O₃, do 10 % AlF₃, a 5 % CaF₂. Při tomto složení vzniká eutektická směs s bodem tání kolem 960 °C. [2], [5].



Obrázek 1: Schéma Hall Heroultova procesu [10]

Elektrolýza probíhá v ocelové vaně (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**), jejíž dno je vyloženo uhlíkem a slouží tedy jako katoda na které se vylučuje hliník, jehož tavenina poté přebírá funkci katody [6]. Nad taveninou hliníku se nachází elektrolyt s jednou nebo více zanořenými uhlíkovými katodami, na kterých se vylučuje kyslík, který reaguje s materiálem anody. Při anodové reakci (5) tedy anoda postupně uhořívá [2], [4].



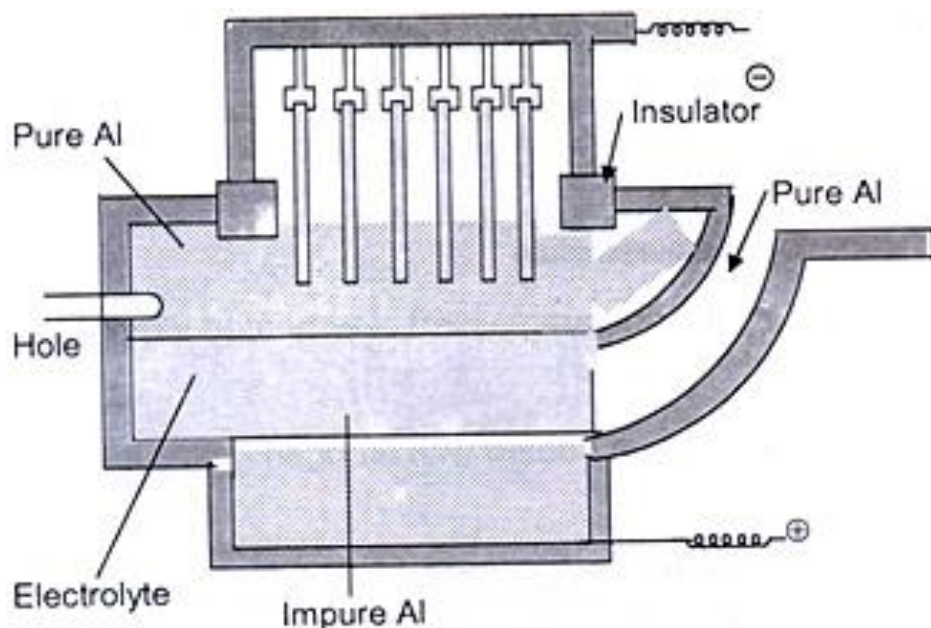
Hliník se vylučuje na dně elektrolyzáru při katodové reakci (6) a vzniklá tavenina hliníku se z elektrolyzáru odstraňuje odpichem.



Hall Heroultovým procesem se vyrábí hliník o čistotě 99,5 % [4], [9].

2.2.2 Rafinace Hliníku

Rafinací hliníku se zvyšuje čistota hliníku získaného Hall Heroultovým procesem. Pro získání hliníku o čistotě 99,99 % se využívá trojvrstvé rafinace (Obrázek 2). Tento proces probíhá v elektrolyzáru, jehož dno slouží jako anoda. Na dně se nachází slitina hliníku s 30–40 % mědi. Prostřední vrstvu tvoří elektrolyt složený z 55–60 % BaCl₂, 35–40 % kryolitu a až 4 % NaCl. Elektrolyt má nižší hustotu než slitina hliníku a mědi, ale vyšší než čistý hliník, který se vylučuje na katodě a odčerpává se z hladiny [5], [9].



Obrázek 2: Schéma trojvrstvé rafinace hliníku [11]

Pro získávání hliníku čistoty až 99,9999 % se využívá zonální tavby. Opakovaným postupným tavením úzké zóny hliníkové tyče se nečistoty difúzním transportem přesouvají k jejímu konci, který se oddělí a zůstane kov extrémně vysoké čistoty. Kvůli vysoké reaktivitě hliníku je nutné provádět zonální tavbu hliníku v inertní atmosféře či vakuu [5].

2.3 Sekundární výroba hliníku

Sekundární výroba hliníku nabývá v posledních letech stále většího významu. U hliníku je jeho recyklace obzvláště důležitá vzhledem k vysoké energetické náročnosti primární výroby a jejím dopadům na životní prostředí. V současnosti je produkce hliníku odpovědná za 1 % celosvětové produkce skleníkových plynů. Při produkci jedné tuny sekundárního hliníku činí úspora energie oproti primární výrobě až 95 % a emise skleníkových plynů činí pouhých 5 % [12].

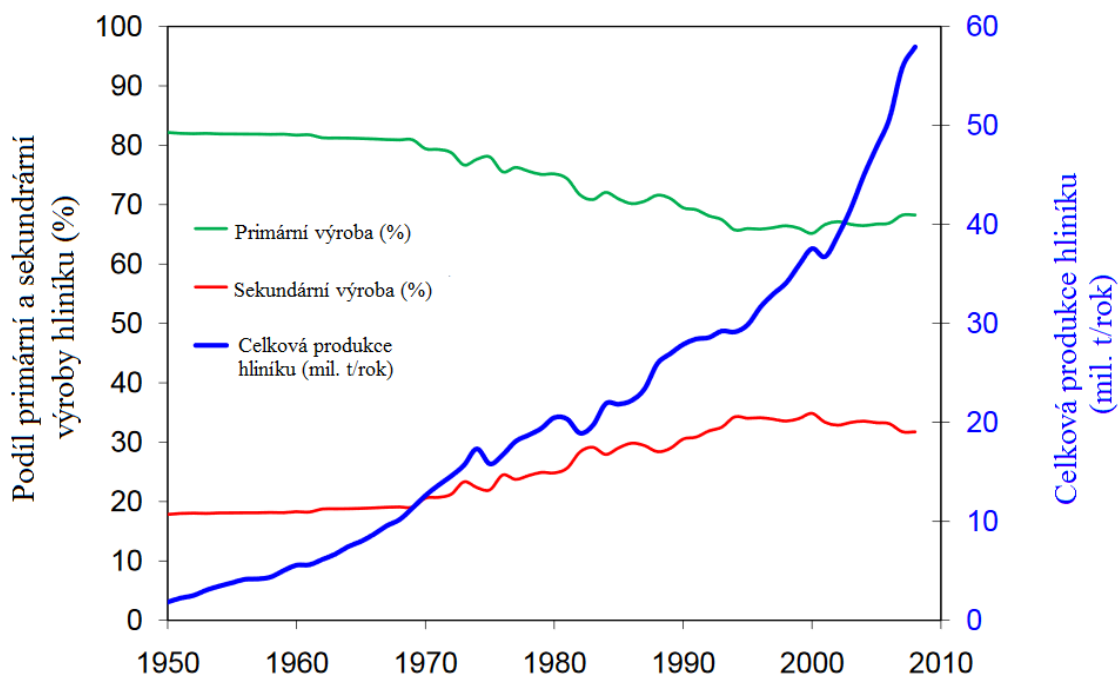
Základními materiály využívanými k recyklaci jsou hliníkový šrot a hliníkové strusky. Hliníkový šrot lze dělit na dvě hlavní kategorie. První z nich je odpad vznikající při výrobních procesech jako jsou pelety, odřezky plechů, tyčí atd. Tento odpad je díky malému obsahu nečistot možno tavit bez větších příprav s téměř 100% návratností obsaženého hliníku. Druhým typem hliníkového šrotu je tzv. starý hliníkový šrot, mezi který patří např. obaly, plechovky, automobilové díly atd. Tento je většinou silně znečištěn cizími prvky a organickými látkami. K jeho zpracování je nutný několikastupňový proces, který zahrnuje mechanické úpravy, zbavení nečistot a tavení v plamenných nístějových či rotačních pecích [6], [13].

Základními technologiemi mechanických úprav jsou paktování, které ulehčuje nakládání s materiálem při dalších operacích, a drcení. Drcení pak zvyšuje efektivitu magnetického třídění zpracovávaného odpadu a odstraňování organických látek, které se nacházejí ve velkém množství především na obalových výrobcích. Pro zbavování se organických povlaků, jejichž přítomnost by snižovala efektivitu tavení, se nejčastěji využívá rotačního bubnu. Jako zdroj energie pro oxidaci organických látek zde slouží plynové či naftové hořáky a vzduch pro podporu hoření je přiváděn od výstupu zařízení a plní tedy i funkci chlazení výstupního materiálu. Teplota při tomto procesu nesmí přesáhnout 400 °C. Při vyšších teplotách se prudce zvyšuje rychlost oxidace kovového hliníku a docházelo by dodatečným ztrátám recyklovaného kovu [6].

Takto zpracovaný odpad se poté taví v plamenných nístějových či rotačních pecích pod krycí vrstvou solí a tavenina získaného kovu se dále rafinuje. Teplota tavby se pohybuje v rozmezí 700–800 °C pro recyklaci hliníkového šrotu i pro zpracování hliníkových strusek. Použití solí při recyklaci s sebou ovšem přináší další problémy spojené s likvidací solné strusky, která významně zvyšuje celkovou cenu procesu [6], [12].

2.3.1 Srovnání primární a sekundární výroby hliníku

V roce 1990 činila světová produkce hliníku asi 28 milionů tun a podíl sekundární výroby byl přes 8 milionů tun. V roce 2010 se celková produkce blížila 56 milionům tun, z čehož 18 milionů tun připadalo na recyklovaný hliník. Trend výroby hliníku mezi lety 1950 a 2010 znázorňuje obrázek 3 [12].



Obrázek 3: Podíl výroby primárního a recyklovaného hliníku [12]

Nejvýznamnějším pevným odpadem primární výroby hliníku je červený kal. Vznikající množství kalu závisí na typu bauxitu použitého při výrobě a typicky se pohybuje od 0,3 do 2,5 t na 1 t hliníku a jeho roční produkce se odhaduje na 120 milionů tun. Nejvýznamnějším odpadem vznikajícím při recyklaci je solná struska, která vzniká v důsledku použití solí při tavení hliníkového šrotu. Množství vzniklé solné strusky je proměnlivé a závisí jak na složení vsázky, tak na technologii recyklace. Spotřebu energie a produkce odpadu srovnává tabulka 3 [14].

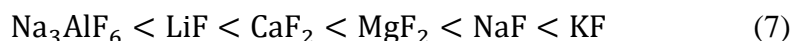
Tabulka 3: Srovnání primární a sekundární produkce hliníku [14]

	Primární výroba	Sekundární výroba
Spotřeba energie (GJ/t _{Al})	174	10
Atmosferické emise (kg /t _{Al})	204	12
Pevný odpad (kg /t _{Al})	2100–3650	400
Spotřeba vody (kg /t _{Al})	57	1,6

2.3.2 Tavicí směs

Tavicí směs se obvykle skládá z ekvimolární směsi NaCl a KCl a až 10 mol % fluoridů. Nejčastěji využívanými fluoridy jsou Na_3AlF_6 , NaF, KF a CaF_2 . Směs solí tvoří 20–65 % vsádky její hlavní funkcí je ochrana taveniny před oxidací vzdušným kyslíkem. Další role tavicí směsí jsou snížení teploty taveniny a odstranění oxidů a nečistot z taveniny. Při tavení dochází ke zvýšení viskozity a hustoty taveniny a způsobuje uvěznění části kovu v soli ve formě suspenze.

V tavenině se kapičky kovu pokrývají tenkou vrstvou oxidu, která dále brání jejich koalescenci. Fluoridy v tavicí směsi slouží ke snížení mezifázového napětí mezi solí a kovem. Sůl nejprve rozruší vrstvu oxidu, která je poté suspendována v tavenině soli a dochází ke koalescenci kapiček roztaveného Al. Účinnost k tomuto účelu využívaných fluoridů roste v následujícím pořadí [14], [12], [15], [16]:

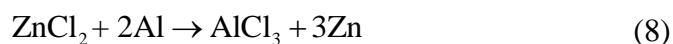


2.3.3 Rafinace sekundárního hliníku

Při sekundární výrobě hliníku je nutno taveninu zbavit nerozpustných nečistot (inkluzí). Toto se provádí filtrací a rafinací taveniny. Při filtraci lze využít aktivních filtrů, které zadržují inkluze adsorpcí či neaktivních filtrů, u kterých jsou vměstky odstraňovány mechanicky [4].

Dále se z taveniny odstraňuje rozpustný vodík. Nejčastěji využívanou metodou je probublávání taveniny inertními plyny (N_2 nebo Ar) při teplotě 700–800 °C. Tento proces je založen na difuzi rozpuštěného vodíku do bublin inertního plynu. Výhodou tohoto procesu je, že bubliny inertního plynu také pomocí adsorpce zbavují taveninu obsažených inkluzí [4].

Dalším způsobem odplynění taveniny je rafinace pomocí solí, kdy dochází k reakci chloridu kovu s hliníkem a poté k difuzi vodíku do bublin AlCl_3 . Kovy vznikající reakcí ovšem ovlivňují složení výsledné slitiny [4].



Omezeně využívané metody zbavování se rozpuštěného vodíku jsou odplyňování sníženým tlakem, které klade vysoké nároky na použité vybavení a zvyšuje cenu výroby, a pomocí chloru, jehož nevýhodou je vysoká toxicita. Na popularitě ovšem nabírá odplyňování založené na vyvolání kavitace v tavenině pomocí ultrazvuku. [4], [12], [17].

2.3.4 Recyklace v plamenných nístějových pecích

Při použití plamenných nístějových pecí se při tavení vsázky uplatňuje především přenos tepla sáláním z plynového hořáku na strop a stěny pece odkud se odráží do taveniny. Kapacita těchto pecí se pohybuje v rozmezí 13–45 t a účinnost činí pouhých 15–39 %. Účinnost lze zvýšit až o 15 % při využití rekuperace tepla. Hlavními výhodami použití těchto pecí je velká kapacita a nízká cena údržby. Nevýhodami jsou nízká efektivita, vysoká ztráta hliníku oxidací a prostorová náročnost [9], [15].

Hliníkový šrot se taví spolu s vrstvou krycích solí. Tato vrstva se periodicky odstraňuje z hladiny taveniny a tvoří černou strusku. Díky vysoké teplotě strusky, se v ní obsažený hliník

při kontaktu se vzdušným kyslíkem oxiduje. Obsah kovového hliníku v černé strusce pohybuje v rozmezí 10-20 % a je závislý na efektivitě chlazení strusky. Dále obsahuje směs tavicích solí (40-55 %), Al_2O_3 (20-50 %) a další fáze vyskytující se v malých množstvích. [6], [9], [18].

2.3.5 Recyklace v rotačních pecích

Rotační pece (Obrázek 4) jsou druhým typem pecí využívaných pro tavení hliníkového šrotu. Tyto pece jsou typicky schopné produkovat mezi 500 a 700 kg hliníku za hodinu. Tavení probíhá pod krycí vrstvou směsi solí při teplotě 700-750 °C a teplota odpadních plynů běžně dosahuje až teploty 1000 °C. Jejich výhodou je možnost zpracování velmi znečištěného hliníkového šrotu. Nevýhodami jsou energetická náročnost a velké množství produkovaného odpadu. Na produkci jedné tuny hliníku může vznikat až 500 kg solné strusky [9].



Obrázek 4: Rotační pec pro recyklaci hliníku [19]

2.3.6 Recyklace bez přítomnosti solí

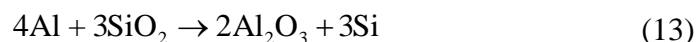
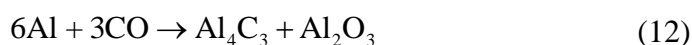
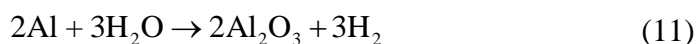
Kvůli obtížím, které přináší zpracování solných hliníkových strusek, jsou vyvíjeny metody recyklace, které nevyžadují použití krycích a tavicích solí. Tyto metody jsou především využívány pro recyklaci bílé strusky (z primární výroby a zpracování hliníku) a černé strusky (ze sekundární výroby za použití plamenných nístějových pecí). Celý proces je nutno provádět v inertní argonové atmosféře z důvodu zamezení oxidace hliníku. [20]

Hlavními využívanými technologiemi vyhřívání pece jsou tavení pomocí plazmového hořáku a tavení pomocí elektrického oblouku mezi párem grafitových elektrod. Mechanické míchání taveniny se zajišťuje použitím rotační pece [20].

2.4 Solná struska

2.4.1 Vznik solné strusky

Solná struska je odpadem vznikajícím při sekundární výrobě hliníku. Při tavbě hliník reaguje s okolní atmosférou a nečistotami přítomnými v tavenině. Konkrétní složení strusky je závislé na podmínkách tavby a složení vsázky. Složení a podoba strusky je také ovlivněna podmínkami chlazení při kontaktu s vnější atmosférou po odstranění z pece. Struska může mít podobu bloků, velkých částic či prášku. Množství získaného hliníku se pohybuje mezi 65–75 % a za většinu ztrát kovu jsou zodpovědné následující reakce:



Při koalescenci kapiček roztaveného kovu rozbíjí tavící soli vrstvu Al_2O_3 , kterou se kovový hliník pokrývá a ten tak přechází do tavící směsi solí. K oxidaci hliníku přítomného ve strusce dochází kromě samotné tavby také při chlazení strusky po odstranění z pece. Přítomné organické látky (oleje, nátěry, části sendvičových kompozitů atd.) zanechávají ve strusce uhlík zodpovědný za vznik Al_4C_3 . AlN vzniká při reakci s dusíkem či při tavení strusek obsahujících AlN , kdy z taveniny přechází do solné strusky. Fosfidy a sulfidy hlinité vznikají reakcí hliníku s fosforečnany a sírany přítomnými ve vsádce. [9], [16].

2.4.2 Složení solné strusky

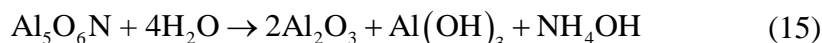
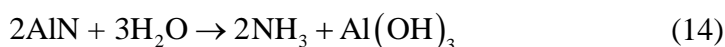
Solná struska má komplexní složení, závislé na tavicím procesu. Běžné složení solných strusek je následující: kovový hliník (3–9 %), oxidy (20–50 %) mezi které patří Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SiO_2 a MgO , tavící soli NaCl a KCl (50–75 %), další složky zahrnující NaI , Al_4C_3 , Al_2S_3 , Si_3P_4 , Na_2SO_4 , Na_2S a Na_3AlF_6 . Tyto sloučeniny vznikají především reakcí se vzduchem a vzdušnou vlhkostí. Jejich vznik lze tedy do jisté míry regulovat správnou volbou procesních podmínek. Další sloučeniny bývají přítomny v malém až stopovém množství v závislosti na chemickém složení recyklovaného materiálu a jejich přítomnost je velmi proměnlivá. Příklad složení solné strusky ukazuje tabulka 4 [21], [22].

Tabulka 4: Chemické složení solné strusky [22]

Prvek	Obsah (% hmot.)
Al	37,2
Cl	9,39
Na	8,52
N	7,53
F	5,15
K	3,18
Mg	2,59
Si	2,09
Fe	0,82
Ca	0,72
C	0,55
Ti	0,13
Zn	0,089
P	0,065
Mn	0,057
Ba	0,037
S	0,020
Pb	0,019
V	0,013

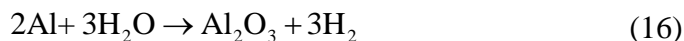
Díky svým vlastnostem je solná struska klasifikována v zemích Evropské Unie jako nebezpečný odpad. Problematická je především přítomnost látek rozpustných ve vodě a látek reagujících s vodou za vzniku hořlavých, výbušných, jedovatých či dráždivých plynů. Uvolňujícími plyny jsou NH_3 , CH_4 , PH_3 , H_2 a H_2S [9].

Amoniak se uvolňuje hydrolýzou nitridů.



Díky své rozpustnosti ve vodě může zvyšovat pH podzemní vody a způsobuje nepříjemný zápach. Při vysokém pH se také rozpouští vrstva oxidu na kovovém hliníku přítomném

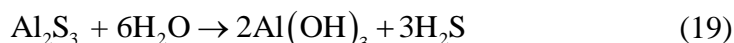
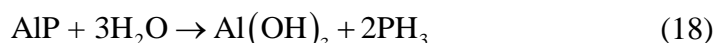
v solné strusce a ten poté reaguje s vodou za uvolňování H_2 který se vzdušným kyslíkem tvoří výbušnou směs [9].



Methan vzniká při reakci Al_4C_3 s vodou.

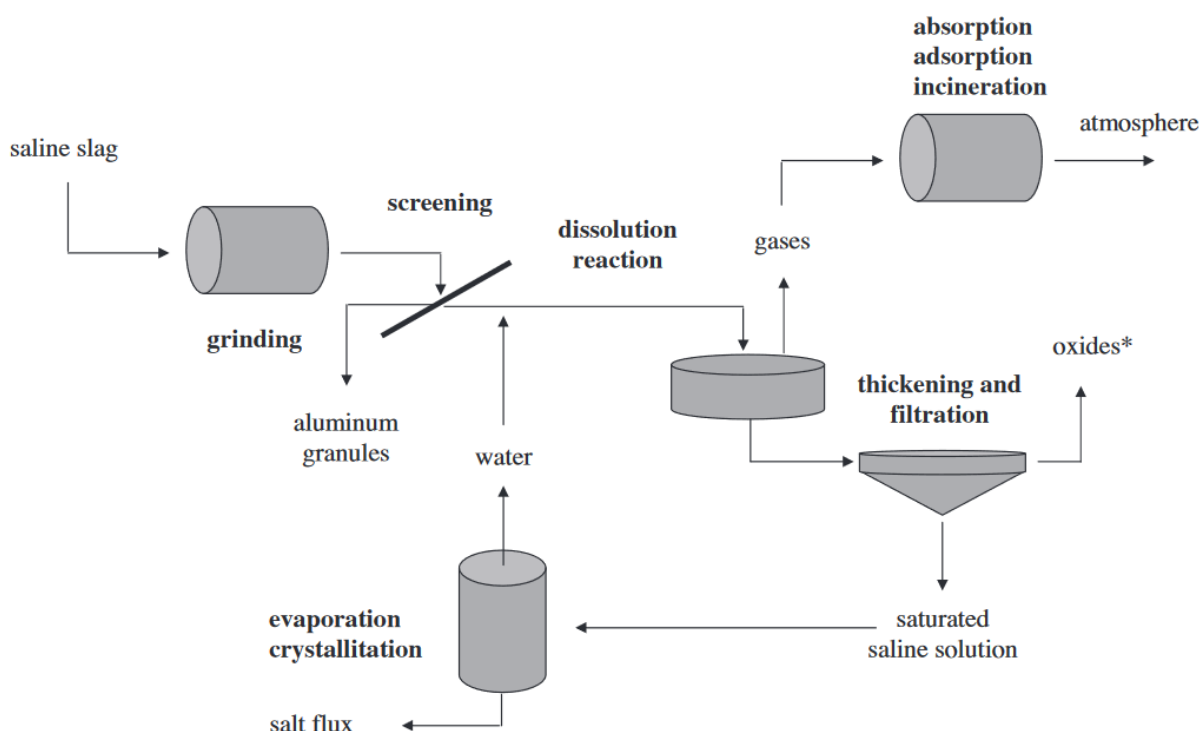


Fosfan a sulfan mohou vznikat reakcí AlP resp. Al_2S_3 s vodou či vzdušnou vlhkostí [9].



2.4.3 Průmyslové zpracování solné strusky

Běžně využívané průmyslové procesy k recyklaci solné strusky obvykle zahrnují suchou a mokrou fázi. Schéma zpracování znázorňuje obrázek 5. Suchá fáze zahrnuje drcení či mletí strusky a síťování pomocí jednoho či dvou sít. Zde se odděluje frakce bohatá na hliník na základě větší křehkosti nekovové části solné strusky. Frakce, která zůstává na sítu obsahuje běžně více než 50 % kovového hliníku a znovu se vrací do sekundární výroby. Chování kovu při mletí je ovšem také ovlivněno přítomností legujících prvků ve slitině. Někdy také dochází k dalšímu třídění hliníku např. pomocí elektrostatických či pneumatických separátorů. Zbylá část solné strusky je poté buď uložena na kontrolované skládce či dále zpracovávána mokrou cestou [21], [23].



Obrázek 5: Schéma procesu zpracování solné strusky mokrou cestou [21]

Mokrá fáze zpracování strusky rozděluje rozpustné soli od nerozpustných oxidů. Loužení lze provádět jak ve vodě, tak v zásaditém i kyselém prostředí. Při tomto kroku dochází

k uvolňování toxických plynů dle reakcí uvedených v kapitole 2.4.2. Na 1 t zpracované strusky se při loužení uvolňuje až 10 m³ plynů. Sůl se poté z roztoku získává rekrystalizací. Loužení probíhá typicky několik hodin. Teplota vody se u jednotlivých procesů výrazně liší a pohybuje se od 20°C až do 100°C. Z důvodu úspory energie a času, je množství vody použité při loužení zvoleno tak, aby se výsledná koncentrace solí blížila koncentraci nasyceného roztoku a bylo minimalizováno množství odpařované vody při následném zahušťování a krystalizaci [9], [21].

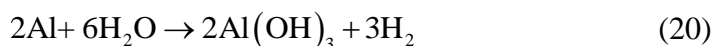
Recyklaci černé a solné strusky se světově zabývá několik společností. Prvním patentovaným procesem byl systém společnosti Engitec Technologies S.p.A v roce 1977 v Itálii. Tento proces zahrnuje drcení a sítování, loužení a filtraci, zneškodnění plynu a v posledním kroku krystalizaci solí z výluhu. Při tomto procesu je loužení spojeno s mokrým mletím. Oxidické zbytky mají po promytí velmi nízký obsah chloridů (méně než 2 %) a jsou tedy vhodné pro další průmyslové využití např. v cementářském průmyslu. Teplo získané při spalování reakčních plynů je využito jako zdroj energie pro rekrystalizaci rozpustných solí [9].

V České republice se zpracováním solné strusky a hliníkových stěrů zabývá společnost KVS-Ekodivize. Struska se rozdělí na frakci chudou a bohatou na kovový hliník. Dále se zpracovává pouze frakce s vysokým obsahem hliníku. Obsah hliníku v bohaté frakci se typicky pohybuje mezi 30 a 55 % a její granulometrie mezi 1–4 mm. Tato frakce se poté dvakrát promývá 500 l vody na 1 t zpracovávaného materiálu. Tímto lze dosáhnout snížení obsahu solí až na 1 %. Struska se poté vsype do kontejneru, kde se během asi 10 hodin vysuší reakčním teplem uvolněným při hydrolytických reakcích popsanych v kapitole 2.4.2. Zde dochází k nárůstu teploty až na 90 °C, uvolňování reakčních plynů a poklesu obsahu hliníku ve zpracovávaném materiálu. Smícháním s organickými pojivy a vodou vzniká směs s obsahem hliníku vyšším než 40 %, kterou lze po vylisování a sušení využít jako legovací aditivum při výrobě oceli [24].

2.4.4 Využití vznikajících plynů

Plyny vznikající při recyklaci strusky (především H₂, NH₃, H₂S, CH₄ a v některých případech PH₃ a HCN), vyžadují kvůli své hořlavosti a toxicitě úpravu procesu. Oxidovatelné plyny se zpracovávají spalováním. Získanou energii lze poté využít při rekrystalizaci solí. NH₃ lze absorpcí kyselinou sírovou přeměnit na NH₄SO₄, který nachází další využití například jako hnojivo. U strusek, ze kterých se uvolňuje PH₃ a H₂S se tyto z uvolňovaného plynu odstraňují sorpcí na aktivní uhlí či další sorbenty. U většiny současných, v praxi využívaných procesů, se ovšem z ekonomických důvodů využívá pouze spalování odpadního plynu [9], [21].

Zkoumána byla také možnost získávání vodíku ze solné strusky. Navržený postup je založen na reakci hliníku v zásaditém vodném prostředí dle reakce:



Získaný vodíkový plyn by poté mohl sloužit jako palivo. Dále díky exotermické povaze uvedené reakce, by uvolňované teplo mohlo být použito na vysušení získaného Al(OH)₃.

Praktická využitelnost a ekonomická výhodnost této metody ovšem zatím nebyla dostatečně prozkoumána [9][23].

2.4.5 Využití nekovových zbytků z recyklace solné strusky

Po separaci hliníku a rozpustných látek zbývá nekovový odpad, jehož hlavní vyskytující se fází je Al_2O_3 . Další složení závisí především tavicím procesem a podmínkách při chladnutí a uskladnění strusky. Tato frakce je zbavena rozpustných a reaktivních sloučenin a je tedy možné její uložení na skládce. Další využití nekovových zbytků se odvíjí od jejich fázového složení a obsahu chloridů. V případě že obsah chloridů překračuje i po mokřím zpracování strusky požadované limity, může být nutné další promývání produktu vodou [9], [21].

Díky vysokému obsahu Al_2O_3 nachází přímé využití jako plnivo ve stavebnictví či kompozitních materiálech, přísada do cementu, minerální vaty a pro výrobu tradičních i žáruvzdorných keramických výrobků [9], [21].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny

Solná struska ze slévárny zpracovávající hliníkový šrot

- Vzorek strusky odebraný z dolní části kokily
- Vzorek strusky odebraný ze střední části kokily
- Vzorek strusky odebraný z horní části kokily

3.2 Síťová analýza

Síťová analýza je nejstarší a nejjednodušší metodou určení velikosti částic pevných látek. Tato metoda patří mezi frakcionační (separační) granulometrické metody. Aparatura pro síťovou analýzu se nejčastěji skládá ze souboru sít s klesající velikostí otvorů. Pevné látky lze takto analyzovat jak v suchém stavu, tak v suspenzi. Pro prosévání v suspenzi se volí taková kapalina, ve které se částice pevné látky nerozpouští.

Mezi hlavní nevýhody síťové analýzy patří časová náročnost, a nepoužitelnost pro látky s nízkou mechanickou pevností, u kterých v průběhu prosévání dochází k rozpadu částic a granulometrické složení vzorku po analýze tedy neodpovídá skutečnému složení před analýzou. Nízkou vypovídací hodnotu má také analýza materiálů s nekulovými částicemi.

Síťová analýza se běžně využívá pro materiály s velikostí částic od cca 5 μm . U příliš malých částic nedostačuje jejich energie k překonání kohezních a adhezních sil. To vede ke vzniku aglomerátů či adhezi částic na povrch síta a jeho ucpávání.



Obrázek 6: Vibrační síťovací stroj Retsch AS 200 digit

Pro analýzu a frakcionaci zkoumané strusky byla zvolena síta s velikostí ok 1 mm, 0,8 mm, 0,4 mm, 0,1 mm a 0,063 mm. Takto sestavená soustava sít byla poté upevněna do vibračního síťovacího přístroje (Obrázek 6) a vzorek byl proséván po dobu 20 minut. Po uplynutí této doby byla zaznamenána hmotnost jednotlivých frakcí. Separované frakce byly poté uschovány pro stanovení obsahu rozpustných látek.

3.3 Postup stanovení obsahu rozpustných látek

Ze vzorků strusky odebrané z vrchní, střední a dolní částí kokily byly odebrány vzorky o hmotnosti 10,00 g. Navážka strusky byla v plastové uzavíratelné nádobě smíchána se 100 ml resp. 200 ml destilované vody o laboratorní teplotě a nádoba byla uzavřena. Takto připravené vzorky byly třepány při 12 ot./min po dobu 24 hodin na překlopné třepačce (Obrázek 7). Experiment byl pro každý vzorek a objem vody proveden 3x vedle sebe.



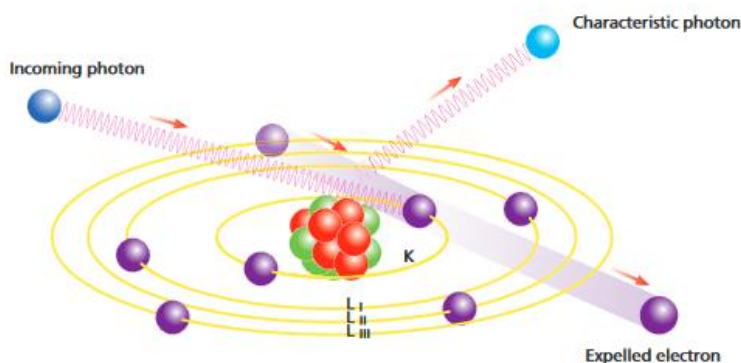
Obrázek 7: Třepačka překlopná GFL 3040

Po ukončení třepání byl výluh přefiltrován, filtrační koláč vysušen v sušárně při teplotě 105 °C a zvážen na analytických vahách. Z filtrátu byla odpařena veškerá voda a odparek byl poté dosušen v sušárně při teplotě 105 °C. Vysušený odparek byl zvážen na analytických vahách.

Dále byl stejným postupem stanoven obsah rozpustných látek u všech frakcí získaných při síťové analýze strusky. Při tomto stanovení byl zvolen objem destilované vody 100 ml a navážka strusky 10,00 g.

3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je rychlá, nedestruktivní analytická metoda, využívaná pro kvalitativní a kvantitativní analýzu prvkového složení zkoumaného vzorku. Nachází široké využití v mnoha průmyslových odvětvích. Limity detekce se u metody XRF pohybují v řádově v ppm. Pro prvky s vyšším protonovým číslem jsou limity detekce obecně nižší než pro lehké prvky [25].



Obrázek 8: Vznik sekundárního rentgenového záření [25]

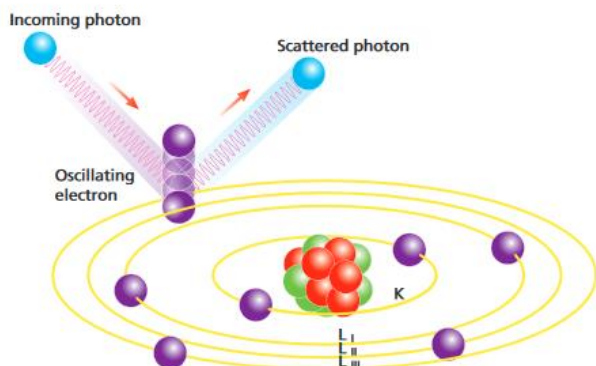
Při XRF spektrometrii je záření při dopadu na vzorek pohlceno atomem a energie fotonu je předána elektronu v hluboké slupce elektronového obalu. Z atomu je uvolněn elektron – dochází k ionizaci. Aby mohlo docházet k ionizaci atomu je nutno dodat tzv. budící energii větší nebo rovnu vazebné energii mezi elektronem a jádrem. Rychlé zaplňování mezer po uvolněných elektronech elektrony z vyšších energetických hladin atomového obalu je doprovázeno emisí charakteristického rentgenového záření (Obrázek 8). Energie přechodu mezi stejnými hladinami se u různých atomů liší a je závislá na protonovém čísle daného atomu. Vlnová délka emitovaného záření je tedy funkcí protonového čísla a umožňuje analýzu prvkového složení vzorku. Toto sekundární záření poté vstupuje do monochromátoru a je následně absorbováno scintilačním či plynovým detektorem, který jej převede na elektrický signál. Výstupem měření je fluorescenční spektrum [26], [27]. Při měření byl použit přístroj Delta Professional firmy Olympus (Obrázek 9).



Obrázek 9: Ruční spektrometr Delta Professional od firmy Olympus [28]

3.5 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je využívána pro stanovení fázového složení krystalických látek. Sledovaným jevem je zde pružný rozptyl rentgenového záření (Obrázek 10).

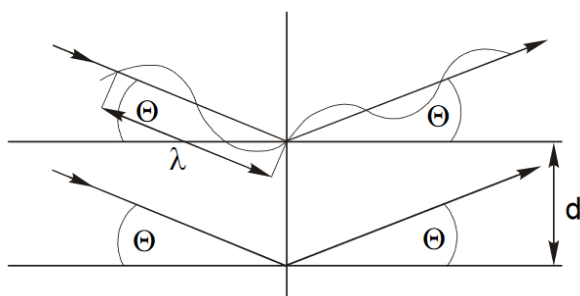


Obrázek 10: Pružný rozptyl rentgenového záření [25]

Krystalické látky se ve své struktuře vyznačují pravidelným uspořádáním atomů nebo molekul. Při dopadu monochromatického svazku rentgenových paprsků na krystal, dochází na atomech díky tomu, že vlnová délka záření je srovnatelná s mřížkovou vzdáleností, k difrakci uvnitř krystalu. Obrázek 11 schematicky znázorňuje difrakci rentgenového záření na mřížce. V některých směrech zde dochází interferenci (skládání) paprsků ve fázi a tím k zesílení záření. Pravidlo pro interferenci dvou paprsků popisuje Braggova rovnice:

$$2d \sin \theta = n\lambda ,$$

kde d je vzdálenost sousedních atomových rovin, θ je difrakční úhel, n je řád reflexe a λ je vlnová délka záření.



Obrázek 11: Difrakce paprsků rentgenového záření [29], vlevo

Obrázek 12: Příklad přístroje Empyrean od firmy Panalytical [30], vpravo

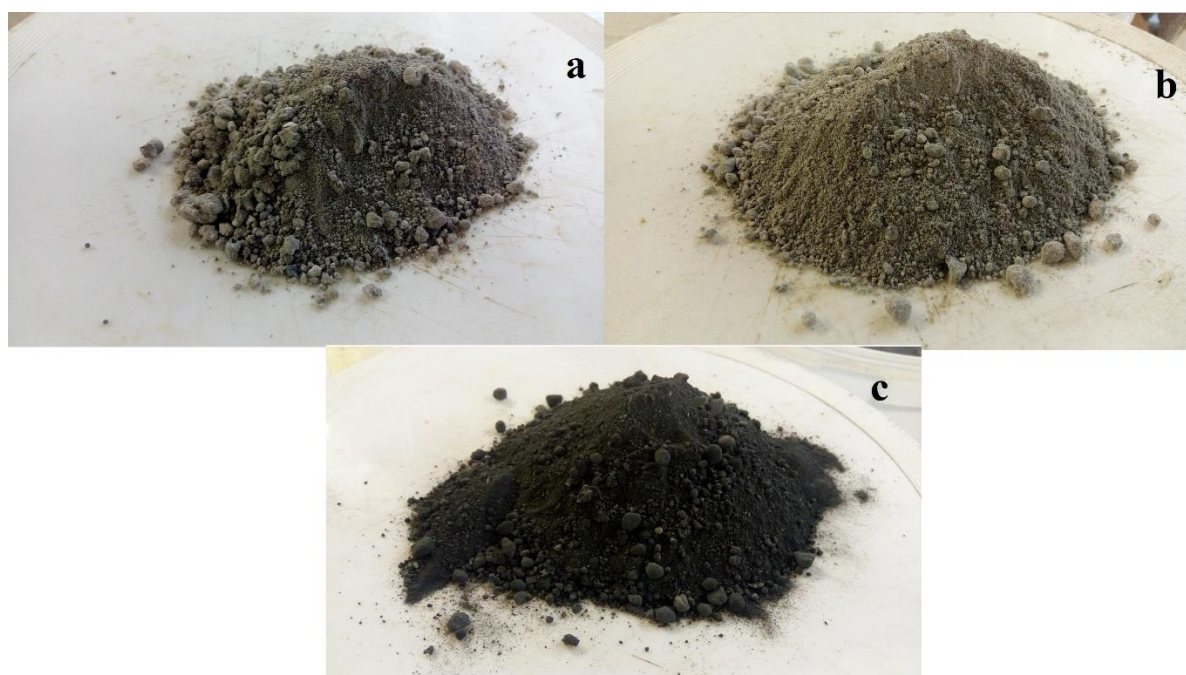
Z Braggovy rovnice vyplývá, že aby docházelo k difrakci paprsků, musí být jejich dráhový rozdíl roven celočíselnému násobku vlnové délky záření [25], [27], [29]. K analýze byl použit přístroj Empyrean firmy Panalytical (Obrázek 12).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Následující část práce pojednává o výsledcích měření popsaných v kapitole experimentální část.

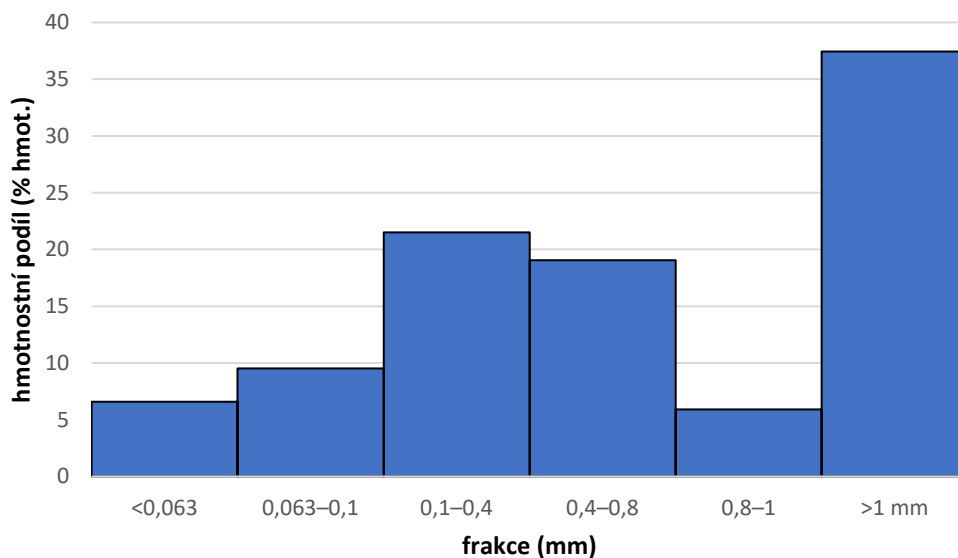
4.1 Distribuce velikosti částic solné strusky

Vzorky strusky byly odebrány z horní části kokily (dále H), střední části kokily (dále S) a dolní části kokily (dále D). U těchto vzorků (Obrázek 13) byla provedena síťová analýza dle postupu popsaného v kapitole 3.2. Separovány byly následující frakce: >1 mm (dále 1), 1–0,8 mm (dále 2), 0,8–0,4 mm (dále 3), 0,4–0,1 mm (dále 4), 0,1–0,063 mm (dále 5) a $<0,063$ mm (dále 6). Tyto byly poté využity pro další měření.

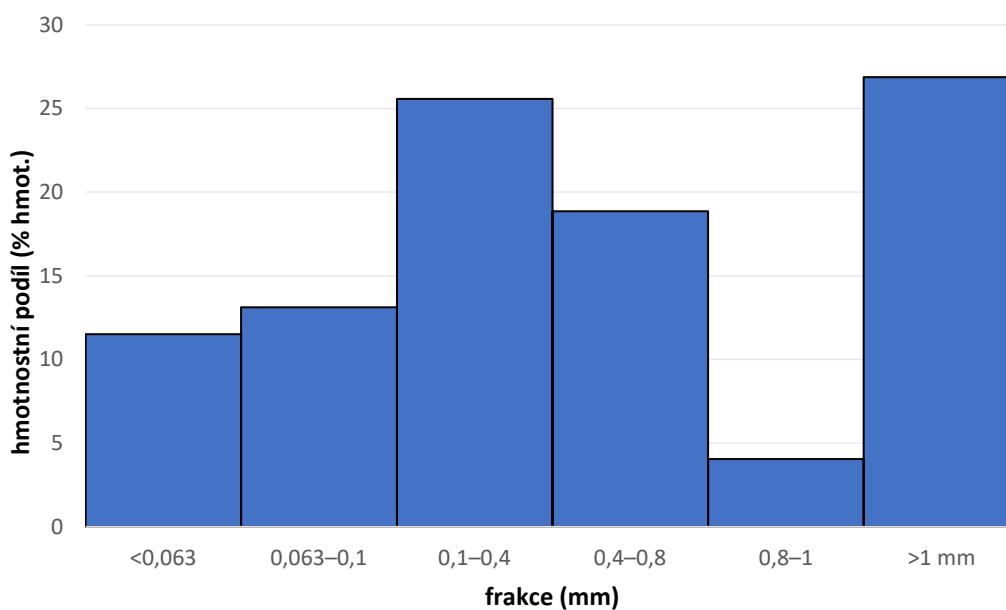


Obrázek 13: a – vzorek H, b – vzorek S, c – vzorek D

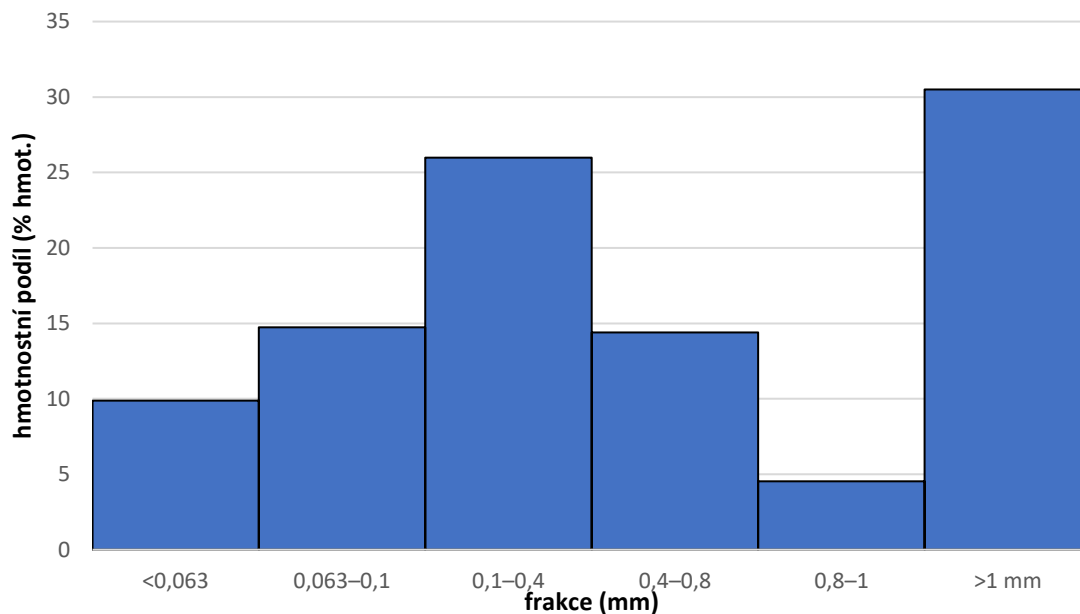
Výsledky síťové analýzy jsou uvedeny níže (Obrázek 14–Obrázek 16). Nejvíce zastoupeny byly u všech tří vzorků frakce >1 mm a 0,4–0,1 mm. Frakce 1–0,8 mm měla naopak hmotnost nejnížší.



Obrázek 14: Graf distribuce velikosti částic horní části kokily



Obrázek 15: Graf distribuce velikosti částic střední části kokily



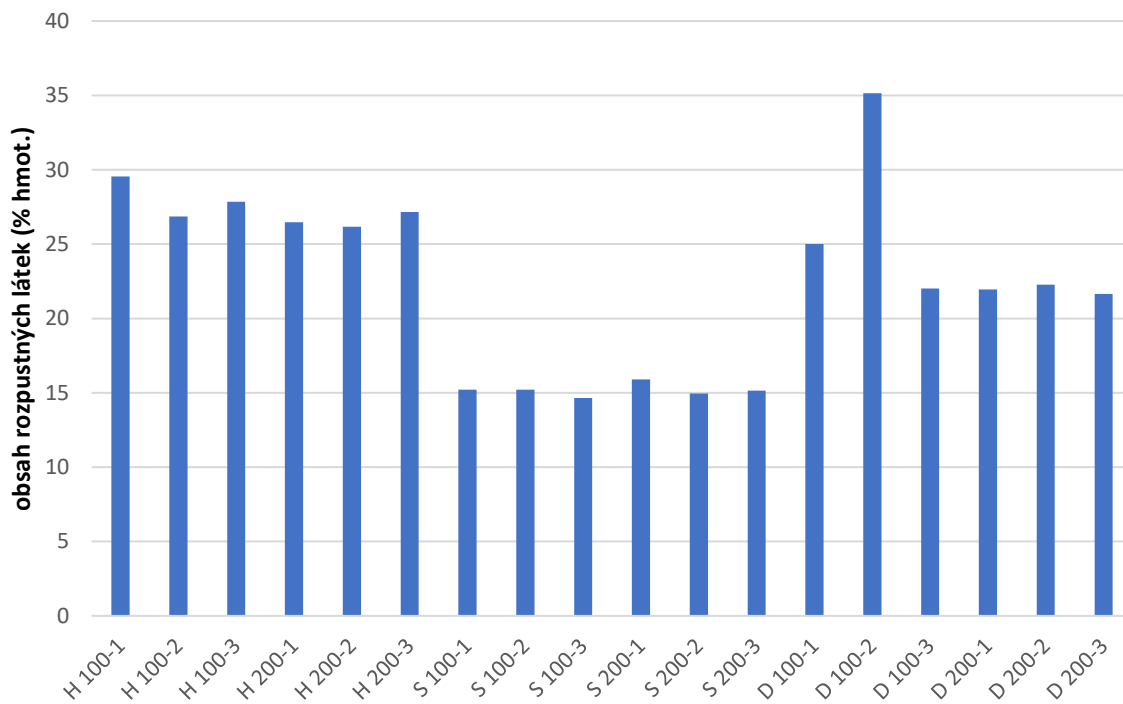
Obrázek 16: Graf distribuce velikosti částic spodní části kokily

4.2 Výsledky zkoušek rozpustnosti

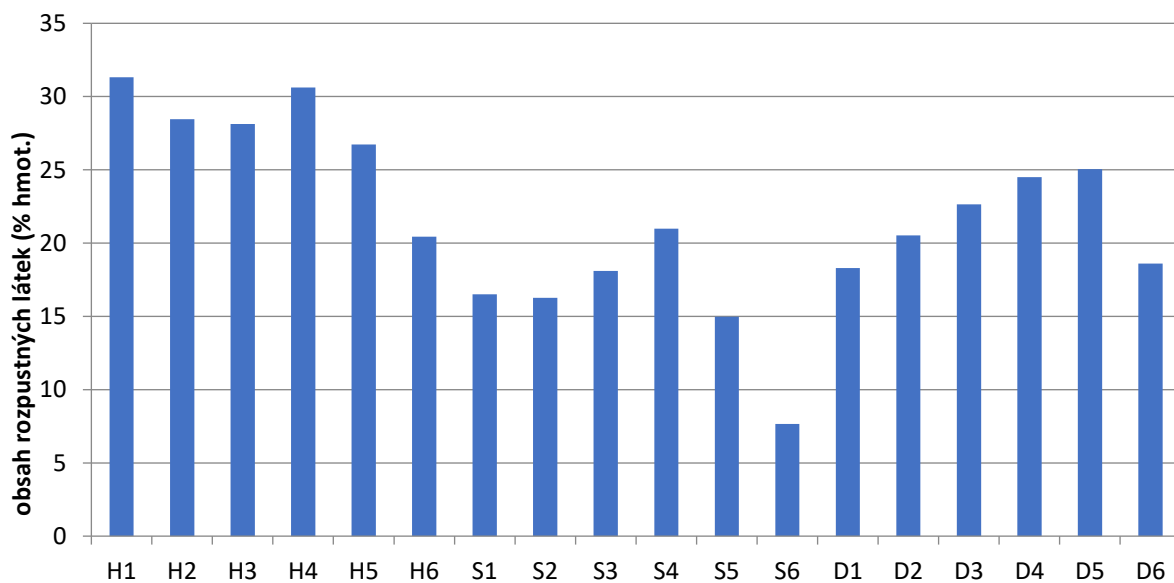
Zkoušky rozpustnosti byly provedeny dle postupu popsaného v kapitole 3.3. Cílem bylo nejprve provést stanovení celkového obsahu rozpustných látek ve zkoumané strusce a poté v jednotlivých frakcích. Obrázek 17 ukazuje výsledky první části stanovení. Z grafu lze pozorovat, že hmotnost rozpustných látek vyluhovaných ve 100 ml a 200 ml vody se téměř nelišila. 100 ml vody lze tedy považovat za dostatečné množství pro účely separace rozpustných látek ze strusky. Pro účely zpracování by bylo vhodné množství a případně i teplotu vody použité k loužení dále optimalizovat.

Nejnižší množství rozpustných látek bylo přítomno ve středu kokily, kde činilo v průměru zhruba 15 % celkové hmotnosti vzorku. Naproti tomu u vzorků z horní části kokily bylo toto množství téměř dvojnásobné. Průměrný obsah rozpustných látek ve zkoumané strusce tvoří 22,4 % celkové hmotnosti. Z 1 t materiálu, lze tedy získat až 224 kg tavících solí.

Srovnání výsledků zkoušek rozpustnosti jednotlivých frakcí ukazuje obrázek 18. Jako frakce s nejnižším obsahem rozpustných látek se ukázala nejjemnější frakce s velikostí částic pod 0,063 mm. U ostatních frakcí nebyly pozorovány výraznější odchylky od hodnot neseparovaných vzorků a žádná frakce nevykazovala výrazně zvýšený obsah rozpustných solí.



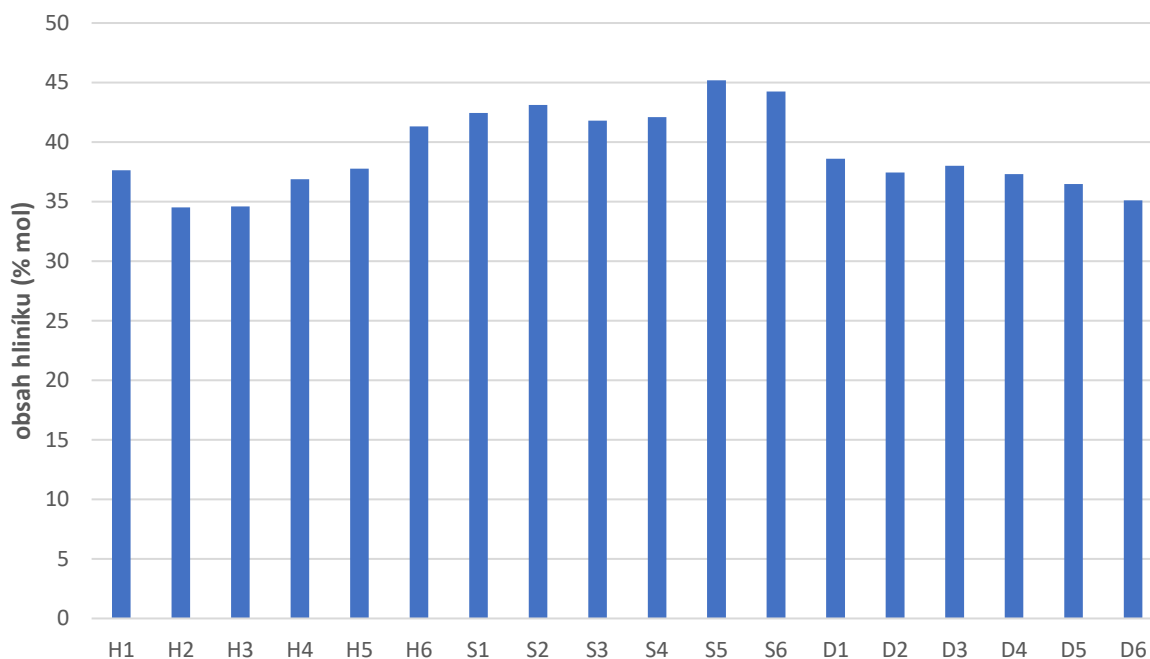
Obrázek 17: Výsledky zkoušky rozpustnosti vzorků před síťovou analýzou



Obrázek 18: Obsah rozpustných látek v jednotlivých frakcích

4.3 Prvkové složení nerozpustných částí jednotlivých frakcí

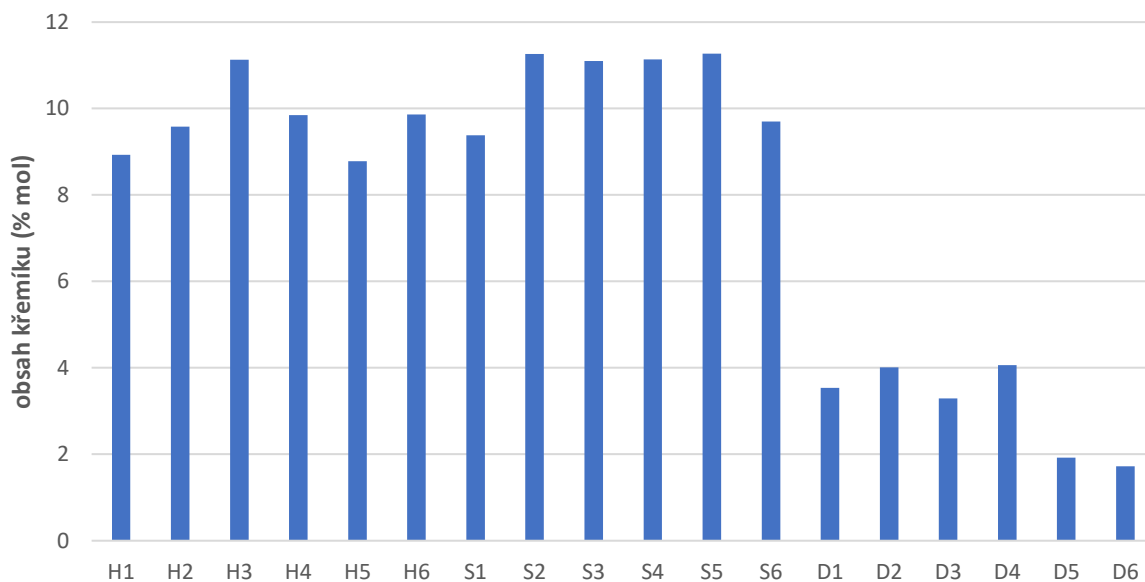
Pomocí XRF bylo u filtračních koláčů získaných při zkouškách rozpustnosti frakcí 1–6 stanoveno jejich prvkové složení. Celkem byla ve vzorcích detekována přítomnost 21 prvků. Detekované prvky, jejichž průměrný obsah v nerozpustné části strusky činil více než 1 % byly hliník, křemík, měď, hořčík a železo (Obrázek 19–Obrázek 23)



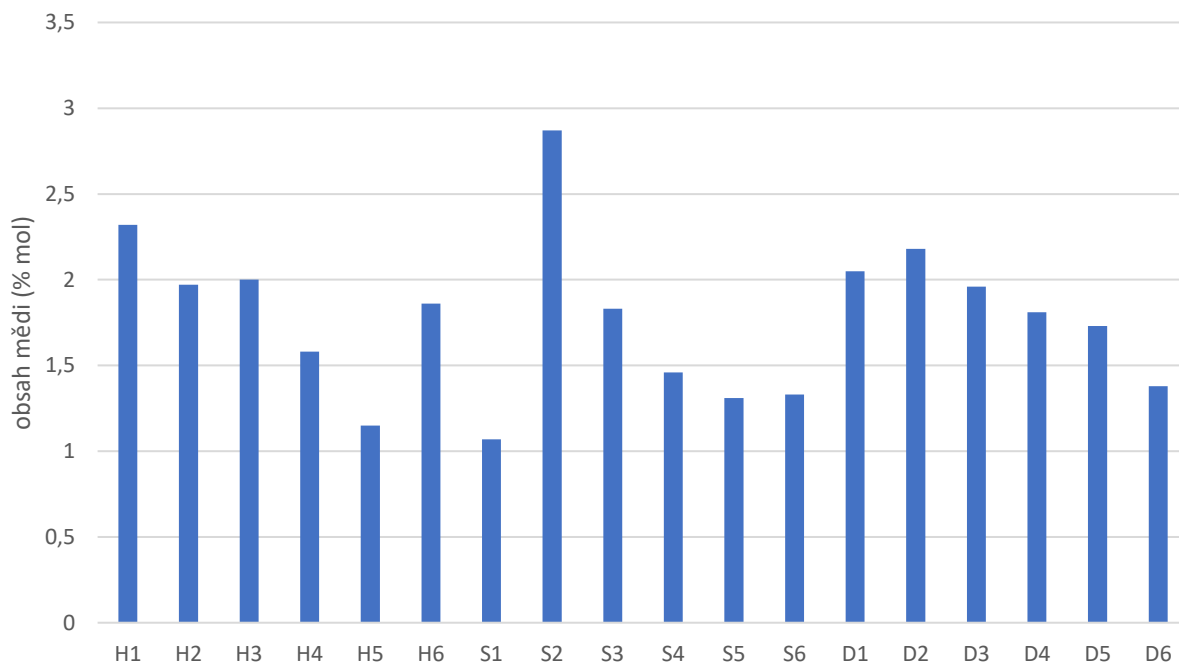
Obrázek 19: Obsah Al v nerozpustné části solné strusky

Průměrný obsah hliníku v nerozpustné části strusky činil 39,1 %. Množství hliníku obsaženého ve vzorcích S převyšuje jak vzorky H tak D. Toto množství se výrazně neliší od hodnot zjištěných při analýzách popsanych v literárních zdrojích [22] a [31]. Od literárních zdrojů se ovšem liší obsah křemíku (Obrázek 20) a především mědi (Obrázek 21). Např. Davies a kol. [22] uvádí při charakterizaci australské solné strusky obsah křemíku 2,07. Obsah křemíku uvedený v dalších zdrojích se pohybuje v rozmezí 1–4 %. Ve zkoumané strusce obsah křemíku u vzorků H a S významně převyšuje množství křemíku ve vzorcích D a dosahuje hodnot až 11,27 %.

Měď byla v nerozpustné části strusky obsažena podílem 1,77 %, který výrazně převyšuje obsahy uváděné v literárních zdrojích, které uvádí měď jako prvek zastoupený obvykle ve velmi malém množství (například Davies a kol. 0,051 % [22], či Huang a kol. 35-6200 mg/kg [32]).



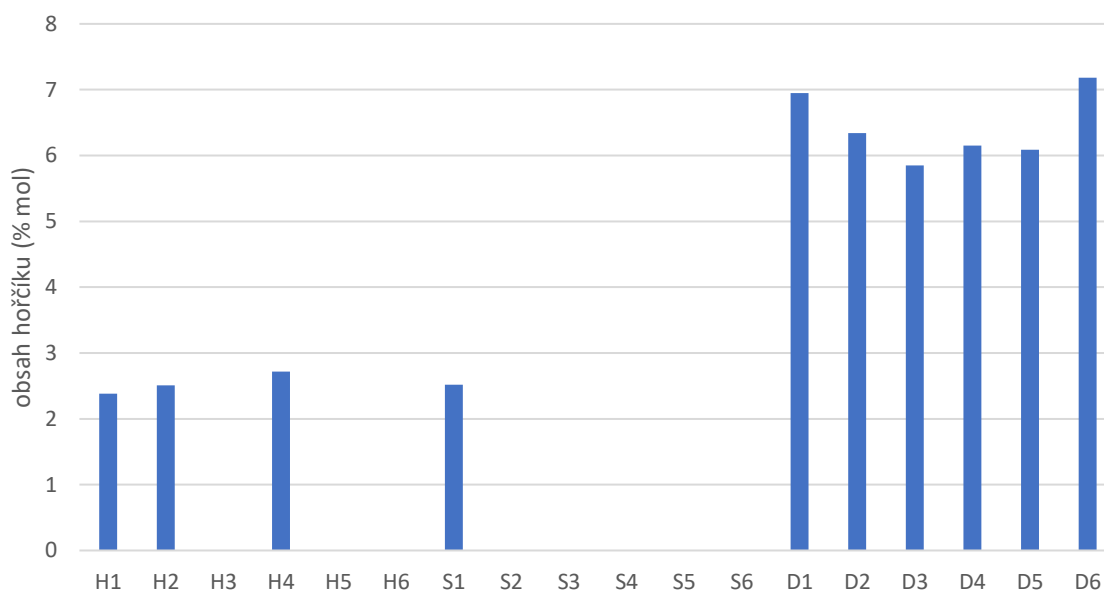
Obrázek 20: Obsah Si v nerozpustné části solné strusky



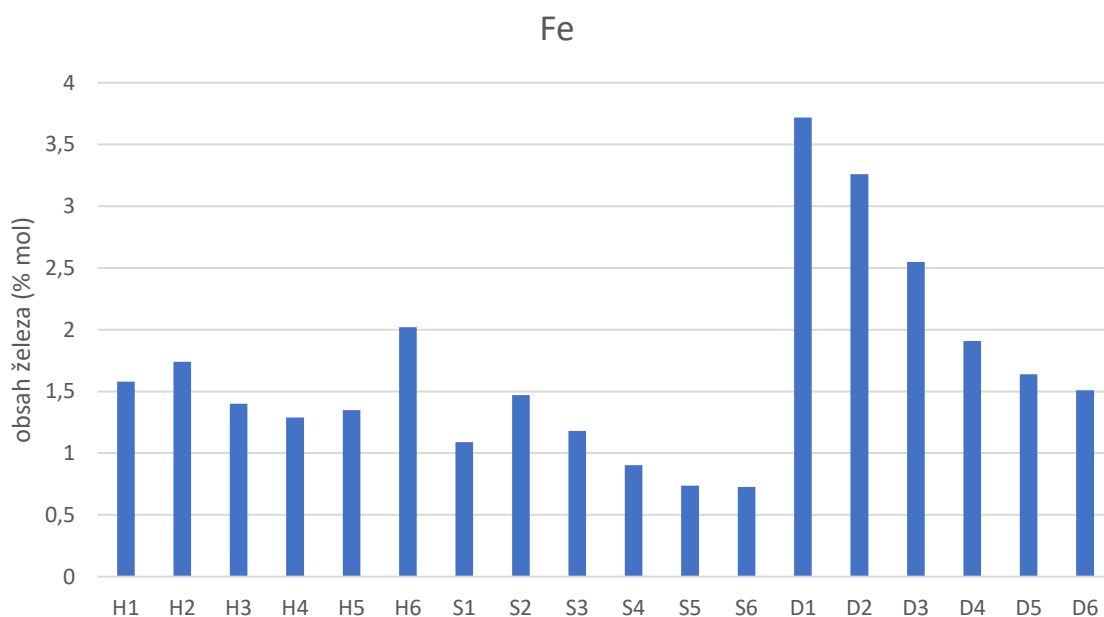
Obrázek 21: Obsah Cu v nerozpustné části solné strusky

Zajímavý je také obsah Mg, který byl detekován téměř výhradně ve vzorcích D a jeho obsah zde činil v průměru 6,4 %. Železo bylo v nerozpustné části strusky přítomno v množství 1,67 %. Nejnižší množství jej bylo ve vzorcích S a nejvyšší ve vzorcích D, především ve frakcích D1-D3.

Vysoký obsah těchto prvků je pravděpodobně způsobem složením recyklovaného šrotu. Tato skutečnost má potenciální vliv na využití zkoumané strusky. V případě jejich přítomnosti v elementární formě mohou mít především měď a křemík, při využití strusky jako součásti vsádky do rotační pece za účelem recyklace obsaženého hliníku, vliv na výsledné složení získané hliníkové slitiny.



Obrázek 22: Obsah Mg v nerozpustné části solné strusky



Obrázek 23: Obsah Fe v nerozpustné části solné strusky

Výčet prvků, jejichž obsah činil v některé z frakcí alespoň 0,1 %, a jejich průměrné obsahy ve vzorcích H, S a D popisuje tabulka 5. Průměrná obsažená množství prvků, jejichž obsah nepřesáhl v žádném vzorku hodnotu 1000 ppm, obsahuje tabulka 6. Za povšimnutí zde stojí obsah síry, která byla detekována výhradně ve vzorcích D.

Tabulka 5: Obsah prvků obsažených v malém množství, uvedeno v molárních procentech

prvek	H	S	D
K	0,766	ND	0,020
Zn	0,544	0,046	0,354
Ti	0,290	0,278	0,480
Ca	0,157	ND	0,753
Cr	0,158	0,111	0,110
Mn	0,143	0,125	0,228
Sr	0,120	0,070	0,087

Tabulka 6: Obsah prvků obsažených ve stopovém množství, uvedeno v ppm

prvek	H	S	D
Ni	273	158	378
Zr	87	112	83
Mo	40	40	101
Ag	35	33	41
Sn	80	61	136
Pb	103	67	437
Rb	9	5	5
V	262	ND	555
As	16	11	31
S	ND	ND	663
Bi	ND	ND	38

4.4 Fázové složení rozpustných i nerozpustných podílů

Po stanovení obsahu rozpustných látek v solné strusce byla rozpustná i nerozpustná část vzorku podrobena rentgenové práškové difrakční analýze, pomocí které bylo stanoveno semikvantitativní fázové složení vzorků. Difraktogramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v příloze (Obrázek 24–Obrázek 29).

4.4.1 Rozpustné látky

Rozpustnou část strusky tvořila směs chloridů použitých jako ochranná tavící směs při recyklaci hliníku. Fázové složení vzorků odebraných ze tří částí kokily bylo téměř identické a popisuje jej tabulka 7. Majoritní složku tvořil NaCl s obsahem přes 80 %. Zbytek směsi tvořil převážně KCl. MgCl₂ se ve směsi vyskytoval pouze v malém množství (1 %).

Tabulka 7: Fázové složení rozpustné části solné strusky

Fáze	H	S	D
NaCl	++++	++++	++++
KCl	++	++	++
MgCl ₂	+	+	+

Legenda:

Fáze tvořící majoritní složku: +++++, fáze přítomná ve značném množství: +++, fáze přítomná ve středně velkém množství: ++, fáze přítomná v malém množství: +, nedetekovaná fáze: -

4.4.2 Nerozpustné látky

Větší rozdíly ve fázovém složení lze pozorovat u nerozpustné části solné strusky (Tabulka 8). Hliník byl obsažen celkem v šesti různých fázích. V elementární formě je ve vzorku H a S vyskytoval pouze ve velmi malém množství a téměř veškerý hliník zde je přítomen ve formě oxidů či AlN. Nefelín (Na_{2,8}K₆Ca₂Al_{3,8}Si_{4,2}O₁₆) byl přítomen výhradně ve vzorku H. Ve větším množství (14 %) se kovový hliník vyskytoval ve vzorku D, toto je pravděpodobně způsobeno malým přístupem vzdušného kyslíku do spodní části kokily při jejím chladnutí.

Ve všech vzorcích byl přítomen AlN v neobvykle vysokém množství, a to i po oddělení rozpustných látek při stanovování jejich obsahu. AlN s vodou reaguje za vzniku amoniaku a komplikuje tedy jak uložení solné strusky na skládku, tak i limituje možnosti další možnosti jejího využití. Pro účely zneškodnění strusky byl tedy použitý proces loužení nedostačující a bylo by nutné jej modifikovat zvýšením teploty vody nebo prodloužením doby hydrolýzy, či upravit vstupní strusku mletím za účelem zvýšení kontaktu s vodou a lepší průběh rozkladu.

Dále byla potvrzena přítomnost křemíku jak ve formě oxidu, tak v elementární formě, ve které se vyskytoval pouze ve vzorcích H a S. Fáze obsahující měď, o jejímž obsahu bylo hovořeno v kapitole 4.3. nebyly při XRD analýze detekovány. Hořčík se vyskytoval ve třech různých fázích. Ve strusce bylo detekováno také malé množství KCl.

Tabulka 8: Fázové složení nerozpustné části solné strusky

Fáze	H	S	D
Al ₂ O ₃	+++	++++	++
Al ₂ MgO ₄	+++	++	++
Na _{2,8} K ₆ Ca ₂ Al _{3,8} Si _{4,2} O ₁₆	++	-	-
SiO ₂	+	-	++
Si	+	+	-
KCl	+	+	+
AlN	++	+++	+
MgAl ₂ O ₄	++	-	++
Al	+	+	++
MgO	-	-	+

Legenda:

Fáze tvořící majoritní složku: +++++, fáze přítomná ve značném množství: +++, fáze přítomná ve středně velkém množství: ++, fáze přítomná v malém množství: +, nedetekovaná fáze: -

5 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá charakterizací solné strusky ze sekundární výroby hliníku, popisem vlivu přístupu vzduchu při chladnutí na její složení a vlastnosti a možnostmi jejího opětovného využití. V práci byly zkoumány tři vzorky vychladnuté strusky odebrané z různých částí kokily. Ze vzorků strusky z každé části kokily byly síťováním připraveny vzorky s definovanou velikostí částic. Tyto vzorky byly podrobeny testům stanovení rozpustných složek a následné charakterizaci těchto složek i nerozpustných zbytků.

Bylo zjištěno, že nejméně rozpustných látek je obsaženo ve strusce ze středové části kokily, a to napříč všemi testovanými velikostními frakcemi. Nejvíce rozpustných látek bylo detekováno v horní části strusky a to téměř 30 % hmot. U vzorků ze spodní části bylo stanoveno více než 20 % hmot. rozpustných látek. Majoritní složkou všech zjištěných rozpustných podílů byl chlorid sodný obsažený v množství více než 80 %. Obsah chloridu draselného činil více než 15 % rozpustné části a 1 % bylo tvořeno chloridem hořečnatým.

Všechny pevné podíly po experimentech stanovení množství rozpustných látek, byly následně podrobeny prvkové a fázové analýze. Téměř 40 % nerozpustných podílů bylo tvořeno hliníkem, který se ve strusce vyskytoval ve formě čistého kovu, nitridu hlinitého a čtyř různých oxidů. Významné množství kovového hliníku bylo obsaženo ve spodní části kokily, kde v průběhu chladnutí strusky bylo mírně redukční prostředí. Zde činil obsah kovového hliníku 14 %. Střední část kokily, u které byl při chladnutí vyšší přístup okolního vzduchu, obsahovala nejvyšší množství hliníku. Pouze malé množství se ovšem vyskytovalo ve formě kovu a majoritní složkou tvořil oxid hlinitý. Obsah nitridu hlinitého se zde blížil 30 % a výrazně převyšoval ostatní části kokily. V horní části kokily, která byla v přímém kontaktu s okolní oxidační atmosférou, se drtivá většina hliníku vyskytovala ve formě oxidů.

Nerozpustný podíl strusky dále obsahovala značné množství dalších prvků. V množství větším než 1 % se zde vyskytovaly tyto prvky: měď, křemík, hořčík a železo. Měď se zde vyskytovala v neobvykle vysokém množství téměř 2 %. Vysoký obsah křemíku byl stanoven ve vzorcích odebraných z horní a střední části kokily, kde dosahoval více než 11 % a vyskytoval se zde jak v elementární formě, tak i ve formě oxidu křemičitého. Ve vzorcích ze spodní části kokily byl naopak zvýšen obsah železa, který ve frakci s velikostí částic větší než 1 mm dosahoval téměř 4 %. Sloučeniny hořčíku se ve značném množství vyskytovaly především ve spodní části kokily.

Při loužení se ze strusky podařilo separovat téměř veškeré rozpustné látky. Tuto směs chloridů lze potenciálně opětovně využít v tavicím procesu či dále dělit metodou frakční krystalizace. Pro účel opětovného získávání hliníku se jeví vhodnou pouze struska ze spodní části kokily, ve které byl kov obsažen v poměrně vysokém množství. Využití nerozpustných zbytků či jejich bezpečné uložení na skládce je i po odstranění chloridů dále komplikováno přítomností nitridu hlinitého, který se ve zkoumané strusce vykytoval v atypicky vysokém množství. Nalezení optimálního procesu separace hliníku či vhodné separace přítomného nitridu by mohlo být předmětem dalšího bádání. V neposlední řadě vybízí k dalšímu zkoumání možnosti separace a využití ostatních doprovodných prvků, které tvořily vcelku významnou část strusky. Tato práce poskytuje podklady k nalezení efektivního způsobu zpracování tohoto materiálu, což je žádoucí nejen z ekonomického hlediska, ale také za účelem zmírnění dopadů produkce hliníku na životní prostředí.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. Brno: Tribun EU, 2008, 225 s. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [2] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011. 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [3] Nappi, C. (2013). The global aluminium industry. 40 years from 1972. London: International Aluminium Institute. Dostupné z: http://www.world-aluminium.org/media/filer_public/2013/02/25/an_outlook_of_the_global_aluminium_industry_1972_-_present_day.pdf
- [4] MICHNA, Štefan, Ivan LUKÁČ, Vladivoj OČENÁŠEK, Rudolf KOŘENÝ, Jaromír DRÁPALA, Heinz SCHNEIDER, Andrea MIŠKUFOVÁ a kol. *Encyklopedie hliníku*. Děčín: Adin, 2005, 700 s. ISBN 80-890-4188-4.
- [5] TOTTEN, George E. a D. Scott. MACKENZIE. *Handbook of aluminum volume 1, Physical metalurgy and processes*. Basel: M. Dekker, c2003. 1296 s. ISBN 08-247-0494-0.
- [6] SCHMITZ, Christoph, Josef. DOMAGALA a Petra. HAAG. *Handbook of aluminium recycling*. Essen: Vulkan, 2006. 510 s. ISBN 38-027-2936-6.
- [7] BENEŠ, antonín a kol. *Nauka o kovech: učebnice pro elektrotechn. fakulty*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1974. Řada hutnické literatury.
- [8] *Aluminium* [online]. [cit. 2018-04-05]. Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/aluminium.html>
- [9] TSAKIRIDIS, P.E., MARKUS A. REUTER a UDO. BOIN, *Aluminium salt slag characterization and utilization – A review*. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2012.03.052. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389412003317>
- [10] *Aluminium Production Cycle* [online]. In: . [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://www.climatetechwiki.org/technology/alu>
- [11] *Extraction of Copper and Aluminium* [online]. In: . [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <https://www.askiitians.com/iit-jee-chemistry/inorganic-chemistry/general-principles-and-processes-of-isolation-of-elements/extraction-of-copper-and-aluminium.html>
- [12] Global Aluminium Recycling: A Cornerstone of Sustainable Development Global Aluminium Recycling Committee, International Aluminium Institute, London (2009)
- [13] XIAO, YANPING, MARKUS A. REUTER a UDO. BOIN. *Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment*. DOI: 10.1080/10934520500183824. ISBN 10.1080/10934520500183824. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10934520500183824>
- [14] GIL, A. *Management of the Salt Cake from Secondary Aluminum Fusion Processes*. 2005, 44(23), 8852-8857. DOI: 10.1021/ie050835o. ISSN 0888-5885. Dostupné také z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie050835o>
- [15] TOTTEN, George E. a D. Scott. MACKENZIE. *Handbook of aluminum Volume 2: Alloy Production and Materials Manufacturing*. Boca Raton: CRC Press, 2003. 724 s. ISBN 08-247-0896-2.

- [16] BESSON, S. et al., Improving coalescence in Al–recycling by salt optimization, in European Metallurgical Conference 2011 (Dusseldorf, 2011), s. 1–16. Dostupné také z: http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/besson_emc2011_id_8928.pdf
- [17] H. Puga et al., New Trends in Aluminium Degassing –A Comparative Study (Paper presented at the Fourth International Conference on Advances and Trends in Engineering Materials and their Applications, AES–ATEMA’ 2009, Hamburg, Ottawa, AES-Advanced Engineering Solutions, 1-4 September 2009) 101–106.
- [18] TSAKIRIDIS, P.E., P. OUSTADAKIS a S. AGATZINI-LEONARDOU. Aluminium recovery during black dross hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2013, 1(1-2), 23-32. DOI: 10.1016/j.jece.2013.03.004. ISSN 22133437. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343713000079>
- [19] *Tilting rotary melting furnaces (TRMF)* [online]. In: . [cit. 2018-04-04]. Dostupné z: <http://mechatherm.com/products/recycling/rotary-melting-furnace>
- [20] ÜNLÜ, Necip a Michel G DROUET. Comparison of salt-free aluminum dross treatment processes. *Resources, Conservation and Recycling*. 2002, 36(1), 61-72. DOI: 10.1016/S0921-3449(02)00010-1. ISSN 09213449. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344902000101>
- [21] GIL, A. a S.A. KORILI. Management and valorization of aluminum saline slags: Current status and future trends. *Chemical Engineering Journal*. 2016, 289, 74-84. DOI: 10.1016/j.cej.2015.12.069. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894715017416>
- [22] DAVIES, M., P. SMITH, W.J. BRUCKARD a J.T. WOODCOCK. Treatment of salt cakes by aqueous leaching and Bayer-type digestion. *Minerals Engineering*. 2008, 21(8), 605-612. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.12.001. ISSN 08926875. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687507003548>
- [23] BRUCKARD, W.J. a J.T. WOODCOCK. Recovery of valuable materials from aluminium salt cakes. *International Journal of Mineral Processing*. 2009, 93(1), 1-5. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.05.002. ISSN 03017516. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751609001203>
- [24] ŠMATELKA, Pavel, Tomáš BRADA a Antonín PRCHLÍK. *Způsob zpracování prachové frakce hliníkových stěrů na metalurgické přísady*. 291929. Uděleno 16. 4. 2003. Zapsáno 23. 11. 1999.
- [25] BROUWER, Peter. *Theory of XEF: getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical BV, 2003. 71 s. ISBN 90-901-6758-7.
- [26] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [27] ČAPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu* [online]. Září 2011 [cit. 2018-04-30]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [28] *Ruční spektrometr a ruční analyzátor kovů DELTA PROFESSIONAL* [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: https://www.bas.cz/innov-x-systems/rucni_analyzator_kovu_delta_professional.php
- [29] DOLNÍČEK, Zdeněk a Petr SULOVSÝ, 2013. *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci. 60 s. ISBN 978-80-244-3833-7.
- [30] *Empyrean X-ray Diffractometer from Malvern Panalytical* [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/25354-Pharmaceutical->

[X-Ray-Diffraction-XRD-Xray-Diffractometers/5821641-Empyean-X-ray-Diffractometer/](#)

- [31] BRUCKARD, W.J. a J.T. WOODCOCK. Characterisation and treatment of Australian salt cakes by aqueous leaching. *Minerals Engineering*. 2007, **20**(15), 1376-1390. DOI: 10.1016/j.mineng.2007.08.020. ISSN 08926875. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687507002506>
- [32] X.L. Huang, T. Tolaymat, R.Ford, Heavy metals in salt cake from secondary aluminum production. I. Total metal content, in: 2011 World Congress on Engineering and Technology (CET2011), IEEE Press, Shanghai, China, 2011, pp. 910–914. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/279514879_Heavy_metals_in_salt_cake_from_secondary_aluminum_production_I_Total_metal_content

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

XRF – Rentgenová fluorescenční spektrometrie (X-Ray Fluorescence)

ppm – Počet částic na milion (parts per million)

XRD – Rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)

H – Vzorek solné strusky odebraný z horní části kokily

S – Vzorek solné strusky odebraný ze střední části kokily

D – Vzorek solné strusky odebraný z dolní části kokily

Frakce 1 – Frakce s velikostí částic >1 mm separovaná při sítové analýze

Frakce 2 – Frakce s velikostí částic 1–0,8 mm separovaná při sítové analýze

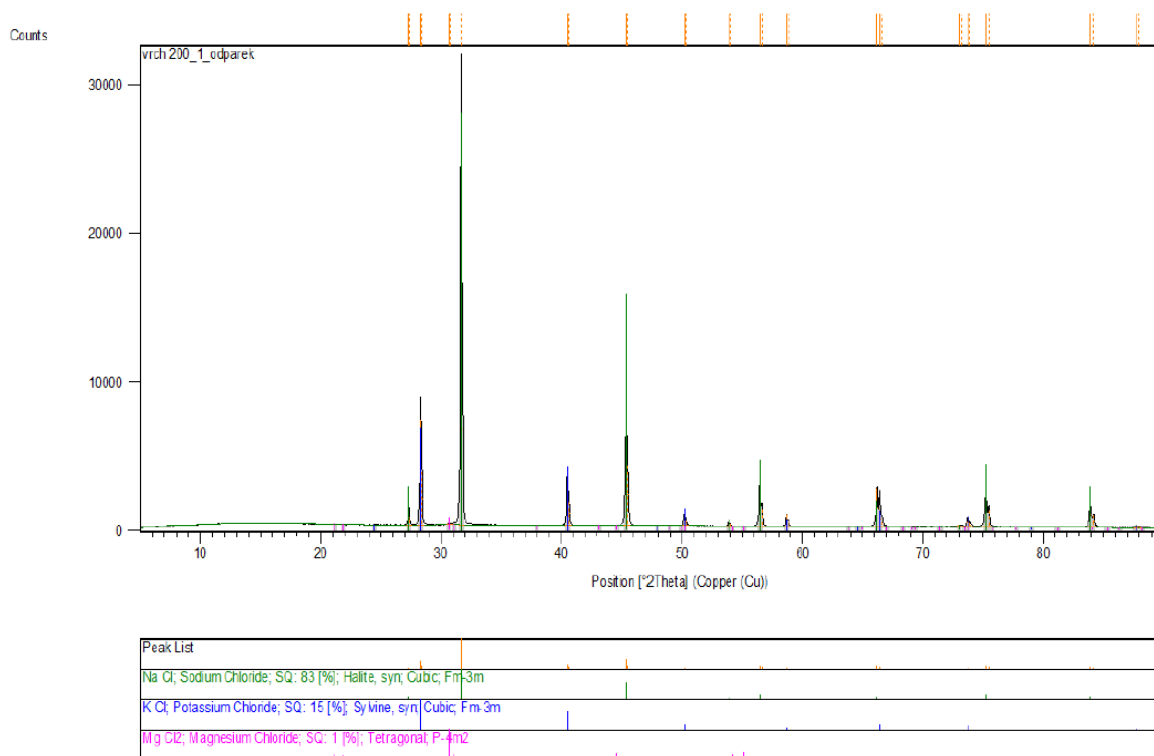
Frakce 3 – Frakce s velikostí částic 0,8–0,4 mm separovaná při sítové analýze

Frakce 4 – Frakce s velikostí částic 0,4–0,1 mm separovaná při sítové analýze

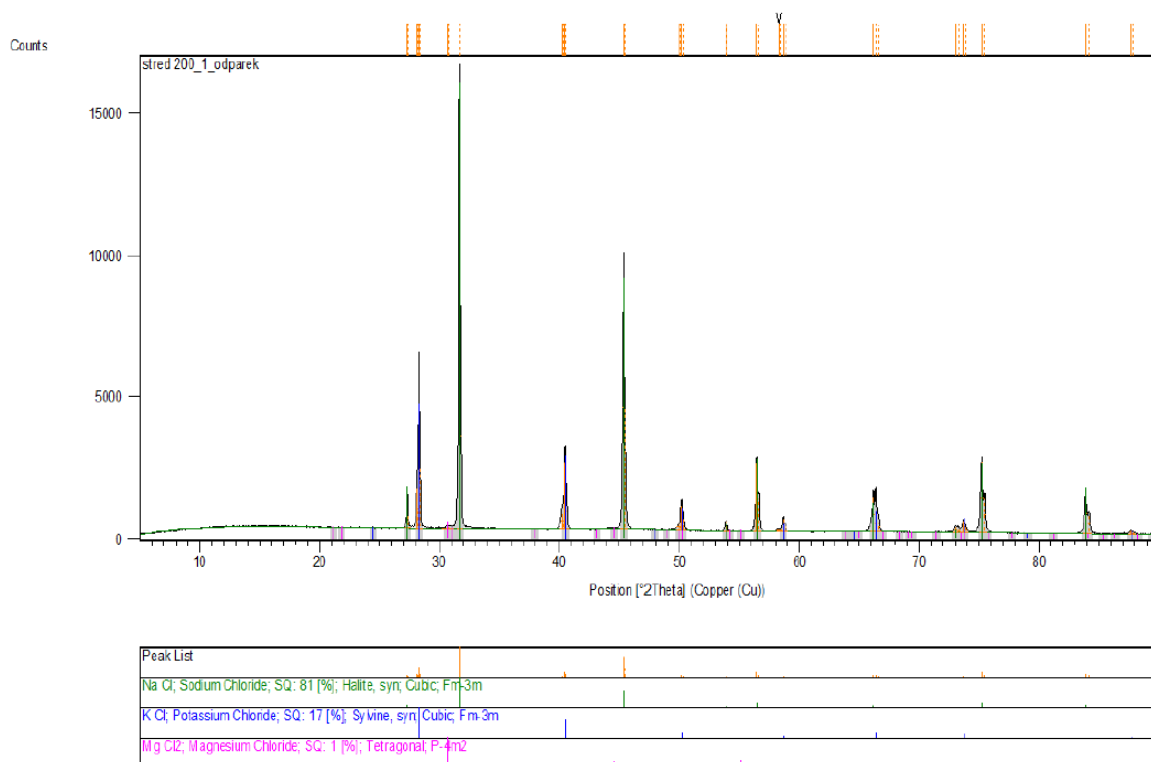
Frakce 5 – Frakce s velikostí částic 0,1–0,063 mm separovaná při sítové analýze

Frakce 6 – Frakce s velikostí částic pod 0,063 mm separovaná při sítové analýze

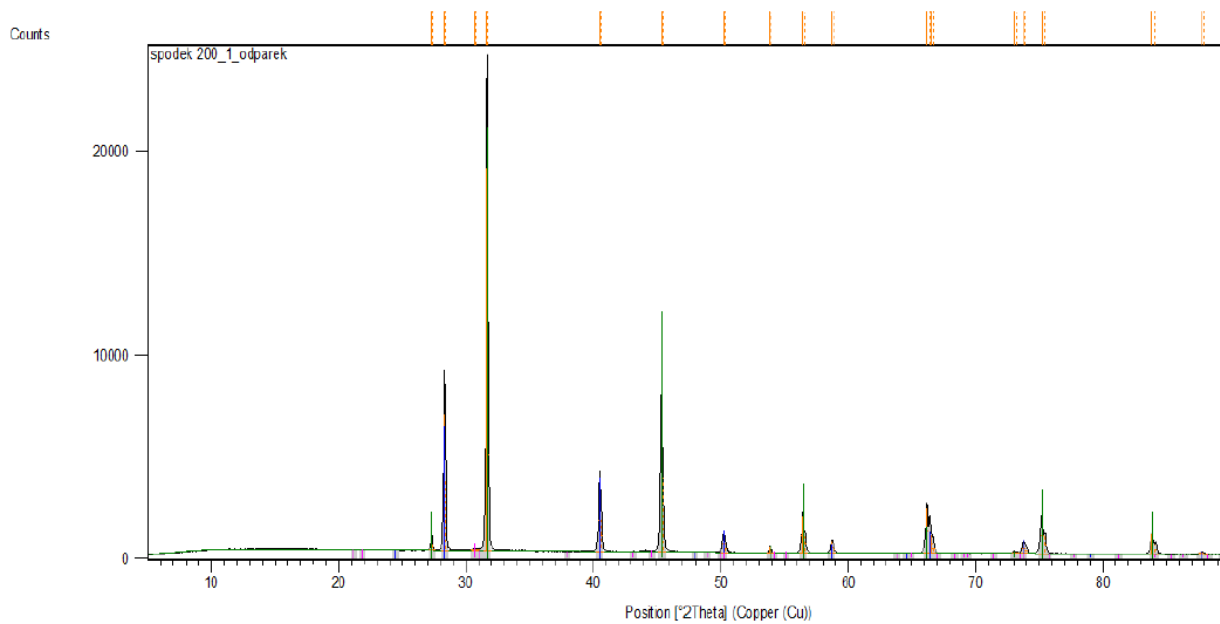
8 PŘÍLOHY



Obrázek 24: Difraktogram odparku vzorku H

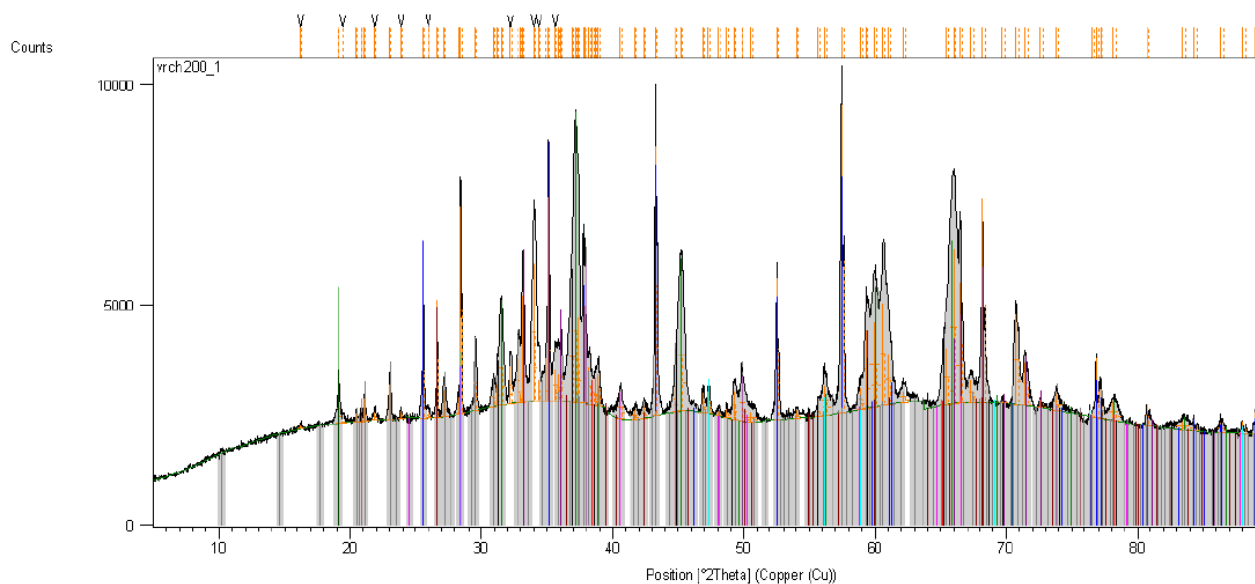


Obrázek 25: Difraktogram odparku vzorku S



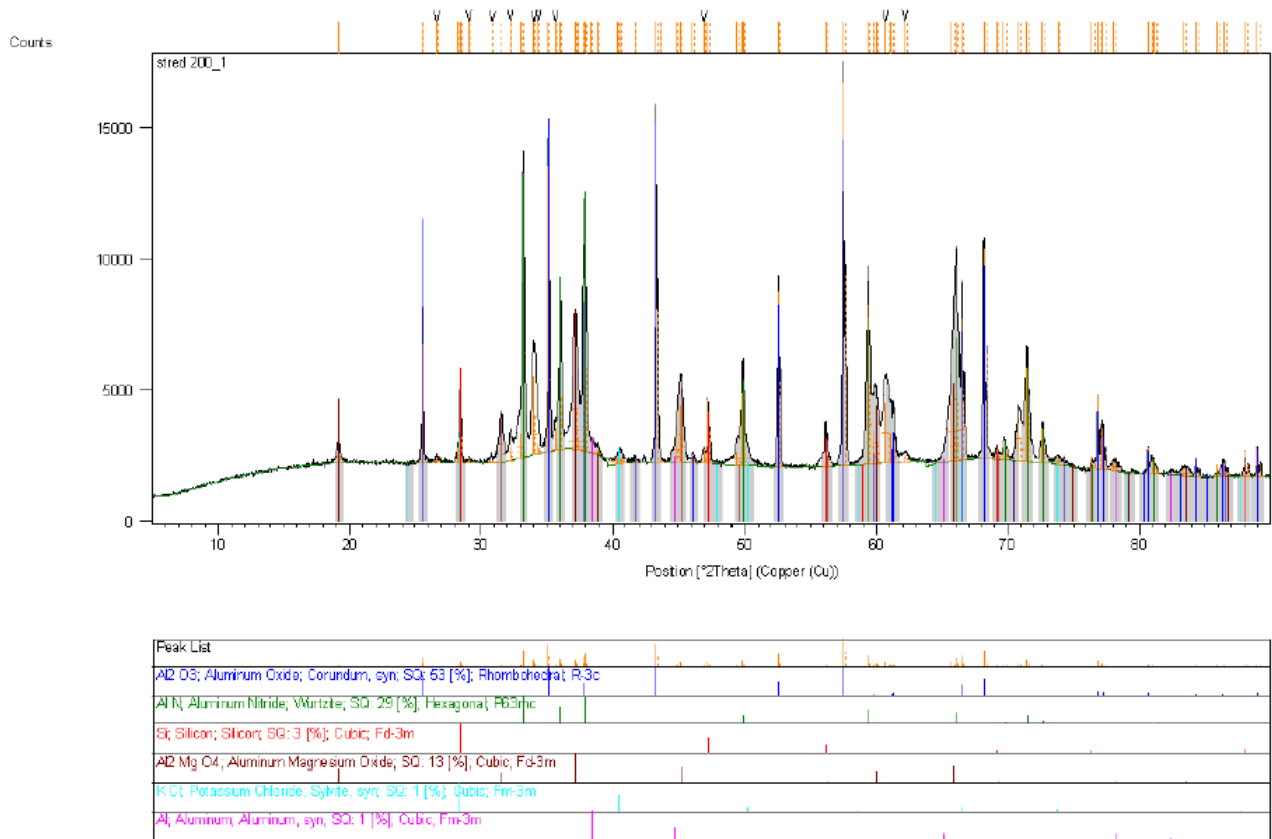
Phase	Formula	SQ	Crystal System	Space Group
Na Cl	Sodium Chloride	80 [%]	Halite, syn	Cubic; Fm-3m
K Cl	Potassium Chloride	18 [%]	Sylvine, syn	Cubic; Fm-3m
Mg Cl2	Magnesium Chloride	1 [%]	Tetragonal	P-4m2

Obrázek 26: Difraktogram odparku vzorku D

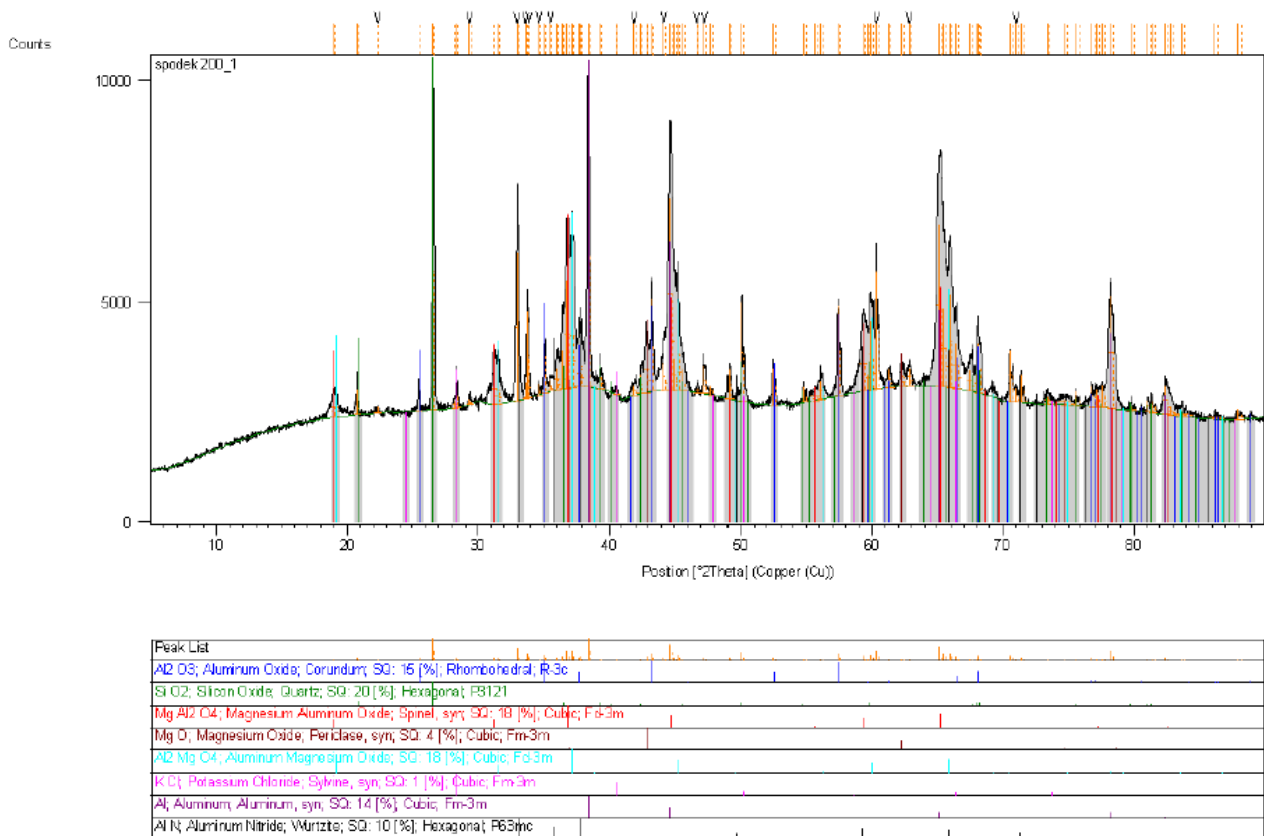


Phase	Formula	SQ	Crystal System	Space Group
Al2 O3	Aluminum Oxide	34 [%]	Corundum, syn	Rhombohedral; R-3c
Mg Al2 O4	Aluminum Magnesium Oxide	23 [%]	Cubic	Fd-3m
Na2 B K6 Ca2 Al3 B8 Si4 O16	Sodium Potassium Calcium Aluminum Silicate	10 [%]	Nepheline	Hexagonal; P63
Si O2	Silicon Oxide	5 [%]	Quartz	Hexagonal; P321
Si	Silicon	2 [%]	Cubic	Fd-3m
K Cl	Potassium Chloride	1 [%]	Sylvite, syn	Cubic; Fm-3m
Al N	Aluminum Nitride	14 [%]	Wurtzite	Hexagonal; P63mc
Mg Al2 O4	Magnesium Aluminum Oxide	11 [%]	Spinel, syn	Cubic; Fd-3m
Al	Aluminum	1 [%]	Aluminum, syn	Cubic; Fm-3m

Obrázek 27: Difraktogram vzorku H



Obrázek 28: Difraktogram vzorku S



Obrázek 29: Difraktogram vzorku D