

**Technická univerzita v Košiciach**  
**Hutnícka fakulta**  
**Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov**

**Andrea Miškufová**  
**Dušan Oráč**  
**Martina Laubertová**

**Environmentálne aspekty výroby ľahkých  
kovov I**

*Výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

**Košice 2013**

# **Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I**

*Výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*



<b>Druh publikácie</b>	:	Vysokoškolské skriptum
<b>Autori</b>	:	doc. Ing. Andrea Miškufová, PhD. Ing. Dušan Oráč, PhD. Ing. Martina Laubertová, PhD.
<b>Recenzenti</b>	:	doc. Dr. – Ing. Milan Škrobian, CSc. doc. Ing. Milan Havlík, CSc.
<b>Dátum vyhotovenia</b>	:	marec 2013
<b>Počet výtlačkov</b>	:	70
<b>Počet strán</b>	:	178
<b>Vydalo</b>	:	Equilibria, s.r.o., Poštová 13, 040 01 Košice
<b>Vydanie</b>	:	prvé

ISBN 978-80-8143-083-1

## **OBSAH**

<b>ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>1 Priemysel hliníka .....</b>	<b>3</b>
1.1 História hliníka a jeho súčasnosť.....	3
1.2 Vlastnosti hliníka.....	7
<b>2 Výroba primárneho hliníka.....</b>	<b>12</b>
2.1 Suroviny na báze hliníka .....	13
2.2 Výroba oxidu hlinitého.....	16
2.2.1 Bayerova metóda výroby oxidu hlinitého .....	17
2.2.2 Spekacia metóda výroby oxidu hlinitého .....	23
2.3 Elektrolytická výroba hliníka .....	26
2.3.1 Popis elektrolytického procesu výroby hliníka a parametrov elektrolýzy.....	26
2.4 Výroba a použitie uhlíkových anód pre elektrolýzu hliníka.....	36
2.5 Ošetrovanie taveniny hliníka, legovanie a rafinácia pred odlievaním	39
2.5.1 Vznik a charakter nečistôt .....	40
2.5.2 Spôsoby rafinácie hliníka v priemyselnom meradle .....	41
2.6 Odlievanie primárneho hliníka a jeho zliatin .....	45
2.7 Tvarovanie hliníka.....	45
2.7.1 Prietlačné lisovanie .....	46
2.7.2 Odlievanie výrobkov z hliníkových zliatin .....	52
<b>3 Environmentálne aspekty výroby .....</b>	<b>63</b>
3.1 Výrobné činnosti a ich vplyv na životné prostredie .....	63
<b>4 Inovačné smery vo výrobe hliníka .....</b>	<b>81</b>
4.1 Alternatívne metódy výroby hliníka.....	83
4.2 Moderné trendy v technológii Hall – Héraultovej elektrolýzy.....	85
4.2.1 Multipolárna elektrolýza hliníka .....	85

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

### Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka

---

4.2.2	Technológia drenáže a zmáčavých povlakov katódy elektrolyzéra .....	86
4.2.3	Inertné anódy.....	88
<b>5</b>	<b>Výskyt a možnosti spracovania odpadov z výroby hliníka.....</b>	<b>92</b>
5.1	Odpady z výroby oxidu hlinitého .....	92
5.2	Odpady z elektrolýzy hliníka.....	107
5.2.1	Emisie a kvapalné odpady a ich čistenie .....	108
5.2.2	Vybúrané katódové bloky.....	114
5.3	Odpady z výroby anód pre elektrolýzu hliníka .....	122
5.4	Odpady zo spracovania a rafinácie taveniny hliníka a jeho zliatin.....	127
5.4.1	Možnosti spracovania a recyklácie hliníkových sterov .....	134
5.5	Odpady z povrchovej úpravy v lisovniach hliníka .....	147
5.5.1	Eloxačné kaly a kaly s obsahom chrómu.....	147
5.6	Odpady vznikajúce pri výrobe odliatkov.....	154
5.6.1	Emisie v zlievarniach.....	154
5.6.2	Tuhé odpady zo zlievarní.....	159
5.7	Zhrnutie environmentálnych aspektov výroby hliníka.....	168
	<b>Zoznam použitej a odporúčanej literatúry .....</b>	<b>171</b>

## ÚVOD

Každá výroba so sebou prináša okrem želaného produktu aj tvorbu vedľajších produktov a odpadov. Keďže mnohé z nich nie sú na dostatočnej úrovni spracované, postupne sa odpady stále viac a viac hromadia. Problémom je, že s rýchlým vývojom ľudstva sa vyvíjajú aj stále modernejšie technológie a nové materiály, ktoré prinášajú so sebou problém následného spracovania a recyklácie vznikajúcich odpadov a komplikovaných výrobkov spotreby. Navyše je závažným faktom pri tvorbe odpadov jeho množstvo, keďže objem výroby sa zvyšuje v dôsledku zvyšovania populácie a zvyšovania jej potrieb. Mnohé odpady nenachádzajú ani v súčasnosti uplatnenie alebo ich spracovanie nie je doposiaľ ekonomické. Preto dochádza následne k hromadeniu týchto odpadov a porušeniu rovnováhy medzi ťažbou, výrobou a spotrebou. Prírodný cyklus tento stav prakticky nepozná, nakoľko každý produkt po ukončení životnosti je súčasťou iného procesu.

Tak ako je environmentálne zmýšľanie prirodzené a snažíme sa ho aplikovať pri každodenných činnostiach a spotrebe, tak isto by malo byť environmentálne uvažovanie na úrovni výroby. Ako sa však zdá, tomuto „cítieniu“ je potrebné sa učiť a pestovať ho spolu ruka v ruke s vývojom technológií a ľudstva tak, aby bol automaticky súčasťou každej rozumnej a rozumovej činnosti.

Výroba hliníka nie je výnimkou. Hliník sa stal súčasťou bežného života a má nezastupiteľnú úlohu pri napredovaní techniky a vývoja ľudstva v budúcnosti. Hoci hliník je v poradí tretí najviac zastúpený prvok v zemskej kôre, jeho zdroje nie sú nevyčerpatel'né a je potrebné sa zaoberať myšlienkou recyklácie druhotných surovín a zároveň myšlienkou environmentálneho prístupu v celom procese výroby.

Výroba primárneho hliníka je zložitý proces, ako z technologického, energetického, tak aj materiálového hľadiska. Získanie čistého hliníka a konečného výrobku požadovanej kvality zahŕňa v sebe množstvo krokov a operácií, ktoré so sebou nesú aj environmentálne problémy a teda vznik veľkého množstva rôznorodých odpadov a vedľajších produktov, z ktorých väčšina nie je adekvátne spracovaná a teda nie je využitý jej pravý potenciál

ako druhotnej suroviny. Navyše mnohé z týchto odpadov majú charakter nebezpečného odpadu, čím ohrozujú životné prostredie a zdravie človeka. Preto je potrebné hľadať neustále cesty na zlepšovanie súčasného stavu v oblasti nakladania s odpadmi a približovať sa čo najviac k malo-odpadovým technológiám, kde každý vedľajší produkt výroby bude výlučne druhotnou surovinou a nie odpadom – vecou, ktorú nikto nepotrebuje.

Predložené skriptá sú určené najmä poslucháčom bakalárskeho, inžinierskeho a doktorandského štúdia v študijnom odbore **Environmentálne inžinierstvo (4.3.2)**, v študijnom programe *Spracovanie a recyklácia odpadov* a študijnom odbore **Hutníctvo (5.2.39)** v študijnom programe *Hutníctvo neželezných kovov* na Hutníckej fakulte Technickej univerzity v Košiciach ako podklad pre štúdium predmetu „Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov a mala by slúžiť na prehĺbenie znalostí v oblasti výroby hliníka a spracovania odpadov vznikajúcich v procese výroby hliníka.

V piatich kapitolách sa poslucháč oboznámi s charakteristikou hliníka, celým životným cyklom výroby od výroby oxidu hlinitého, primárneho hliníka elektrolýzou tavenín, odlievaním poloproduktov cez environmentálne aspekty primárnej výroby až po recykláciu a environmentálne aspekty primárnej výroby hliníka. Zároveň priblíži nové prístupy k environmentálne prijateľnejšej výrobe hliníka a alternatívne postupy výroby a zlepšenia energetickej a environmentálnej bilancie procesov. Popíše výskyt, charakteristiku a možnosti spracovania, recyklácie a využitia odpadov vznikajúcich v procese výroby v jednotlivých operačných krokoch.

## **1 Priemysel hliníka**

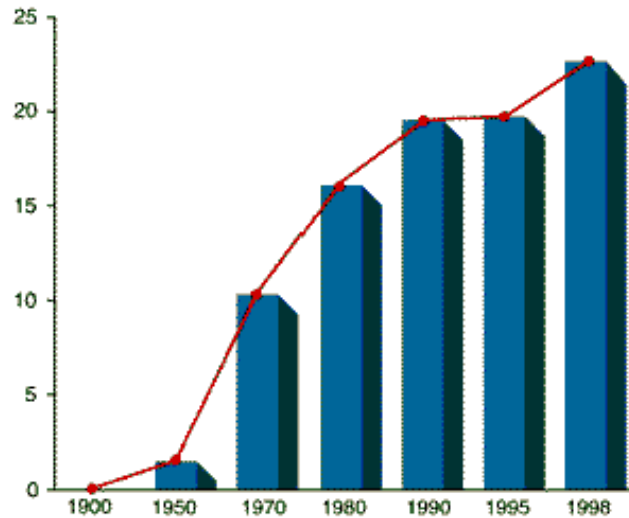
### **1.1 História hliníka a jeho súčasnosť**

Hliník je najmladším priemyselne vyrábaným kovom, vyrába sa len od roku 1888, hoci je tretím najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre (7.57 %). V roku 1845 nemecký chemik Fridrich Wöhler získal 10 – 15 mg hliníka vo forme guľôčok a opísal jeho vlastnosti. Považuje sa teda za jeho objaviteľa. No v slávnej encyklopédii Historia Naturalis Gaia Plínia st. (23 – 79 n.l.) sa spomína, že za vlády cisára Tibéria (17 – 37 n.l.) sa istý zlatník z Ríma preukázal podnosom vyrobeným z ľahkého kovu, podobnému striebru, ktorý vyrobil z obyčajnej hlíny. Taktiež vykopávky v Číne z obdobia vlády dynastie Tsin (265 – 316 n.l.) potvrdili nález zliatiny hliníka s meďou. Hliník bol teda známy už dávno pred objavom nemeckého chemika Wöhlera. V roku 1886 nezávisle od seba patentovali Francúz Paul Héroult a Američan Charles Hall spôsob výroby hliníka elektrolýzou oxidu hlinitého rozpusteného v roztavenom kryolite sodnom. Bol to skutočne obdivuhodný vynález, ak uvážime, že hliník sa principiálne touto technológiou vyrába dodnes. V roku 1888 sa začala pracovať prvá hlinikáreň v Neuhausene. Takmer každý rok pribúdali nové a nové aplikácie hliníka a dá sa povedať, že doteraz stále pribúdajú.

Výhodné vlastnosti hliníka a napredovanie technológií v súčasnosti predurčili tento kov k mnohostrannému využitiu v rôznych oblastiach života a podporujú neustále zvyšovanie jeho výroby vo svete. Už od roku 1950 sa zaznamenal nebývalý rozmach výroby hliníka vo svetovom meradle z hodnoty zhruba 2 mil. ton za rok na zhruba 23 mil. ton v roku 1998, **obr. 1**.

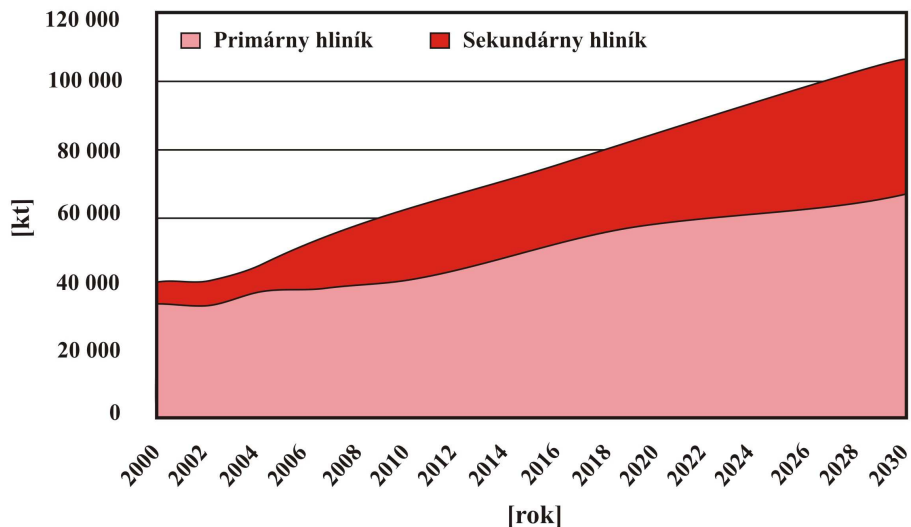
## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka



Obr. 1.: Vývoj svetovej produkcie primárneho hliníka

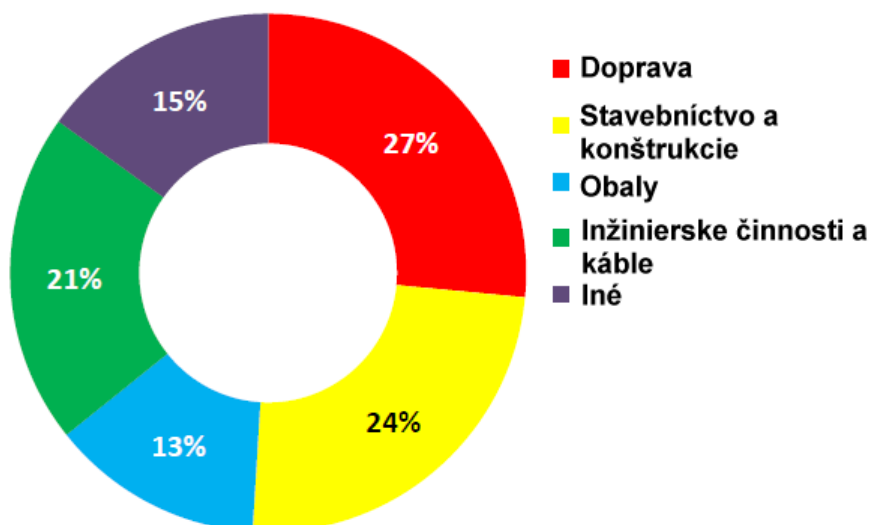
V roku 2011 sa už vyprodukovalo 44.1 mil. ton primárneho hliníka a sekundárny hliník predstavuje zhruba jednu tretinu celkovej výroby hliníka a jeho podiel bude rásť, **obr. 2.**



Obr. 2.: Celková spotreba hliníka vo svete (v 103 ton)



V súčasnosti použitie hliníka pokrýva najmä oblasti dopravy, stavebníctva, strojárstva, energetiky, elektrotechniky, potravinárstva, chémie a iných. Celosvetová spotreba hliníka a jeho zliatin v roku 2007 v jednotlivých odvetviach je pre názornosť zobrazená na **obr. 3.**



**Obr. 3.:** Oblasti použitia hliníka v roku 2007

Priemysel hliníka zahŕňa tri základné oblasti (sektory):

**a) Suroviny – prvovýroba hliníka:**

- Výroba oxidu hlinitého.
- Výroba primárneho hliníka (roztavený kov/čapy, bločky, pásy).
- Výroba sekundárneho hliníka (roztavený kov/bločky, pásy).

**b) Poloprodukty – druhovýroba hliníka:**

- Výroba plechov, platní, fólií, výkovkov, odliatkov, drôtov, tyčí, výliskov.
- Výroba čistého hliníkového prášku a prášku z hliníkových zliatin.
- Výroba chemických produktov na báze oxidu hlinitého.

**c) Finálne výrobky – finalizácia hliníka a zliatin:**

Použitie produktov z prvých dvoch sektorov na výrobu najrôznejších spotrebných produktov zahrňujúcich komponenty pre letectvo, automobily, stavebníctvo a obaly pre potraviny.

V súčasnosti patrí k najväčším producentom hliníka Rusko, USA, Kanada, Čína a Nórsko a lídrami sú spoločnosti Rusal, RioTinto, Alcoa, Chalco, HydroAluminium a ďalšie. K významným výrobcam sa radia tiež Spojené arabské emiráty, India a rozvoj výroby nastáva aj v krajinách Perzského zálivu. Slovensko má bohatú tradíciu vo výrobe hliníka a hliníkových zliatin a v súčasnosti existuje jeden výrobca primárneho hliníka Slovalco, a.s. Na svete produkuje primárny hliník asi 220 spoločností (v EÚ asi 34). Približné rozloženie výrobcov primárneho hliníka je zobrazené na **obr. 4**.



**Obr. 4:** Rozloženie výrobcov primárneho hliníka vo svete

Druhovýroba hliníka je významný sektor, kde sa hliník a jeho zliatiny spracovávajú tvarovaním pomocou valcovania (v EÚ 57 závodov), lisovaním (300 závodov), kovaním, ťahaním, alebo sa zaoberajú výrobou práškov zlievaním (2400 závodov). Proces primárnej výroby zakončuje povrchová úprava hliníkových výrobkov (úprava povrchu napr. lisovaných profilov pre konštrukčné aplikácie metódou anodickej oxidácie).

Na Slovensku existuje niekoľko väčších aj menších lisovní hliníkových profilov (Sapa Profily, a.s., Žiar nad Hronom, Cortizo, Nová Baňa), ďalej zlievarne (gravitačné, pieskové alebo tlakové liatie) na výrobu najčastejšie odliatkov pre automobilový priemysel. Súčasťou lisovní je vždy prevádzka na povrchovú úpravu profilov.

Posledným článkom výroby a spracovania hliníka je finalizácia do podoby koncových produktov (napríklad automobil) a priemysel hliníka zakončuje nakoniec recyklácia sekundárneho hliníka a jeho navrátenie do výrobného cyklu.

## 1.2 Vlastnosti hliníka

Rýchly rast výroby a spotreby hliníka v poslednom desaťročí nemá, a to až na titán a jeho zliatiny, vo svete obdobu. Príčiny je potrebné hľadať predovšetkým vo vlastnostiach nielen hliníka a jeho zliatin, ale i nekonvenčných materiálov na báze hliníka. Ide o veľmi výhodnú kombináciu fyzikálnych, (napr. tepelná vodivosť), mechanických, chemických (napr. odolnosť voči korózii vďaka vzniku ochrannej vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o hrúbke 5 – 20 nm) a technologických vlastností (napr. dobrá schopnosť k tvárneniu za tepla i studena), ktoré umožňujú aplikáciu hliníkových materiálov takmer vo všetkých oblastiach ľudskej činnosti. Hliník vzhľadom k vysokej hodnote spalného tepla sa tiež aplikuje pri aluminotermickom zvaraní.

V **tab. 1** sú uvedené niektoré zaujímavé vlastnosti hliníka.

Hliník patrí medzi výrazne neušľachtilé kovy, o čom svedčí hodnota jeho štandardného elektródového potenciálu. Na vzduchu je stály, nakoľko sa na jeho povrchu tvorí tenká a kompaktná vrstva oxidu hlinitého v dôsledku jeho vysokej afinity ku kyslíku (aj iným prvkom), ktorá bráni ďalšiemu prístupu kyslíku, a teda ďalšej oxidácii:



**Tab. 1:** Niektoré vlastnosti hliníka

Vlastnosti	Hodnoty
Hustota	2.6989 g.cm <sup>-3</sup> (pri 20 °C)
Teplota tavenia	660.4 °C
Teplota varu	2494 °C
Tepelná vodivosť	247 W.m <sup>-1</sup> (pri 25 °C)
Elektrická vodivosť	62 % IACS (Al 99.8) 65 – 66 % IACS (Al 99.999+)
Latentné teplo topenia	397 kJ.kg <sup>-1</sup>
Latentné teplo varu	10.78 MJ.kg <sup>-1</sup>
Atómová hmotnosť	26.98154
Špecifické teplo	0.900 KJ. kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (pri 25 °C) 1.18 KJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> (pri 660.4 °C)
Spalné teplo	31.05 MJ.kg <sup>-1</sup>
Objemová zmena pri kryštalizácii	6.5 %
Elektrický odpor	26.2 nΩ.m (Al 99.999+ pri 20 °C) 26.55 nΩ.m (Al 99.8 pri 20 °C)
Teplota supravodivosti	1.2 K
Štandardný elektródový potenciál E° (Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> ↔ Al)	-1.662 V
Elektronegativita	1.47

Oxidickú vrstvu je možné ešte posilniť elektrolyticky (tzv. eloxovanie alebo anodická oxidácia), čím sa zvýši odolnosť hliníka a jeho povrch získa aj zvýšenú tvrdosť. Vysoká afinita hliníka ku kyslíku sa využíva tiež pri priemyselnej výrobe niektorých ťažko redukovateľných kovov z ich oxidov tzv. aluminotermiou:

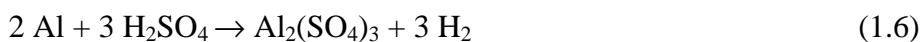


Aluminotermicky sa teoreticky dá vyrobiť Ti, Mn, Cr, W, Cu. V praxi sa však tento spôsob najviac využíva pre chróm, mangán a niektoré ferozliatiny (Fe – V, Fe – Ti). Okrem kyslíka reaguje kovový hliník za zvýšených teplôt s radom ďalších nekovových prvkov za tvorby binárnych zlúčenín - nitridov, fosfidov, sulfidov, halogenidov a karbidov.

V čistej vode je kovový hliník pomerne stabilný, čo súvisí s ochranným účinkom oxidickej vrstvy. Zliatiny hliníka sú vo vode, rovnako ako na vzduchu, obvykle menej chemicky odolné než čistý hliník. Najškodlivejšie v tomto zmysle pôsobí meď a zinok. V prípade, že je vo vode prítomné malé množstvo ťažkých ušľachtilejších kovov, dochádza k výraznému urýchleniu lúhovania hliníka za súčasného vylučovania ušľachtilejšieho kovu (cementácia):



V bežných neoxidačných kyselinách sa kovový hliník pomerne ľahko rozpúšťa a reaguje za vzniku hlinitých solí a za súčasného vylučovania vodíka:



V oxidačných kyselinách (napr. koncentrovaná  $\text{HNO}_3$ ) sa tvorí ochranná vrstva oxidu (pasivácia) a chemická reakcia prebieha veľmi pomaly. Okrem kyselín sa hliník rozpúšťa tiež v zásaditých roztokoch za vzniku komplexných hlinitanov (v tomto prípade tetrahydroxohlinitanu sodného). Pri tejto reakcii sa opäť uvoľňuje vodík:



Z chemických zlúčenín hliníka sú technicky významné oxidy a halogenidy.

Oxid hlinitý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je polymorfný, čo znamená, že sa vyskytuje vo viacerých kryštálových modifikáciách. Okrem toho existuje rad hydratovaných foriem tohto oxidu, ktoré možno považovať za zlúčeniny so zložením ležiacim medzi oxidom a hydroxidom hlinitým  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Najvýznamnejšou modifikáciou oxidu hlinitého je korund ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Jedná sa o vysokoteplotnú modifikáciu oxidu, ktorá je však stabilná aj pri nízkych teplotách. Jeho hustota je  $4.0 \text{ g cm}^{-3}$  a teplota topenia  $2045 \text{ }^\circ\text{C}$ . Je to veľmi tvrdý materiál, chemicky a tepelne inertný, s výbornými elektrickými izolačnými vlastnosťami. Používa sa ako brusný materiál, na výrobu žiaruvzdornej korundovej keramiky aj pri výrobe samotného primárneho hliníka. Žiaruvzdorná keramika nachádza široké uplatnenie v metalurgii pri tavení kovov. Významným spotrebiteľom tejto keramiky je tiež automobilový priemysel, ktorý ju využíva na výrobu zapalovacích sviečok spaľovacích motorov.

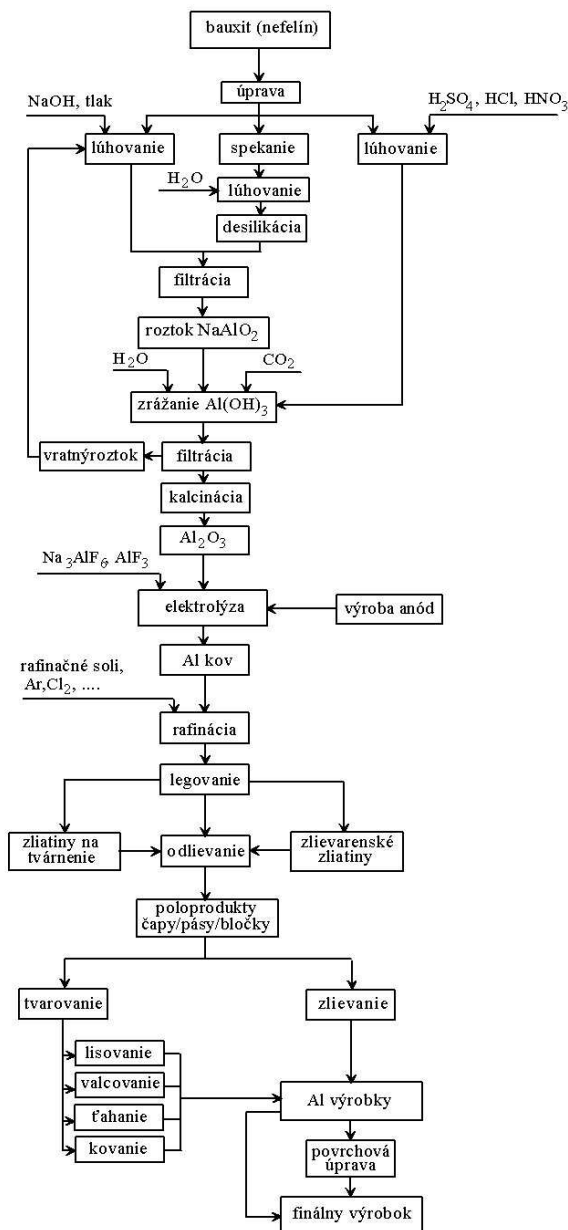
Z uvedeného vyplýva, že hliník sa stal súčasťou bežného života ľudí a má nezastupiteľnú úlohu pri napredovaní techniky a vývoja ľudstva v budúcnosti. Hoci hliník je v poradí tretí najviac zastúpený prvok v zemskej kôre, jeho zdroje nie sú nevyčerpatelne a je potrebné sa zaoberať myšlienkou recyklácie druhotných surovín a zároveň myšlienkou ekologického prístupu.

Výroba primárneho hliníka je zložitý proces, ako z technologického, energetického, tak aj materiálového hľadiska. Získanie čistého hliníka a konečného výrobku požadovanej kvality zahŕňa v sebe množstvo krokov a operácií, ktoré so sebou nesú aj environmentálne problémy a teda vznik veľkého množstva rôznorodých odpadov a vedľajších produktov, z ktorých väčšina nie je adekvátne spracovaná a teda nie je využitý jej pravý potenciál ako druhotnej suroviny. Navyše mnohé z týchto odpadov majú charakter nebezpečného odpadu, čím ohrozujú životné prostredie. Preto je potrebné hľadať neustále cesty na zlepšovanie súčasného stavu v oblasti nakladania s odpadmi a približovať sa čo najviac k malo – odpadovým technológiám, kde každý vedľajší produkt výroby bude výlučne druhotnou surovinou a nie odpadom – vecou, ktorú nikto nepotrebuje.

Pri detailnejšom sledovaní ceny hliníka v dlhšom období dochádza k väčším výkyvom a v posledných rokoch sa zaznamenávalo dlhodobé minimum. Perspektívne by mal dopyt po hliníku narastať a tým aj jeho cena, ale to je už problém súvisiaci s jeho ďalším využívaním, recykláciou a celkovou celosvetovou hospodársko – politickou situáciou, ale predovšetkým situáciou v krajinách, ktoré sa v hlavnej miere podieľajú na využívaní hliníka.

## 2 Výroba primárneho hliníka

Obr. 2.1 znázorňuje blokovú schéma výroby hliníka s hlavnými uzlami od primárnej suroviny až po finálny výrobok.



Obr. 2.1: Bloková schéma výroby hliníka



Primárna výroba hliníka a jeho zliatin zahŕňa v podstate tri hlavné operačné kroky, a to:

- v prvom rade získavanie čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrometalurgickým zásaditým spôsobom,
- druhý krok je elektrochemická redukcia získaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na kovový hliník elektrolýzou z roztavených solí,
- tretím komplexným krokom je tavenie, legovanie a rafinácia roztaveného hliníka za účelom získania zliatin so špeciálnymi vlastnosťami a odlievanie do polotovarov čapov, bločkov, pásov a podobne.

## **2.1 Suroviny na báze hliníka**

Hoci sa hliník v prírode nachádza vo veľkom množstve (cca 8 % v zemskej kôre), jeho chemické vlastnosti spôsobili, že sa nenachádza v prírode v kovovej forme, ale vo forme rôznych zlúčenín – oxidov, hydroxidov, silikátov a podobne. Zároveň sa spolu s ním v rudách vyskytujú rôzne nečistoty, od ktorých je potrebné  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oddeliť. To samozrejme komplikuje proces získavania čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a zároveň vymedzuje úzky okruh využitia rudných surovín. Prvoradým záujmom spracovateľov je teda získať čistý  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý je zbavený maximálneho množstva nečistôt z rudy. Navyše, amfotérny charakter hliníka sťažuje odstraňovanie nečistôt alebo hlušiny.

Hliník sa nachádza v prírode v 250 rôznych mineráloch a medzi najdôležitejšie patria korund, diaspor, boehmit, spinel, gibbsit, kyanit, andaluzit, silimanit, kaolinit, alunít a nefelín, **tab. 2.1**.

**Tab. 2.1:** Prehľad bežných minerálov hliníka

Minerál	Chemický vzorec	Hmot. % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
korund	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
diaspor, boehmit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	85
gibbsit (hydrargilit)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3 H <sub>2</sub> O	65.4
spinel	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .MgO	71
kyanit, andaluzit, silamanit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>	63
kaolinit	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	39.5
alunit	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .4Al(OH) <sub>3</sub>	37
nefelín	(Na,K) <sub>2</sub> O. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	32.3 – 35.9
leucit	K <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>	23.5
sericit	K <sub>2</sub> O.3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6SiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	38.4

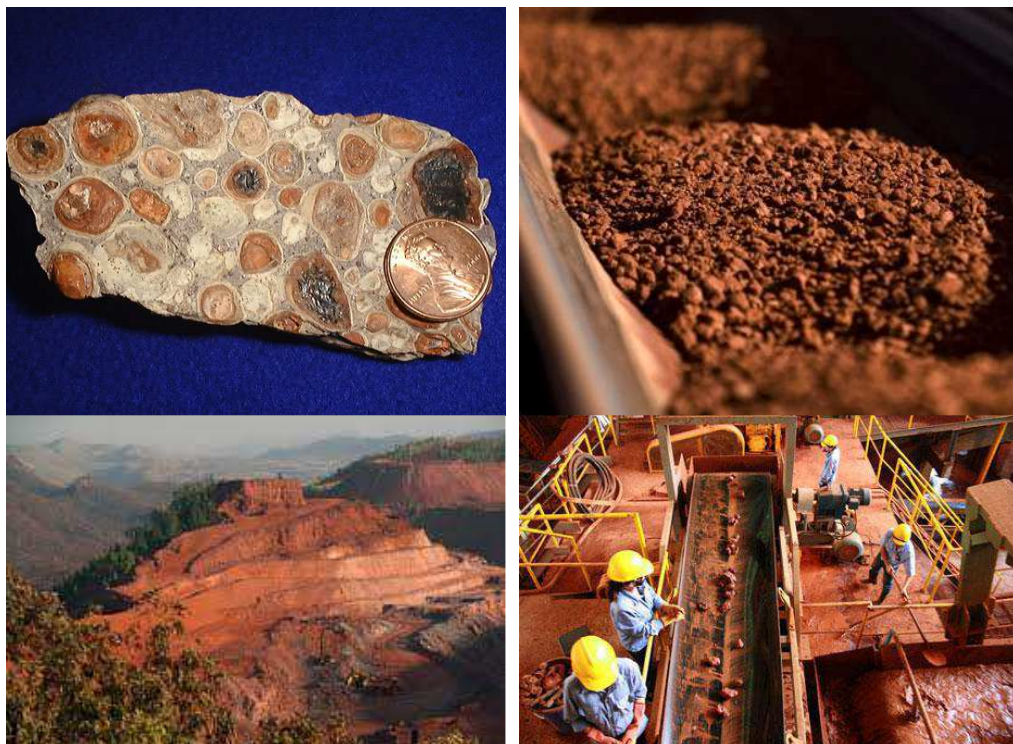
Najvýznamnejšou surovinou pre výrobu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> je hliníková ruda bauxit. Kvalita bauxitov sa posudzuje nielen podľa obsahu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ale tiež podľa tzv. bauxitového (kremíkového) modulu, M, čo je pomer množstva Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> k SiO<sub>2</sub>. Suroviny s vyšším obsahom kremíka v bauxite nie sú vhodné pre Bayerovu metódu. Okrem toho sa sleduje chemická čistota a mineralogické zloženie bauxitov, čo môže ďalej rozhodovať o výbere technológie výroby oxidu hlinitého.

Hliník sa môže v bauxitoch nachádzať v niekoľkých mineralogických formách a na tomto základe sa rozdeľujú na gibbsitické, boehmitické, diasporické alebo zmiešané. Rozdelenie svetovej produkcie oxidu hlinitého podľa typu rudy je nasledovné:

- gibbsitické bauxity 54 %,
- boehmitické bauxity (spolu s boehmiticko – gibbsitickými) 30 %,
- diasporické bauxity 11 %,

- nefelín + alunit 5 %.

Na **obr. 2.2** je znázornený bauxit, bauxitový lom a úprava suroviny.



**Obr. 2.2:** Bauxit, Drvený bauxit (hore),  
Bauxitový lom a Úprava bauxitovej rudy

V súčasnosti sa svetová spracovateľská kapacita bauxitu odhaduje na viac ako 160 miliónov ton za rok. Z toho približne 153 miliónov ton sa použije na výrobu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  metalurgickej kvality a 7 miliónov ton pre špeciálne účely. V ťažbe bauxitov dominuje Austrália, Guinea, Jamajka, Rusko, Brazília, Čína a v Európe Grécko.

Alternatívnou surovinou pre výrobu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je tiež nefelín a alunit a jej spracované množstvo za rok sa pohybuje okolo 3 miliónov ton. Táto výroba sa realizuje výlučne v oblasti krajín bývalého Sovietskeho zväzu.

## 2.2 Výroba oxidu hlinitého

Existuje viacero spôsobov výroby čistého oxidu hlinitého z rúd, prakticky sa však priemyselne využíva len niekoľko z nich. Vzhľadom k amfotérnemu charakteru oxidu hlinitého, je ho v podstate možné získavať zo surovín zásaditými aj kyslými metódami. Navyše, existuje tiež elektrotermický spôsob výroby oxidu hlinitého. Pri elektrotermických spôsoboch sa tavením bauxitu (alebo inej suroviny obsahujúcej hliník) s uhlím v elektrickej peci vyredukuje prímese a získa sa roztavený oxid hlinitý.

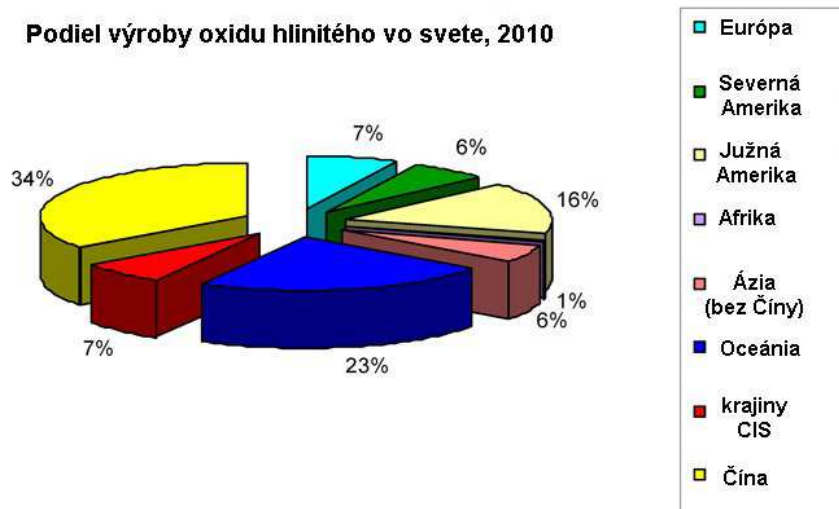
V súčasnosti sa oxid hlinitý vyrába takmer výlučne zásaditým hydrometalurgickým spôsobom, nazvaným Bayerova metóda podľa svojho vynálezcu, rakúskeho chemika Karla Josefa Bayera, **obr. 2.3**. V roku 2010 sa na svete vyrobilo 87.4 mil. ton oxidu hlinitého.



**Obr. 2.3:** Karl Josef Bayer (\*4.3.1847 – †4.10.1904)

V minulosti sa pre výrobu oxidu hlinitého využíval aj suchý spekačský spôsob, a to aj na Slovensku v ZSNP Žiar nad Hronom až do roku 1987. Tento spôsob postupne zaniká najmä z ekonomických dôvodov.

V súčasnosti sa tento spôsob v menšej miere využíva pre menej kvalitné bauxity alebo pre spracovanie nebauxitických surovín. Podiel jednotlivých svetadielov a krajín sveta na výrobe oxidu hlinitého je znázornený na **obr. 2.4**.



**Obr. 2.4:** Podiel jednotlivých svetadielov a krajín sveta na výrobe oxidu hlinitého

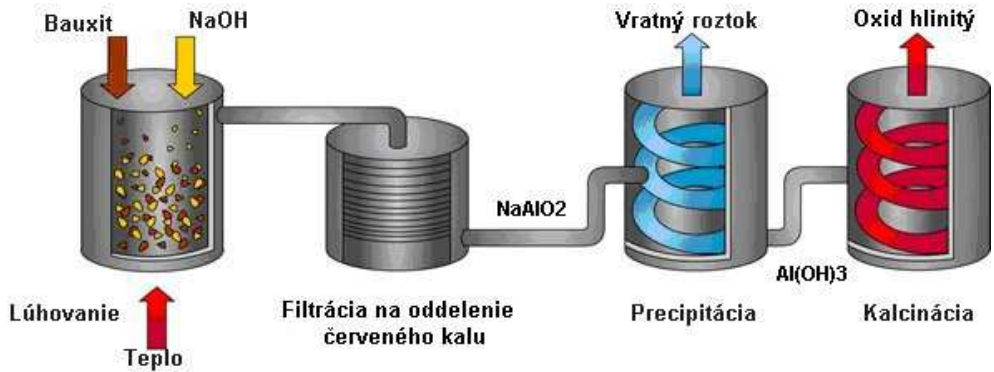
Pri kyslých spôsoboch sa surovina spracuje roztokom anorganických kyselín ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  a podobne), pričom oxid hlinitý sa mení na príslušnú hlinitú soľ  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $AlCl_3$  atď. Rozkladom získanej soli sa uvoľňuje hydroxid hlinitý a jeho vyžíhaním vzniká bezvodý oxid hlinitý. Tento spôsob však nepresiahol poloprevádzkové meradlo.

### 2.2.1 Bayerova metóda výroby oxidu hlinitého

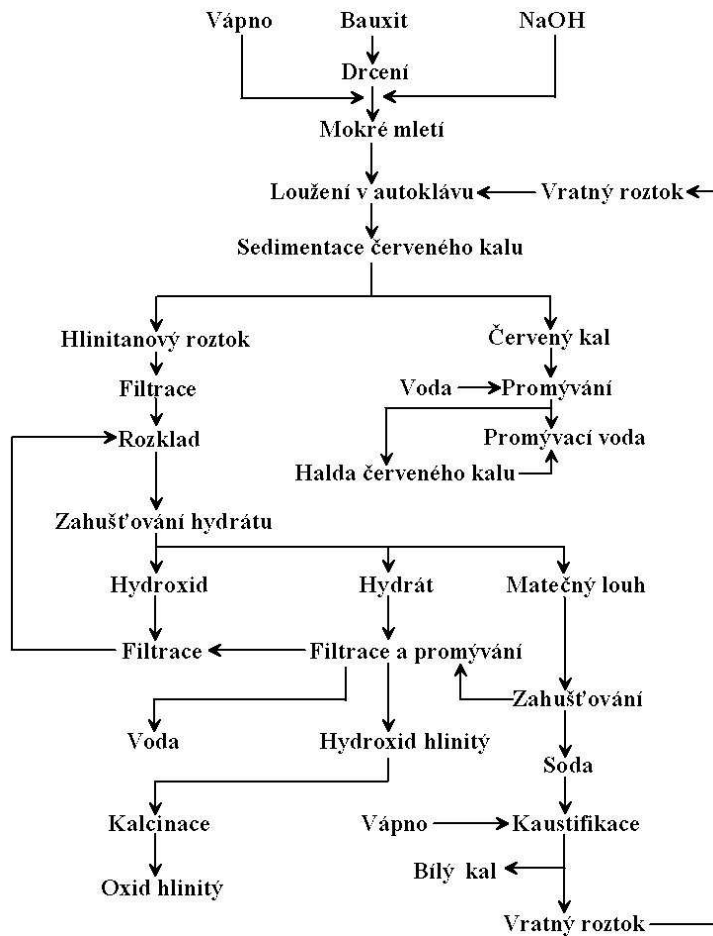
Na **obr. 2.5** a **2.6** je zobrazený Bayerov spôsob výroby oxidu hlinitého.

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

*Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

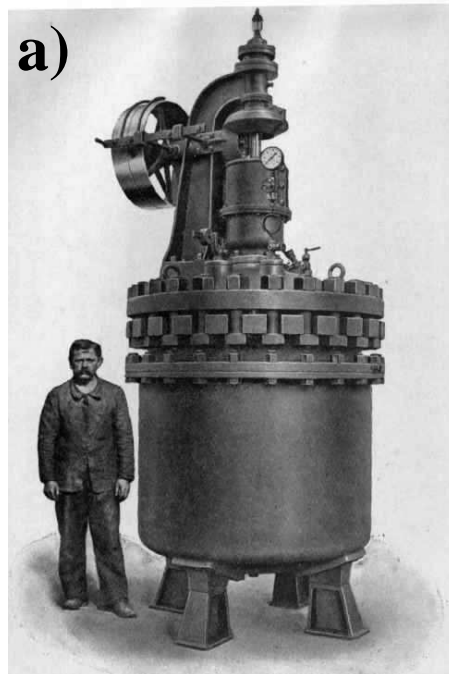


**Obr. 2.5:** Názorné zobrazenie základných operácií Bayerovej metódy výroby oxidu hlinitého



**Obr. 2.6:** Bloková schéma Bayerovej metódy výroby oxidu hlinitého

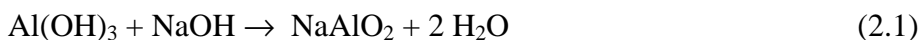
Bayerova metóda je hydrometalurgický proces založený na lúhovaní upravenej rudy bauxitu o vhodnej zrnitosti v hydroxide sodnom pri zvýšených teplotách (100 °C) a atmosférických podmienkach alebo často pri vyšších teplotách a tlakoch (do 300 °C a tlaku nad 1.5 MPa) v závislosti od typu bauxitu a zvolenej technológie. Proces prebieha v zariadeniach – autoklávoch. Na **obr. 2.7** je znázornený historický autokláv a autokláv používaný v súčasnosti.



**Obr. 2.7:** a) Historický autokláv; b) Súčasný autokláv

Hoci sa pre výrobu oxidu hlinitého používajú rôzne typy bauxitov a teploty lúhovania, výsledkom je vždy tvorba rozpustného hlinitanu sodného, ako popisujú rovnice (2.1) až (2.3):

- pre gibbsitické bauxity: lúhovanie prebieha pri teplotách vyšších ako 100 °C a zrážanie pod 100 °C



- pre boehmitické bauxity: lúhovanie prebieha pri teplotách vyšších ako 200 °C



- pre diasporické bauxity: lúhovanie prebieha pri teplotách vyšších ako 240 °C



Ner rozpustný zvyšok po lúhovaní sa nazýva červený kal, ktorý patrí aj v súčasnosti k problematickým nebezpečným odpadom.

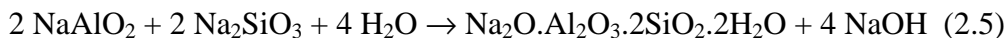
Celkový proces zahŕňa tieto najdôležitejšie operácie:

- Úprava bauxitu (drvenie, mletie, homogenizácia)
- Lúhovanie bauxitu v roztoku hydroxidu sodného
- Čistenie roztoku hlinitanu sodného od nerozpustného zvyšku
- Precipitácia hydroxidu hlinitého
- Kalcinácia hydroxidu hlinitého.

Po drvení a mletí na zrnitosť zhruba 0.5 – 1 mm nasleduje zväčša mokré mletie za účelom homogenizácie bauxitu s recyklovaným roztokom s prídavkom vápna. Vzniknutá suspenzia sa ohreje na určenú teplotu rozkladu. V priebehu tejto etapy reaktívny kremičitý podiel zreaguje



s roztokom hydroxidu sodného a následne odstráni z roztoku zrážaním vo forme sodno-hlinitých hydrosilikátov. Tento proces sa nazýva desilikácia a prebieha podľa rovníc:



Suspenzia sa prečerpá do autoklávu, kde reaguje pri vyšších teplotách (od zhruba 100 °C do 300 °C) a tlaku (1.5 MPa – 15 MPa). Časť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  viazané na  $\text{SiO}_2$  napr. v kaolinite, tvorí sodno – hlinitý silikát, ktorý je v NaOH nerozpustný a prechádza do červeného kalu. Ďalšími zložkami červeného kalu sú nerozpustné prímеси oxidov železa, kremíka, titánu, vápnika a ďalších. Tieto sa usadzujú na dne autoklávu. Na druhej strane problémovými sú tiež rozpustné nečistoty najmä organických látok, sulfidov, zlúčenín vanádu, fosforu a ďalších kovov, ktoré sú nežiaduce z hľadiska požiadaviek na kvalitu vyrobeného oxidu hlinitého.

Vzniknutá suspenzia následne postupuje na čistenie. Roztok hlinitanu sodného sa rýchlo ochladí pod 100 °C. Počas čistenia sa červený kal odstraňuje v usadzovacích, zahusťovacích a filtračných jednotkách. Na urýchlenie sedimentácie červeného kalu sa pridávajú flokulačné činidlá (typicky syntetické polyméry/škrob).

Červený kal s ďalšími nečistotami ide na spracovanie a uskladnenie a očistený roztok ďalej putuje na filtráciu (zväčša tlakovú filtráciu) na odstránenie jemných nečistôt. Zo zahusteného červeného kalu sa získava hlinitan sodný a alkálie protiprúdnym premývaním vodou vo viacerých stupňoch. Roztok z prvého premývania červeného kalu sa použije opäť na zriedovanie suspenzie po lúhovaní. Lepšie oddeľovanie červeného kalu od hlinitanového roztoku dosiahne pomocou tlakovej filtrácie. Po premytí sa červený kal zbavuje vlhkosti konečnou filtráciou na vákuových bubnových alebo diskových filtroch. Každoročne sa na svete vyrobí viac ako 60 mil. ton červeného kalu za rok.

Filtrovaný hlinitanový roztok postupuje na precipitáciu pri teplotách okolo 40 °C, kde sa získa hydroxid hlinitý. Tento sa usadzuje na dne nádrže a odstraňuje. Po premytí sa medziprodukt podrobí filtrácii a následne kalcinácii do teplôt 1000 °C podľa základnej reakcie:



Výsledkom kalcinácie je oxid hlinitý (často s obsahom do 95 % alotropnej modifikácie  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o čistote zhruba 99.5 %, ktorý je východiskovým materiálom pre elektrolytickú výrobu kovového hliníka. Hlinitanový roztok sa recykluje na začiatok Bayerovho procesu za účelom využitia hydroxidu sodného a rozpusteného oxidu hlinitého. Vyrobený oxid hlinitý pre metalurgické účely musí spĺňať určité fyzikálne a chemické vlastnosti. Príklad požadovaných fyzikálnych vlastností metalurgického oxidu hlinitého pre elektrolytickú výrobu hliníka sú uvedené v **tab. 2.2**. Z hľadiska chemického nesmie v nadlimitnom množstve obsahovať prímеси ako sú Si, Na, Fe, V, Ga a pod., nakoľko prímеси týchto prvkov následne znižujú účinnosť elektrolytickej výroby hliníka. Z pohľadu mineralogického zloženia, produkt pre elektrolýznu výrobu tvorí zväčša vyššie percento alotropnej modifikácie  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý je výhodnejší z hľadiska rozpustnosti v elektrolyte a kvôli jeho využitiu pri suchom čistení spalín vďaka jeho vyššiemu mernému povrchu.

**Tab. 2.2:** Príklad vlastností metalurgického oxidu hlinitého pre elektrolytickú výrobu hliníka

Vlastnosť	Jednotka	Typická hodnota	Odporúčaná hodnota pre tavenie
strata žiarom 300 – 1000 °C	%	1.0	0.8
sytná hustota	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.9	0.95
striasaná hustota	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.05	0.95 – 1.05
pyknometrická hustota	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.55	
plocha povrchu (BET)	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	75	60 – 90
sytný uhol	°	34	34
jemná zložka, – 44 $\mu\text{m}$	%	8	< 10
– 44 $\mu\text{m}$ po mletí	%	15	< 15
hrubá zložka, + 150 $\mu\text{m}$	%	3	< 3
tepelná vodivosť (250 °C)	$\text{W}/\text{m}^\circ\text{C}$	0.16	0.16

### **2.2.2 Spekacia metóda výroby oxidu hlinitého**

Podstatou metódy je spekanie bauxitov s karbonátom sodným a vápencom do teplôt zhruba 1200 °C – 1300 °C, čím sa získa spečenec – pevný hlinitan sodný, ktorý je dobre rozpustný vo vode, a ďalšie zlúčeniny. Karbonát sodný sa pridáva do procesu za účelom reakcie s  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorý sa nachádza v bauxite a vytvorenie pevného hlinitanu sodného. Vápenec sa pridáva na reakciu s kremičitým podielom z bauxitu a vznik dikalcium silikátu, čím sa roztok desilikuje a vznikajú menšie straty na kaustickej sóde ( $\text{Na}_2\text{O}_k$ ). Vylúhovaním spečenca vo vode vznikne hlinitanový roztok, obdobne ako pri Bayerovej metóde. Keďže spekacia metóda je používaná pre spracovanie bauxitov s vyšším obsahom  $\text{SiO}_2$ , zlúčeniny kremíka sa odstraňujú pomocou operácie desilikácia. Zatiaľ čo pri Bayerovej technológii prebieha desilikácia v priebehu lúhovania a po následnom zriedení suspenzie vodou mimo autoklávu, pri spekacej metóde sa nutné zaviesť špeciálnu operáciu desilikácie roztoku. Desilikácia sa realizuje bez prídavku chemických látok alebo s prídavkami pri teplotách 100 °C, alebo v praxi tiež pri 150 – 170 °C v autoklávoch 2 – 2.5 hodiny. Produktom desilikácie sú nerozpustné silikáty (desilikačné produkty) približného zloženia  $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{NaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – tzv. biely kal. Pri procese vzniká tiež nerozpustný zvyšok, nazývaný hnedý kal. Hnedý kal sa odlišuje od červeného kalu ako z chemického tak aj z mineralogického hľadiska. Po oddelení hnedého kalu sa hlinitanový roztok rozkladá karbonizáciou pomocou  $\text{CO}_2$ , čím vznikne hydroxid hlinitý a matičný roztok. Na rozklad roztoku sa použijú spaliny zo spekacej pece, nakoľko sú bohaté na  $\text{CO}_2$ . Matičný roztok – karbonát sodný sa opäť recykluje na začiatok procesu do vetvy mokrého mletia a na spekanie. Vyrobený hydroxid hlinitý sa po filtrovaní a premytí kalcinuje. Obdobne ako červený kal pri Bayerovej metóde, hnedý kal pri spekacej metóde predstavuje technický a tiež environmentálny problém, nakoľko zaberá veľkú plochu a obsahuje zložky, ktoré sú nebezpečné pre životné prostredie. Jeho spracovanie a využitie nebolo ešte doposiaľ uspokojivo vyriešené.

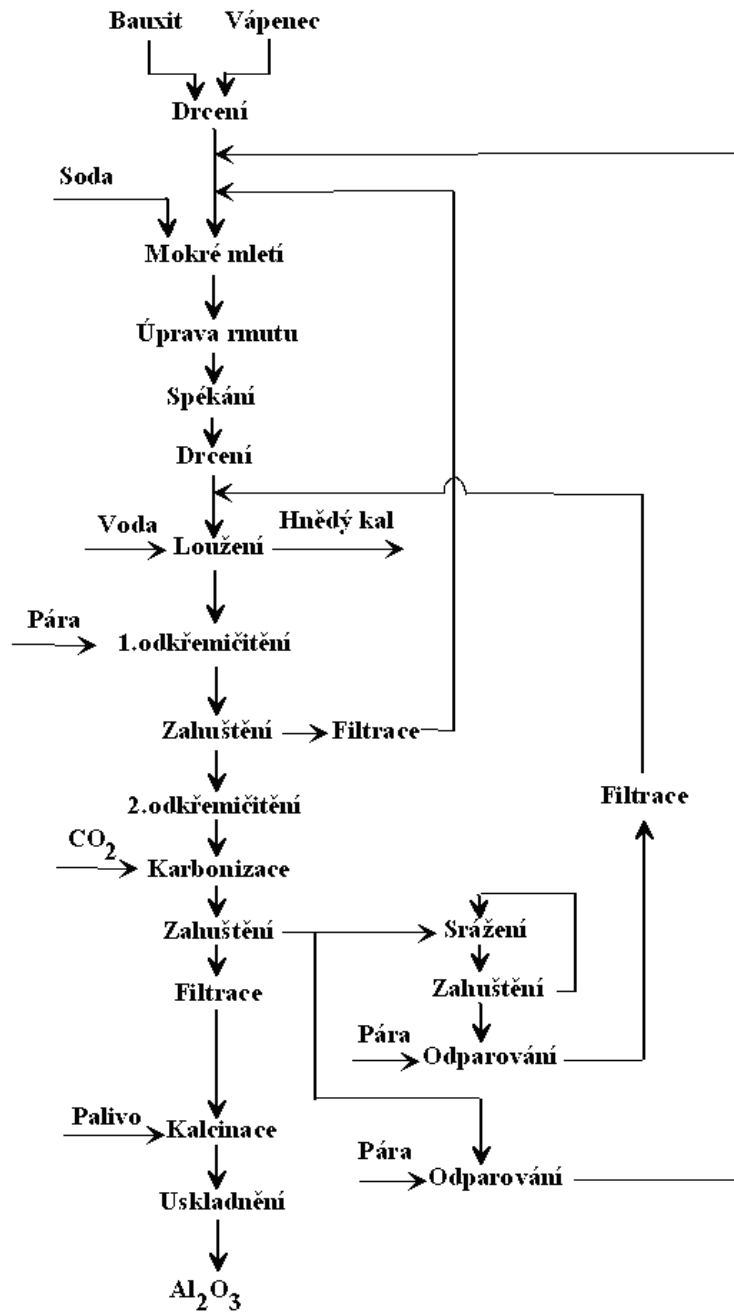
Suroviny, ktoré nie je možné ekonomicky spracovať Bayerovým procesom, sa môžu spracovávať okrem spekacej metódy aj kombinovanými

metódami (Bayerov proces – spekanie). Podobne boli pre kombinované metódy výroby použité nefelínové suroviny.

Podstata paralelného kombinovaného procesu spočíva v tom, že okrem Bayerovej vetvy, v ktorej sa spracováva kvalitný bauxit, je prítomná aj spekacia vetva, v ktorej sa spracováva bauxit nižšej kvality (s vyšším obsahom  $\text{SiO}_2$ ) a následne sa zmiešajú hlinitanové roztoky, tvorené v oboch vetvách, pred operáciou zrážania.

Podstata sériovej kombinovanej metódy spočíva v tom, že nekvalitný bauxit sa lúhuje v Bayerovej vetve a vytvorený červený kal sa speká s prídavkom vápenca. Hlinitanový roztok sa po vylúhovaní spečenca mieša a zráža v Bayerovej vetve. Sériový kombinovaný proces sa používa v závode Pavlodar, Kazachstan na spracovanie gibbsitického bauxitu a v závode Zheng – Zhou v Číne na spracovanie diasporického bauxitu. Kombinované metódy výroby oxidu hlinitého použitím bauxitu sa ďalej využívajú v závodoch Bogoslovsk a Ural.

Z ekonomickej analýzy a porovnania Bayerovej metódy a spekacej metódy vyplýva, že výroba  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Bayerovým spôsobom je výhodnejšia a z tohto dôvodu sa prakticky na celom svete v súčasnosti používa hlavne tento spôsob výroby. Na Slovensku sa v Závode SNP v Žiari nad Hronom od roku 1957 do roku 1987 tiež používal spekací spôsob výroby  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s kapacitou 140 000 ton ročne a až v roku 1987 bol zavedený Bayerov spôsob s vysokotlakým rozkladom, ktorý fungoval až po úplné odstavenie závodu „Kysličníkáreň“ v roku 1997. Jeho kapacita bola 65 000 – 70 000 ton oxidu hlinitého ročne. Dedičstvom po tejto výrobe však zostala halda zmesi červeného a hnedého kalu, ktorej sanácia a technická rekultivácia bola dokončená v roku 2012.



Obr. 2.8: Schéma spekacej metódy výroby  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### **2.3 Elektrolytická výroba hliníka**

V súčasnosti sa na svete vyrobí viac ako 44 mil. ton primárneho hliníka elektrolýzou z roztavených solí. Aj keď je použitie soľných tavenín pre elektrolýzu z hľadiska technického aj ekonomického omnoho komplikovanejšie, vzhľadom na vysoký záporný vylučovací potenciál hliníka (hodnota mimo oblasť stability vody), nie je ho možné vyrábať z vodných roztokov.

V priebehu posledných rokov došlo v technológii elektrolýzy hliníka k podstatným zmenám, najmä ako následok progresívneho vývoja počítačových technológií. Principiálne sa rozlišuje medzi dvoma typmi elektrolýzéro, a to Söderbergovým s horizontálnymi alebo vertikálnymi anódami a elektrolýzéro s vopred vypálenými anódami. V súčasnosti sa stále viac propaguje elektrolýzer s vopred vypálenými anódami, najmä z hľadiska prúdovej účinnosti a kontroly emisií. Prúdové účinnosti sa pri modernej elektrolýze v súčasnosti pohybujú okolo 94 % a spotreba energie predstavuje 12 – 14 kWh/kg Al.

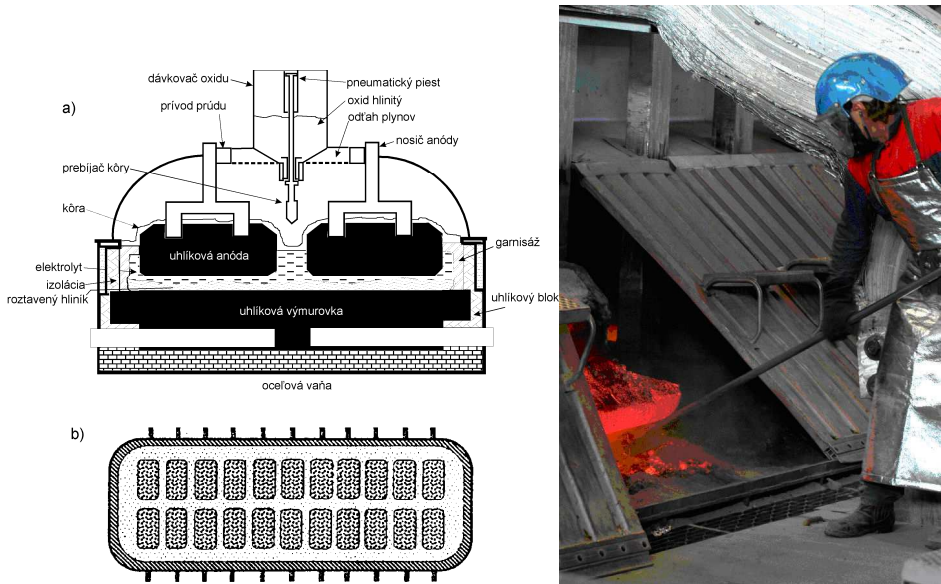
#### **2.3.1 Popis elektrolytického procesu výroby hliníka a parametrov elektrolýzy**

Elektrolýza hliníka prebieha v elektrolýznych peciach, elektrolýzéroch, v ktorých sa nachádza roztavený kryolit pri teplote približne 960 °C. Súčasný elektrolýzer tvorí uzavretý systém, do ktorého patria uhlíková katóda, tvoriaca dno elektrolýzera a uhlíková anóda, ktorá je ponorená do roztaveného kúpeľa.

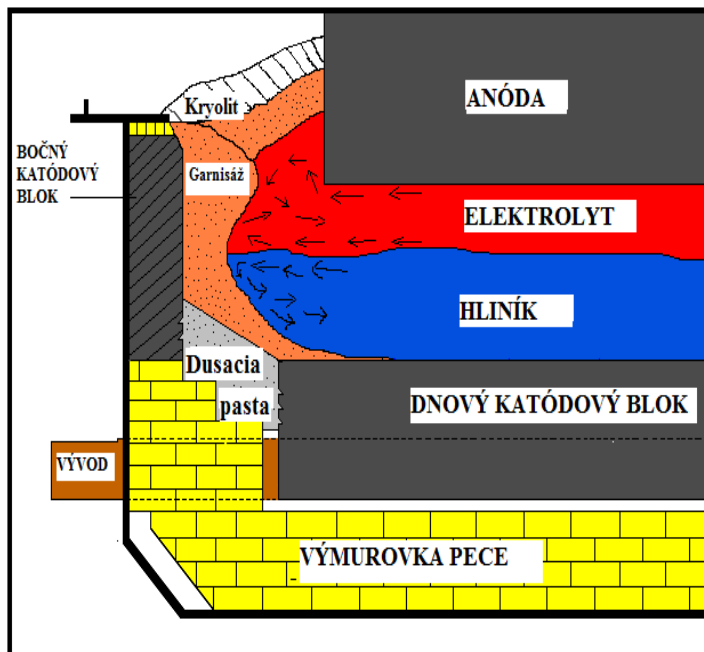
Na **obr. 2.9** je znázornená schéma elektrolýzera a pohľad na elektrolýznu sériu v Sivalco, a.s., Žiar nad Hronom. Profil rezu elektrolýznej vane na výrobu hliníka je znázornený na **obr. 2.10**.

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

### Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka



**Obr. 2.9:** Schéma a detail Hall – Héroultovho elektrolyzéra s vopred vypalenými anódami (Slovalco, a.s. Žiar nad Hronom): a) *prierez*; b) *pôdorys*



**Obr. 2.10:** Profil rezu elektrolyzéra s popisom jednotlivých oblastí

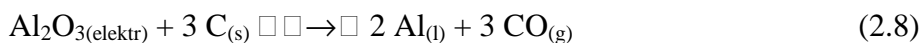
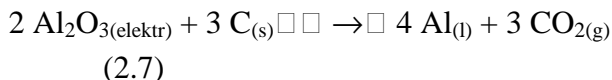
Pre výrobu hliníka elektrolýzou sa používa roztavená soľ kryolit,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , do ktorej sa dávkuje oxid hlinitý a prídavky na modifikáciu vlastností elektrolytu, najčastejšie na báze fluoridov a chloridov sodíka, horčíka, vápnika, lítia a pod. Zároveň sa do kúpeľa pridáva podľa potreby fluorid hlinitý (kyslá zložka) v množstve približne 13 % nad stechiometrickým množstvom (mólový pomer  $\text{NaF}$  ku  $\text{AlF}_3$ ). V Európe sa koncentrácia  $\text{AlF}_3$ , ktorá je nad stechiometrickým obsahom fluoridu hlinitého v kryolite, vyjadruje ako voľný alebo prebytočný  $\text{AlF}_3$ . V USA sa pre takýto elektrolyt používajú vzťahy: bath ratio – (BR), čo je hmotnostný pomer  $\text{NaF}$  k  $\text{AlF}_3$ , alebo mólový kryolitový pomer – (CR), čo je pomer mólov  $\text{NaF}$  k mólu  $\text{AlF}_3$ . Stálou zložkou elektrolytu je  $\text{CaF}_2$  (2 – 10 %), a nie je ho potrebné pridávať.

Základom moderného hliníkového elektrolýzéra je pravouhlá oceľová vaňa o dĺžke 9 – 14 m, šírke 3 – 4 m a výške 1 – 1.2 m, ktorá je z vnútra obložená žiaruvzdorným izolačným materiálom a uhlíkovou výmurovkou. Vo vnútornom priestore je roztavený vysoko korozívny fluoridový elektrolyt a tekutý hliník. Elektrický prúd sa privádza do elektrolýzéra pomocou 18 – 32 vopred vypálených uhlíkových anód, alebo v starších typoch elektrolýzérov jednoduchých samovypaľovaných Söderbergových anód. Nad elektrolytom sa nachádza kôra z podchladeného elektrolytu a oxidu hlinitého. Po stranách sa na výmurovke vytvorí izolačná vrstva stuhnutého kryolitu – garnisáž, ktorá tepelne a elektricky chráni bočné bloky výmurovky (SiC bloky). Oxid hlinitý sa pridáva do elektrolytu v malých množstvách v krátkych časových intervaloch pomocou pneumatických bodových dávkovačov a prebijačov. Vzdialenosť medzi anódou a katódou (tekutým hliníkom) je v rozmedzí 3 – 6 cm. Oceľové vývodové tyče, zasunuté do uhlíkovej výmurovky, privádzajú elektrický prúd do elektrolýzéra.

Oxid hlinitý, pridávaný v pravidelných intervaloch do roztaveného elektrolytu sa za daných podmienok v kryolite rozpúšťa a následkom nastaveného napätia na elektrolýzéri (okolo 4.1 V) sa elektrochemicky rozkladá na kovový hliník, putujúci na dno ku katóde a kyslík, ktorý oxiduje uhlíkovú anódu za tvorby  $\text{CO}_2$  a ďalších plynov, ktoré sú zachytávané a čistené.



Elektrolytická výroba hliníka prebieha obecné podľa chemických rovníc (2.7) a (2.8):



Z termodynamiky je známe, že rovnovážny alebo rozkladný potenciál,  $E^\circ$ , je možné vypočítať podľa nasledujúcej rovnice, ak všetky zložky sú v štandardnom stave (čisté, alebo nasýtené)

$$E^\circ = -\Delta G^\circ / zF \quad (2.9)$$

Kde:

- $\Delta G$  je zmena štandardnej Gibbsovej energie danej reakcie [J],
- $z$  je počet vymenených elektrónov, resp. náboj katiónu
- $F$  je Faradayova konštanta,  $96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Zmenu Gibbsovej energie reakcie vypočítame ako súčet Gibbsových energií konečných látok (pravá strana rovnice), zmenšenému o súčet Gibbsových energií počiatočných látok (ľavá strana rovnice). Hodnoty  $\Delta G^\circ$  prvkov (C, Al) sú rovné nule a pre zlúčeniny ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ) sú tabelované v termochemických tabuľkách. Pre reakciu (2.7) je  $\Delta G^\circ = 688.106 \text{ J}$  pri  $1240 \text{ K}$  a po dosadení do rovnice (2.9) dostaneme pre danú teplotu  $E^\circ = -1.189 \text{ V}$ . V prípade, kedy látky ako  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nie sú v štandardnom stave (nižšia koncentrácia rozpusteného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v electrolyte ako rovnovážna koncentrácia), je hodnota štandardného vylučovacieho potenciálu nižšia, a to  $E_d = -1.223 \text{ V}$  ( $E_d$  je vylučovací potenciál zložky, ktorá nie je v štandardnom stave).

Michael Faraday zistil, že množstvo látky vylúčenej, alebo rozpustenej v neprítomnosti bočných reakcií je priamo úmerné množstvu prechádzajúceho elektrického prúdu a ekvivalentu tejto látky. Podľa Avogadra gram mol látky obsahuje rovnaké množstvo atomov

( $N_A = 6.0220 \times 10^{23}$ ), náboj elektrónu,  $e$ , je  $1.6022 \times 10^{-19}$  °C. Vynásobením týchto dvoch čísiel dostaneme Faradayovu konštantu,  $F = N_A e = 96485$  A s/gekv. Teoretické množstvo vylúčeného hliníka podľa vzorca (2.10) je 8.0538 kg/kA deň.

$$m = M/z.F * I . t \quad (2.10)$$

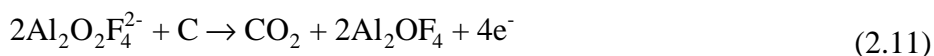
Kde:

- **m** množstvo vylúčeného hliníka v gramoch
- **M** mólová hmotnosť
- **z** je počet vymenených elektrónov, resp. náboj katiónu
- **F** je Faradayova konštanta
- **I** je prúd v ampéroch
- **t** je doba v sekundách

### Deje na elektródach

V elektrolyte pri teplote 960 °C nie sú prítomné voľné ióny  $Al^{3+}$  alebo  $O^{2-}$ , ale komplexy –  $AlF_4$ ,  $AlF_5^{2-}$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $Al_2OF_6^{2-}$ ,  $Al_2O_2F_4^{2-}$  a zároveň  $Na^+$  a  $F^-$  (ktoré primárne vedú elektrický prúd). Na elektródach prebiehajú nasledovné reakcie:

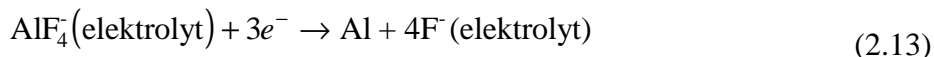
Na anóde:



Zjednodušene:



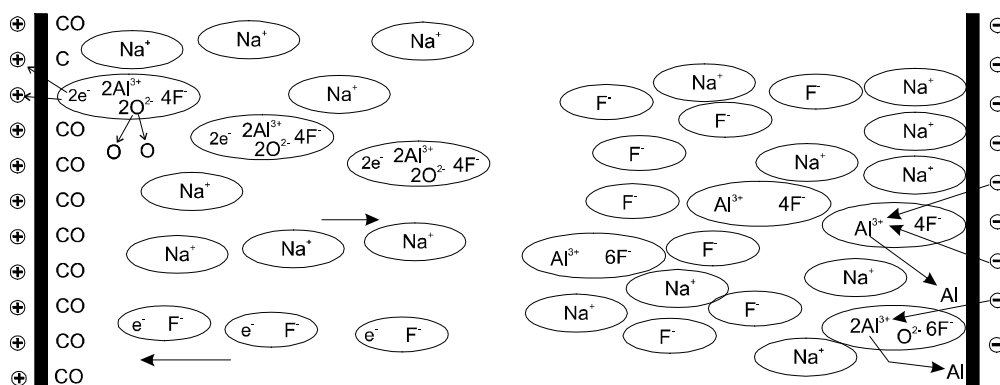
Na katóde:



Zjednodušene:



**Obr 2.11** schematicky znázorňuje deje na elektródach pri elektrolýze hliníka.



**Obr. 2.11:** Schéma anódového procesu a katódového procesu

### Napätie na elektrolýzéri

Ak chceme aby elektrolýzérom prechádzal prúd, ktorý vyrába produkt, musíme mať väčší potenciál ako je rovnovážny rozkladný potenciál. Teraz už dostatočné množstvo elektrónov môže preskočiť bariéru. Potenciál, ktorý je nad rovnovážnym potenciálom sa označuje ako nadpätie. Okrem reakčného nadpätia je potrebné ešte ďalšie zvýšenie napätia v dôsledku zníženej koncentrácie reagujúcich iónov na rozhraní elektróda/elektrolyt

(koncentračné nadpätie). Celkové napätie sa skladá z rozkladného potenciálu, všetkých nadpätí, z ohmického spádu napätia elektrolytu, anódového, katódového a externého ohmického spádu napätia.

Je potrebné poznamenať, že energia potrebná na výrobu hliníka presahuje rozkladný potenciál a nadpätia.

Elektrolyzéry sú zapojené v sérii (za sebou) a na jednom elektrolyzéri je napätie okolo 4 V. Napríklad v spoločnosti Slovalco, a.s. je zapojených 226 elektrolyzérov a celkový prúd v sérii je v súčasnosti 265 kA.

### **Prúdová účinnosť**

Žiadny elektrolytický proces v technickej praxi neprebíha úplne ideálne, ale vždy je sprevádzaný určitými stratami. To znamená, že nie všetok elektrický prúd sa využije na výrobu žiadaného produktu, ale len jeho časť, ktorú vyjadrenú v percentách nazývame prúdovou účinnosťou (PU), matematicky vyjadrené vzorcom (2.14):

$$PU \% = \frac{V_{skut}}{V_{teor}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

Kde:

- **PU** – prúdová účinnosť
- **$V_{teor}$**  – teoretické množstvo,
- **$V_{skut}$**  – skutočne vyrobené množstvo

Množstvo hliníka elektrolyticky vyrobeného je teda vždy nižšie ako je hodnota vypočítaná z Faradayovho zákona.

V princípe je možno merať prúdovú účinnosť elektrolýzy:

- z údajov o produkcii hliníka; nevýhodou je dlhá doba odozvy (niekoľko mesiacov),

- pridaním inertného (striebro, meď, nikel) alebo radioaktívneho značkovača (zlato); odozva je niekoľko dní, alebo
- analýzou anódových plynov s prakticky okamžitou odozvou.

Základom pre meranie prúdovej účinnosti zo zloženia anódových plynov je Pearson - Waddingtonov vzťah, alebo jeho variácie zohľadňujúce konkrétne podmienky. Základný vzorec má tvar:

$$PU\% = 0.5 \cdot (\% CO_2) + 50 \quad (2.15)$$

Nečistoty v elektrolyte aj v malých množstvách sa môžu redukovať na katóde a oxidovať na anóde a tak odoberajú prúd bez výroby produktu. Zvlášť nevýhodná je prítomnosť fosforu, ktorý znižuje prúdovú účinnosť o 1 % už pri 100 ppm P v elektrolyte.

Elektrolyzéry s dobrou magnetickou kompenzáciou majú menší pohyb tekutého hliníka. Tým sa spomaľuje transport sodíka do elektrolytu a znižujú sa straty hliníka a preto takéto moderné elektrolyzéry majú vyššiu prúdovú účinnosť.

### **Anódový efekt**

Postupne ako v procese elektrolýzy dochádza k poklesu koncentrácie oxidu hlinitého, napätie na elektrolyzéri stúpa a pri poklese koncentrácie pod určitú limitnú hranicu (pod zhruba 2 %) sa v dôsledku koncentračnej polarizácie namiesto normálnej anódovej reakcie začne na anóde vylučovať fluór, ktorý reaguje s uhlíkom anódy za tvorby tetrafluoridu uhličitého CF<sub>4</sub>. Pod anódou sa vytvorí v dôsledku elektrostatického efektu izolujúca vrstva plynu a zmení sa aj zmáčenie anódy, čím sa podstatne zväčší odpor elektrolyzéra. Aby sa udržal konštantný prúd série (napr. 255 kA), napätie na elektrolyzéri prudko stúpa a dosahuje hodnoty 50 – 60 V. Spád napätia je pritom realizovaný medzi anódou a elektrolytom. Takýto efekt sa nazýva *anódový efekt* (AE).

Anódový efekt sa pozoruje pri elektrolýze prakticky všetkých soľných systémov s uhlíkovou anódou. Okrem vysokého napätia na elektrolyzéri je AE charakterizovaný celkovým nestabilným chodom elektrolyzéra, prudkým kolísaním napätia a iskrením.

Typické zloženie anódových plynov počas AE je: 5 – 20 %  $\text{CF}_4$ , < 1 %  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 10 – 20 %  $\text{CO}_2$  a 60 – 70 % CO. Normálne zloženie plynov je zhruba 80 – 90 %  $\text{CO}_2$ , 10 – 20 % CO.

Anódový efekt má okrem negatívnych, tiež pozitívne účinky. Medzi pozitívne stránky patria:

- priama indikácia stavu nízkej koncentrácie oxidu hlinitého
- očistenie povrchu anódy, hlavne od uhlíkovej peny v elektrolyte.

Medzi negatívne účinky patria:

- prehriatie pece a s tým spojené straty energie,
- topenie postrannej garnisáže,
- zníženie prúdovej účinnosti a
- emisie enviromentálne škodlivých plynov ako je  $\text{CF}_4$  a  $\text{C}_2\text{F}_6$ .

Fluorid uhličitý, podobne ako  $\text{CO}_2$ , môže prispievať k miestnemu prehrievaniu anódy. Z tohto hľadiska je preto potrebné znižovať ako počet, tak aj trvanie anódových efektov. S dobrým riadením obsahu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v elektrolyte možno eliminovať väčšinu anódových efektov.

Reakciami uhlíka z anód s plynnými produktmi elektrolytického procesu dochádza k spotrebe anód v procese, zatiaľ čo sa elektrolyt v procese nespotrebovávajú, dopĺňujú sa len oxid hlinitý a modifikátory. Po určitej dobe prevádzky elektrolyzéra dochádza k jeho opotrebeniu a následne sa v pravidelných intervaloch vybúrajú vane elektrolyzérovo a opäť vymurujú, čím vzniká nebezpečný uhlíkový odpad.

Ako už bolo spomenuté, uhlíkové anódy a katódy sa počas činnosti postupne opotrebovávajú. Zvyšky spotrebovaných anód putujú na čistenie

a prípadné na opätovné použitie. Katódy sú vystavené hlavne vplyvom elektrického prúdu a napätia, fyzikálnym účinkom zúčastnených materiálov, najmä tepelným a mechanickým tlakom a chemickému pôsobeniu zúčastnených zložiek systému. Všetky tieto vplyvy majú za následok, že po určitej dobe sa anódy aj katódy opotrebojú a je nutná oprava elektrolyzéra. Opatrebnie uhlíkových hmôt je vo všeobecnosti zapríčinené oxidáciou kyslíkom, reakciou s anódovým plynom CO<sub>2</sub>, elektródovými reakciami, tepelnými šokmi, mechanickým napätím s následným poškodením a podobne.

Katódy okrem toho podliehajú deštrukcii vplyvom pôsobenia zúčastnených zložiek v systéme. K najčastejším procesom patria:

- spotreba uhlíka pri tvorbe karbidu hliníka;
- absorpcia sodíka vznikajúceho z reakcií medzi kryolitom, uhlíkom a kyslíkom;
- nasiaknutie soľnej taveniny;
- teplotná rozťažnosť katódových blokov a podobne.

Výsledkom je, že po vybúraní elektrolyzérnych pecí vzniká množstvo odpadového materiálu, ktorý má charakter nebezpečného odpadu, najmä pre obsah fluoridov a kyanidov a alkálií. Jeho existencia a postupné hromadenie bez vhodnej spracovateľskej technológie môže predstavovať vážny ekologický problém, a preto je nutné jeho ďalšie spracovanie, buď ako využiteľného produktu, alebo transformáciou do neškodlivej formy. Na druhej strane je výhodou, že po vybúraní elektrolyzéra sa stuhnutý elektrolyt po úprave zrnitosti môže opäť recyklovať do elektrolyzéra ako zásypový materiál na povrch anód alebo využiť v inom odvetví.

Ako vyplýva z technológie výroby hliníka, elektrolyzou roztavených fluoridov s použitím uhlíkových elektród, pri vyšších teplotách vznikajú okrem tuhých odpadov aj škodlivé emisie fluóru, HF, SO<sub>2</sub>, CO, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> a iných organických zlúčenín, ktoré predstavujú vážny problém aj z hľadiska globálneho otepľovania. Preto je nutná neustála kontrola emisií. Výskum a vývoj sa preto zameriava na nové materiály a technológie a zlepšovanie

jestvujúcich procesov s cieľom znižovať tvorbu škodlivín pri elektrolýze hliníka a priblíženie sa k malo-odpadovým technológiám. Riešenie by mohli v tomto smere ponúknuť napríklad inertné anódy namiesto uhlíkových a ďalšia modernizácia elektrolýzy alebo nové alternatívne metódy výroby hliníka.

#### **2.4 Výroba a použitie uhlíkových anód pre elektrolýzu hliníka**

Nevyhnutnou súčasťou každého závodu na výrobu hliníka elektrolýzou je prevádzka na výrobu uhlíkových anód. Tak ako je strategickou surovinou pre výrobu hliníka elektrolýzou oxid hlinitý, vyrobený zásaditým hydrometalurgickým spôsobom, a elektrická energia, nemenej dôležitým prvkom je produkcia uhlíkových anód. Bez dostatočnej zásoby týchto surovín by nemohla bezpečne a bezproblémovo prebiehať výroba primárneho hliníka.

Prevažná časť uhlíkových materiálov, používaných pri elektrolytickej výrobe hliníka sa spotrebuje pri príprave anód a katódovej výmurovky. Celková spotreba uhlíka na jeden elektrolyzér dosahuje zhruba 40 – 60 ton v závislosti od veľkosti a usporiadania elektrolyzéra a na jednu tonu hliníka sa spotrebuje zhruba 441 kg anódovej hmoty. Napríklad v spoločnosti Svalco, a.s., Žiar nad Hronom sa spotreba anódovej hmoty pohybuje v rozmedzí 410 – 518 kg na tonu hliníka. Hlavný rozdiel medzi Söderbergovým elektrolyzérom a elektrolyzérom s vopred vypálenými anódami je v usporiadaní a konštrukcii anód. Söderbergov elektrolyzér pracuje so samospekavými anódami, čo znamená, že surová lisovaná uhlíková hmota sa v procese elektrolýzy postupne vypaľuje a priamo v prevádzke dochádza k uvoľňovaniu množstva škodlivín, medzi inými aj polycyklické organické látky.

Je však potrebné dodať, že kvôli environmentálnym problémom sa výroba hliníka pomocou Söderbergových elektrolyzérov v súčasnosti využíva omnoho menej a tvorí asi 15 % z celkovej primárnej výroby hliníka. V minulosti sa používal tento typ elektrolyzérov aj v ZSNP, Žiar nad Hronom, avšak pre ekologické, ako aj technicko-ekonomické problémy, sa táto elektrolýza zrušila. V súčasnosti v nástupníckom podniku Svalco, a.s., Žiar nad Hronom pracujú elektrolyzéry s vopred vypálenými anódami.



V základných etapách výroby uhlíkových materiálov pre elektrolytickú výrobu hliníka sa uhlíkový materiál mieša so spojivom na zmes pri mierne zvýšenej teplote, ktorá sa vhodne tvaruje a podrobuje tepelnému spracovaniu, pri ktorom v nej dochádza k chemickým reakciám a fázovým premenám.

Najdôležitejšími surovinami pre výrobu anód sú uhlie, grafit, antracit, a koks. Spojivá, používané pri výrobe anód, sú vo všeobecnosti podobné tým, ktoré sa používajú pri výrobe výmuroviiek pre katódy. Pre výplňové tesniace pasty sa používajú špeciálne nízko viskózne spojivá, aby sa uľahčilo nízko teplotné spojenie blokov. Ako spojivá sa využívajú nízko teplotné dechty, tvrdá smola v kombinácii so zmäkčovadlami, napr. antracénovými olejmi, alebo metylnaftalénom, syntetickými gumami, melasou.

Väčšina uhlíkových produktov obsahuje aj určité množstvo recyklovaného materiálu. Toto množstvo obvykle nepresahuje 5 %, okrem vopred vypaľovaných anód, kde podiel anódových zvyškov dosahuje 20 – 30 %. V dôsledku predchádzajúcej impregnácie zlepšujú recyklované materiály vlastnosti produktu, najmä objemovú hmotnosť. Na druhej strane sa homogenita mikroštruktúry, najmä anódových produktov, znižuje v dôsledku nečistôt, prítomných v anódových zvyškov. Zhomogenizovaná vsádzka sa následne tvaruje bežnými postupmi, ako sú lisovanie, prietlačné lisovanie a vibračné spracovanie s následným vypaľovaním. Teploty vypaľovania sa pohybujú v rozpätí 850 – 1150 °C pre katódovú výmurovku a 1050 – 1250 °C pre anódy.

Na **obr. 2.12** sú znázornené vopred vypálené anódy (tzv. 4 – niplové) a vypaľovacia pec na anódy.



**Obr. 2.12:** Vopred vypálená anóda a vypaľovacia pec

Ako vyplýva z procesu výroby anód, odpad plynného, kvapalného a tuhého charakteru vzniká takmer pri všetkých operačných krokoch. Významné sú najmä množstvá uhlíkových odpadov (zväčša úletov) z odsávania pri úprave, drvení, miešaní a vypaľovaní anód. Východiskom sa zdá ich opätovné využitie pri príprave zmesi, no ukazuje sa, že nie vždy je ich možné priamo recyklovať, najmä kvôli znečisteniu kryolitom a ďalšími látkami. Okrem toho vzniká kryolitouhlíkový odpad pri čistení anódových

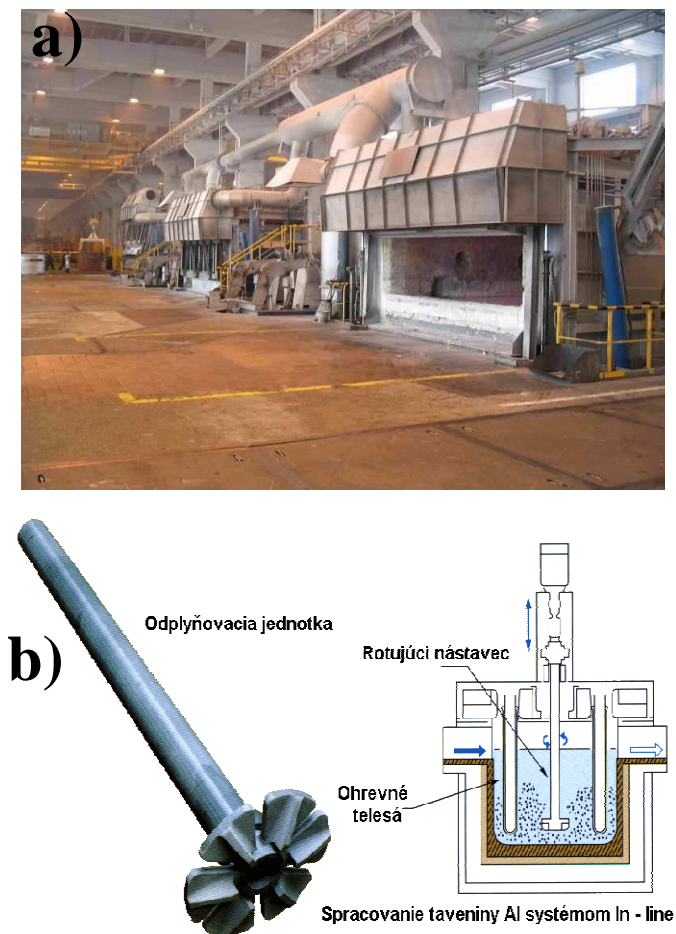
zvyškov, ktoré zostanú po vybratí z elektrolyzéra. Zvlášť závažnou je tiež otázka zachytávania a využitia dechtov pri vypaľovaní anód.

## **2.5 Ošetrovanie taveniny hliníka, legovanie a rafinácia pred odlievaním**

Zabezpečenie kvality produkcie hliníka je založené na adekvátnej čistote používaných materiálov. Z toho dôvodu tavenina, či už z elektrolyzy alebo z pretavenia druhotného hliníka, vyžaduje priame spracovanie pred odlievaním.

Čistý hliník z elektrolyzy putuje z panvy do taviacej – ustaľovacej pece na úpravu (**obr. 2.13**) zloženia podľa požadovanej produkcie zliatin (resp. čistého kovu) a rafináciu. V niektorých prípadoch je potrebné aplikovať ešte primárnu rafináciu na odstránenie alkalických kovov. Následne sa pripravená tavenina kovu požadovaného zloženia odlieva do polotovarov. Čistý hliník je pomerne mäkký. Pre zabezpečenie vyššej tvrdosti môže byť legovaný inými kovmi – legúrami. Väčšina hliníka, ktorá sa dostáva na trh, je legovaná aspoň jedným prvkom.

Čistenie a úprava taveniny hliníka sú zvlášť dôležité úkony v moderných oblastiach použitia, napríklad pri výrobkoch komplikovaných tvarov, fólií, drôtov a pod. Prvky a zlúčeniny, tvoriace nečistoty v hliníku, ktoré majú podstatný vplyv na kvalitu výsledného produktu, sa odstraňujú niekoľkými spôsobmi. Okrem rafinácie v peciach a panvách sa používajú aj vysoko účinné kontinuálne rafinačné procesy, ktoré majú zároveň aj malý negatívny ekologický dopad, hoci v tomto operačnom uzle vznikajú vedľajšie nebezpečné produkty rafinácie, o ktorých sa pojedná podrobnejšie neskôr. Z tohto pohľadu je preto veľmi dôležitá kapitola o rafinácii hliníka, kde sa uvedú hlavné dôvody, prečo vzniká pri rafinácii odpad a čo môže obsahovať.



Obr. 2.13: a) Ustáľovacia pec na tavenie hliníka; b) systém odplynenia taveniny pred odlievaním

### 2.5.1 Vznik a charakter nečistôt

V roztavenom hliníku sa môžu nachádzať rozpustené plyny a kovy alebo endogénne a exogénne inklúzie, často oxidy a ďalšie zlúčeniny, ako nitrídy, karbidy, sulfidy, fosfidy, boridy a halogenidy. V hliníku sa prakticky z plynov rozpúšťa len vodík, zatiaľ čo ostatné plyny v styku s kovom sú inertné, alebo tvoria nerozpustné zlúčeniny. Napríklad, kyslík tvorí oxidy ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), dusík je inertný, alebo tvorí malé množstvo nitridu  $\text{AlN}$ . Oxid uhľnatý alebo uhl'ovodíky môžu tvoriť karbidy ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{SiC}$ ). Väčšina

nečistôt v primárnom hliníku pochádza zo surovín elektrolytu a z anód. Z oxidu hlinitého ako vsádzky pre elektrolýzu hliníka pochádza Na, V, Ti, Zn, z kryolitu Na, Li, Ca, Mg, z uhlíkových materiálov a z konštrukčných materiálov pochádza Si, Fe, V, Mn, Cu. Tekutý hliník je potenciálne znečistený aj exogénnymi inklúziami, ktoré pochádzajú zo žiaruvzdornej výmurovky, krycích solí, zo sterov a elektrolytu.

Pri tavení sekundárneho hliníka je výskyt nečistôt vyšší a zároveň sa vo vyššej miere vyskytujú legúry alebo oxidy a je potrebné používať viac rafinačných prostriedkov, s čím je spojený aj vznik väčšieho množstva odpadov najmä vo forme sterov a emisií pochádzajúcich zo znečistenej vsádzky použitím druhotnej suroviny napr. s obsahom lakov, mazív a podobne.

### **2.5.2 Spôsoby rafinácie hliníka v priemyselnom meradle**

Nečistoty sa môžu z taveniny hliníka účinne odstrániť rôznymi metódami na základe rozdielných fyzikálnych vlastností. V prípade nerozpustných inklúzií sa aplikuje priamo usadzovanie, vyplavenie alebo filtrácia. Roztavený hliník v peci sa ďalej môže rafinovať prebublávaním chemicky inertným alebo reaktívnym plynom, aplikáciou vákua a nakoniec filtráciou. Rozpustné nečistoty sa odstraňujú prebublávaním inertným alebo reaktívnym plynom, rafinačnými soľami alebo vákuom. Nerozpustné nečistoty sa odstraňujú filtráciou a tiež prebublávaním plynom.

Ustaľovaním v peci sa tavenina hliníka zbavuje nečistôt (Li, Na, Mg, Ca) oxidáciou, ale samotnou operáciou sa nemôže zabezpečiť požadovaný stupeň čistoty vzhľadom na požadované doby procesu. Ustaľovanie je však nevyhnutné po všetkých operáciách v peci, ako miešanie, prebublávanie plynom, spracovanie soľami, po ktorých vznikajú nekovové inklúzie.

Vákuová rafinácia zabezpečuje v prvom rade odstránenie rozpustených plynov (najmä vodíka) a prchavých zložiek (Na) vplyvom zníženia parciálneho tlaku nad taveninou. Vzhľadom na technické komplikácie sa táto technológia stala populárnou až relatívne neskôr, aj vzhľadom k environmentálnym aspektom spracovania kovov. Okrem toho je možné dosiahnuť aj vyplavenie tuhých nečistôt (flotácia).

Roztavený hliník sa v peci ďalej môže rafinovať prebublávaním chemicky inertným (dusík, argón) alebo reaktívnym plynom (chlór) za účelom odstránenia hlavne vodíka. Existuje viacero systémov dúchania plynov do taveniny, a to cez systém pórovitých zátok, pevných nástavcov, rotujúcich nástavcov a tryskovej injektáže. Okrem vodíka sa prebublávaním reaktívnymi plynmi odstraňujú aj rozpustené kovové nečistoty. Alkálie tvoria nerozpustné chloridy, ktoré priamo, alebo spojené s nosným plynom stúpajú k povrchu roztaveného hliníka, z ktorého sa odstránia v podobe hliníkových sterov, ktorý je nebezpečným odpadom. Vzniknutý chlorid hlinitý účinne dopravuje chlór k nečistotám, avšak môže spôsobiť aj isté environmentálne riziká. Okrem emisií  $AlCl_3$  sa môže hydrolyzou tvoriť aj  $HCl$ , ktorý navyše ohrozuje zariadenia svojou vysokou korozívnosťou. Preto sa chlór pridáva do inertných plynov ( $N_2$ ,  $Ar$ ) len v potrebných množstvách, a v atmosfére sa nachádza len v nízkych koncentráciách, rádovo percentách. Použitie chlóru je teda riskantné z hľadiska environmentálneho, konštrukčného a ekonomického. Najmä preto sa zvyšuje rola sériových rafinačných systémov. Aj napriek environmentálnym negatívam, zostáva chlorácia v ustaľovacích peciach alebo špeciálnych panvách použitím špeciálnej dispergácie plynu alebo použitím alternatívnych reagentov dôležitou operáciou pri výrobe vysoko čistého hliníka.

Prebublávaním plynmi dochádza tiež k odstraňovaniu inklúzií, avšak účinnosť odstraňovania závisí od ich veľkosti a štruktúry a od metódy prebublávania plynu. Pre pórovité a malé častice sú účinné metódy injektáže plynu pod hladinu alebo jemná dispergácia prebublávaného plynu v tavenine pomocou špeciálneho rotujúceho nástavca.

Rafinácia reaktívnymi soľami je bežná prax vo všetkých závodoch na spracovanie primárneho či sekundárneho hliníka. Prísady na báze rôznych anorganických zlúčenín sa pridávajú do taveniny v práškovej forme, granuliaci alebo tabletách manuálne alebo automatizovane. Prídavok solí je silne závislý od teploty a požadovanej chemickej reakcie. Zložky solí sa kombinujú podľa účelu ich použitia a majú za úlohu najmä tvoriť nízkotavitelné vysoko vysokotekuté zložky ( $NaCl - KCl$ ), rozkladať sa pri prevádzkovej teplote za tvorby aniónov (nitráty, uhličitaný a sírany), ktoré sú schopné reagovať s nečistotami a oddeľovať sa od taveniny, ďalej napríklad

pôsobiť ako nosič pre aktívne zložky alebo pokryť taveninu alebo aglomerovať inklúzie a reakčné produkty.

V priemyselnej praxi sa používa niekoľko typov prídavkov do taveniny hliníka:

- Krycie soli – zmesi solí (chloridy) na zníženie oxidácie povrchu roztaveného hliníka.
- Čistiace prídavky – chloridy a fluoridy na zmáčanie oxidických inklúzií a ľahšie oddelenie od taveniny.
- Troskotvorné prídavky – chloridy a fluoridy na vyplavenie kovov.
- Rafinačné trosky – zlúčeniny chlóru, pri teplote rafinácie uvoľňujú chlór a viažu Na, Mg, Ca do nerozpustných chloridov a vyplávajú do sterov.
- Odplyňovacie prísady – uvoľňujú veľké množstvo plynov ( $N_2$ ,  $Cl_2$ ) a preubľávaním taveniny odstraňujú vodík. U tohto typu sa používa prídavok stroncia.
- Tavidlá – pre roztavenie hliníkového šrotu, rýchle tavenie a zmáčanie veľkých povrchov, ochrana pred oxidáciou a napomáhanie aglomerácii drobných častíc vsádzky.

Prídavky je možné vnášať do kúpeľa aj tryskou, opatrenou nástavcom pre plyn. Táto technológia významne zvyšuje účinnosť stroskovania a ekonomiku spotreby prídavkov, pričom sa súčasne pridávajú štruktúrne modifikátory. Nosný plyn má tiež čistiaci efekt. Ďalšou výhodou injektáže solí by mohlo byť jej použitie aj v peciach a v panvách. Príkladom takých technológií, ktoré v sebe kombinujú schopnosti odstraňovať sodík, lítium, vápnik, vodík a tiež inklúzie súčasne sú STAS Rotačná injektážna technika pridávania tavidiel pod povrch taveniny spoločnosti Alcan a systémy SNIF PHD-50 a HD 2000 spoločnosti Pyrotek. Tieto systémy využívajú syntetické bezvodé zlúčeniny na báze karnalitu (Promag®) a stali sa súčasťou pecného spracovania taveniny hliníka ako v primárnych, tak aj v sekundárnych taviarňach.

Veľmi efektívnou technológiou je primiešavanie tuhej soli  $\text{AlF}_3$  (1 – 1.5 kg/t Al) priamo do panvy, pričom prebiehajú reakcie tvorby kryolitu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  a fluoridov NaF, LiF,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ . Táto technológia nezahrňuje nebezpečné emisie a tvorené hliníkové stery obsahujúce fluoridy Na, Li a Al sa môžu vracať do elektrolyzy, čím sa zabráni vzniku odpadu. Naopak, chloridové stery, vznikajúce v procese pridávania chloridových solí sa však nedajú opäť použiť a ich skládkovanie je nákladné, najmä kvôli ich vysokej rozpustnosti vo vode.

V prípade, že sa nepodarilo predošlými rafinačnými procesmi priamo v peci alebo panve odstrániť z taveniny hliníka všetky tuhé nečistoty – inklúzie, poslednou príležitosťou je odlievací kanál pred samotným liatím. Na tomto mieste sa využívajú rôzne druhy filtračných zväčša keramických systémov v odlievacom kanále.

Nevýhodou použitia rôznych tavidiel a iných rafinačných prídavkov je teda vznik odpadu – hliníkových sterov s premenlivým zložením v závislosti od požadovanej kvality výroby a typu zliatin a použitej technológie spracovania taveniny. Nakoľko v taviarňach sa často využívajú zmesné tavidlá alebo sa kombinuje niekoľko rafinačných technológií súčasne a niekoľko rôznych druhov prísad, zaniká často možnosť pohodlnej priamej aplikácie sterov do niektorého uzla pri samotnej výrobe hliníka.

Súčasťou prípravy kovu požadovaného zloženia je okrem legovania aj modifikácia a očkovanie kovu za účelom zlepšenia mikroštruktúry a v konečnom dôsledku mechanických vlastností zliatin.

Samozrejmosťou je kontrola zloženia a kvality kovu odoberaním vzoriek na analýzu chemickú a štruktúrnu. Sleduje sa množstvo požadovaných prímesových prvkov podľa druhu pripravovaných zliatin (zliatiny na odlievanie alebo zliatiny na tvárnenie) najčastejšie emisnou spektrometriou s iskrovým výbojom, naplynenie a vzhľad mikroštruktúry.

V priebehu procesu tavenia a rafinácie sa realizuje aj proces sťahovania sterov z povrchu taveniny, po ktorom nasleduje obvykle odplynenie na odstránenie vodíka a niektorých kovov a nakoniec tiež inklúzií filtráciou v odlievacom kanáli.



## **2.6 Odlievanie primárneho hliníka a jeho zliatin**

Po procese rafinácie, ustálení zloženia v celom objeme a konečnej filtrácie taveniny tom nasleduje odlievanie do polotovarov. Odlievané polotovary sa principiálne odlišujú tvarom a zložením v závislosti od toho, na aký proces tvárnenia sú určené. Podľa zloženia sa rozlišuje v princípe medzi dvoma základnými kategóriami zliatin, medzi zlievarenskými a zliatinami určenými na tvárnenie (označenie písmenami z angl. AC – „Aluminium Cast“ alebo AW – „Aluminium Wrought“).

Typickou zlievarenskou zliatinou je napr. EN AC 380 (AlSiCu), ktorá sa používa na rôzne kryty ako sú kryty prevodoviek, pouličných lúčok, ďalej ako odliatky pre vzduchové brzdy, pre dentálne zariadenia a pod. Zliatina pre tvárnenie napr. EN AW 6068 (AlMgSi) nachádza významné použitie v stavebníctve a konštrukciách.

Polotovary, ktoré sa následne odlievajú, sa potom nazývajú:

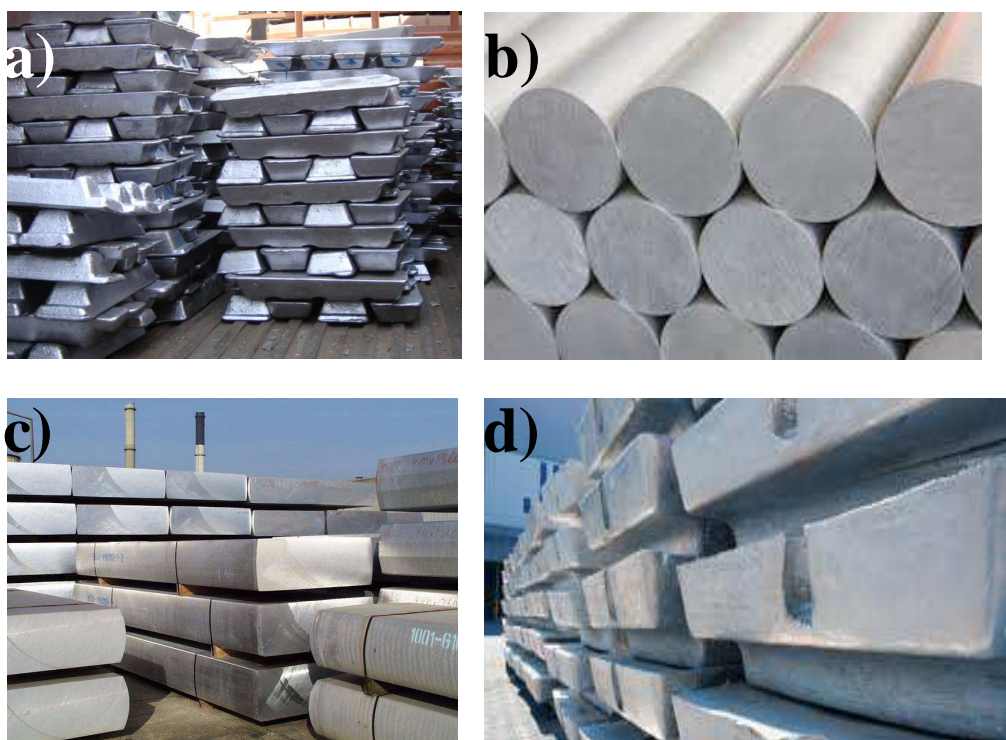
- i)** bločky (niekedy označované ako PFA – Primary Foundry alloys),
- ii)** čapy,
- iii)** pásy alebo T – bloky.

Na **obr. 2.14** sú znázornené jednotlivé odlievané polotovary z hliníka a jeho zliatin. Ďalšou možnosťou je odlievanie granulátu alebo menších ingotov pre účely dezoxidácie, avšak tieto sa zväčša pripravujú zo sekundárneho hliníka.

## **2.7 Tvarovanie hliníka**

Existuje celý rad technológií tvárnenia hliníka a jeho zliatin, podľa toho, o akú aplikáciu produktu ide a ako komplikovaný výrobok, či sú to plechy, bloky motorov alebo disky kolies pre automobilový priemysel alebo sú to profily pre konštrukčné a stavebné účely, resp. cieľom je výroba drôtov alebo fólií pre potravinársky priemysel a pod. Základom všetkých je plastická deformácia tvarovaného telesa, ktorá mení jeho tvar, rozmery a fyzikálne vlastnosti. K najrozšírenejším metódam tvárnenia hliníka a jeho zliatin patrí

prietlačné lisovanie, valcovanie, kovanie a ťahanie. V nasledovnom sa uvedie príklad tvárnenia hliníka lisovaním a pieskovým odlievaním, nakoľko tieto spôsoby sú často využívané a nesú so sebou tvorbu rôznorodých a špecifických odpadov, o ktorých bude pojednané v kapitole 5.

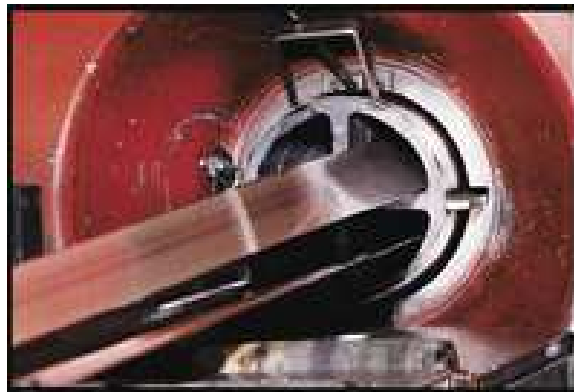


**Obr. 2.14:** Poloproducty z odlievarene:  
a) bločky; b) čapy; c) pásy; d) T – bloky

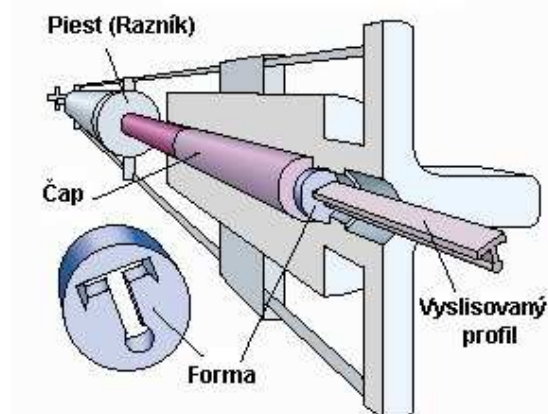
### **2.7.1 Prietlačné lisovanie**

Prietlačné lisovanie za tepla je, popri valcovaní, najpoužívanejšou technológiou. Výhoda spočíva v tom, že pri pomerne malom počte operácií je možné vyrábať rôzne typy výliskov (profilov) jednoduchších alebo zložitejších prierezov, s pomerne vysokou presnosťou rozmerov a kvalitným povrchom. Existuje niekoľko variant prietlačného lisovania za tepla a podľa toho rozlišujeme priame, nepriame alebo hydrostatické lisovanie. Najčastejšie používaným je priame lisovanie, **obr. 2.15**.

Vstupným materiálom pre priame prietlačné lisovanie za tepla sú polokontinuálne odliate čapy kruhového tvaru, ktoré sa režú na lisovacie dĺžky buď pred vstupom do nahrievacej pece alebo až tesne pred lisovaním. Následne sú čapy v peci nahrievané na požadovanú teplotu, ktorá sa pohybuje v rozmedzí od 420 – 500 °C. Nahrievanie čapov má za úlohu zmenšiť odpor pri pretváraní kovu (v čo najväčšej možnej miere) a zároveň má zabrániť vzniku trhlín a povrchových väd v dôsledku vysokej teploty. Následne je čap zasúvaný do predhriateho recipientu (kontajnera) lisu a vyvinutím značného tlaku pretlačený lisovacím piestom cez lisovací nástroj.



**Priame lisovanie**



**Obr. 2.15:** Priame prietlačné lisovanie profilov a schéma prietlačného lisovania profilov

Hliníkový profil po lisovaní sa následne chladí vzduchom alebo vodou. Po chladení procese chladenia nastupuje napínanie profilov. Napínanie uvoľňuje napätie a zabezpečuje požadovanú rovnosť profilu. Posledným krokom lisovania je pílenie profilov na vhodné dĺžky. Tento proces sa vykonáva na studenej píle hneď za lisom.

Po lisovaní a rezaní profilov sa tieto podrobia podľa potreby opracovaniu. Metódy opracovania sú vo všeobecnosti klasifikované podľa požadovaného konečného významu opracovanému výrobku. K najviac používaným metódam opracovania patrí trieskové obrábanie profilov, najmä pílenie a frézovanie spolu s beztrieskovými metódami, kde vládne vysekávanie a tvarovanie profilov. Tieto operácie sú vykonávané na moderných CNC zariadeniach. K posledným krokom úpravy profilov patrí povrchová úprava.

### **Povrchová úprava hliníkových profilov**

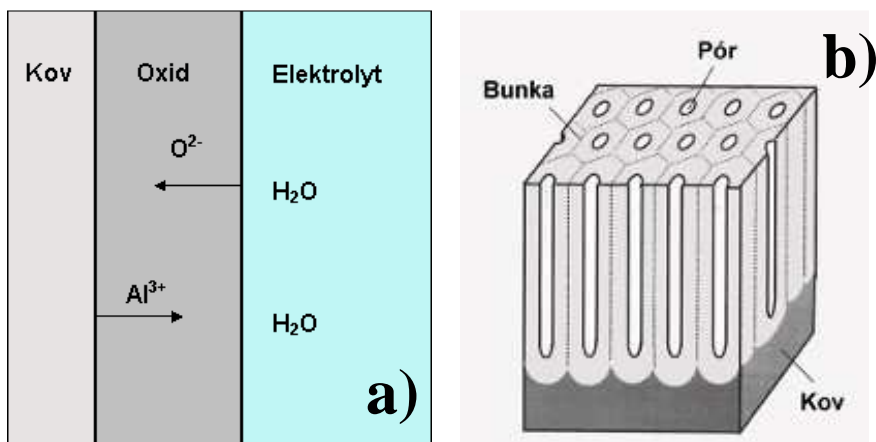
Aj keď vzhľad a kvalita povrchu hliníka a jeho zliatin je pre široké použitie vysoko uspokojivá aj bez dodatočnej povrchovej úpravy, existuje viacero dôvodov pre aplikáciu nejakého typu povrchovej úpravy.

Väčšina kovových i nekovových materiálov je počas svojho použitia vystavovaná stále väčšiemu mechanickému a chemickému namáhaniu. Dôsledkom je ich predčasné starnutie, na ktorom má značný podiel korózia. Koróziu možno definovať ako znehodnocovanie materiálu, vyvolané chemickým alebo fyzikálne chemickým pôsobením okolitého prostredia. Korózia materiálov má za následok okrem estetických zmien aj ekonomické straty. Stratám spôsobeným koróziou môže do značnej miery zabrániť správne navrhnutá povrchová ochrana materiálu. Avšak ochrana voči korózii nie je jediným dôvodom použitia povrchovej úpravy. Existuje niekoľko metód a technológií na zvýšenie kvality, estetického vzhľadu, mechanických a chemických vlastností povrchu materiálu – hliníka a jeho zliatin. Jednou z najpoužívanejších technológií povrchových úprav je anodická oxidácia a práškové nanášanie hmôt.

Hliník a zliatiny hliníka sa vyznačujú zvláštnou odolnosťou voči korózii a to vďaka existencii účinného ochranného (oxidačného filmu). Oxidačný film vzniká automaticky, keď sa hliník vystaví pôsobeniu vzduchu. Veľké uplatnenie má v námorníctve, pretože je odolný voči morskej vode. Pri poškriabaní sa oxidačný film nezotiera. Na vhodnom, zvyčajne veľmi jasnom povrchu, sa tento film dá naniesť ako optická dekorácia. Anodicky oxidované hliníkové zliatiny sa prakticky používajú vo všetkých odvetviach priemyslu. Anodická oxidácia na jednej strane chráni hliníkové zliatiny pred silnými vplyvmi prostredia, na strane druhej im dáva dekoratívny vzhľad. Veľké možnosti využitia oxidovaných hliníkových zliatin sú v leteckom, automobilovom, lodnom priemysle a v exteriérovom a interiérovom stavebníctve.

Proces anodickej oxidácie má bežne štyri fázy: chemická a mechanická predúprava, nanosenie oxidovej vrstvy, farbenie a utesnenie.

Na **obr. 2.16** je schematicky znázornený proces anodickej oxidácie. Celková reakcia procesu možno popísať nasledovnou rovnicou:



**Obr. 2.16:** a) Schematicky znázornený proces anodickej oxidácie;  
b) anodicky vytvorené vrstva oxidu hlinitého s pórmí

K operáciám predúpravy patria odmastenie, morenie, satínálne morenie a vyjasňovanie. V každej technológii povrchových úprav proces začína odmastením materiálu. Odmastenie sa realizuje v alkalických alebo kyslých priemyselných odmasťovacích roztokoch. Morenie, podľa noriem označované E0, sa realizuje v alkalickom prostredí. Cieľom E6 morenia je vytvorenie jemne leptaných povrchov s hladkým matným leskom alebo hodvábnym-matným vzhľadom. Predúpravná operácia vyjasňovania má za úlohu vyčistenie morených povrchov od uvoľnených hydroxidov ťažkých kovov. Ponorením hliníkového materiálu do vyjasňovacieho kúpeľa nadobudne povrch profilov jasný hliníkový vzhľad.

Anodická oxidácia hliníka sa uskutočňuje jednosmerným alebo striedavým prúdom v elektrolyte – kyseline sírovej, kde hliníkový materiál je anódou, katóda býva hliníková alebo olovená. Výsledok reakcie závisí na rade faktorov – na charaktere elektrolytu, druhu prúdu, čase trvania procesu, pracovnej teplote a napätí, prúdovej hustote a zložení spracovávaného materiálu. Proces trvá dovtedy, pokiaľ sa nedosiahne želaná hrúbka vrstvy (obvykle 5 – 25  $\mu\text{m}$ ). Počas procesu vzniká teplo, ktoré je nutné odvádzať intenzívnym miešaním (čerením) kúpeľa čistým vzduchom a chladením. Pri veľmi nízkom teplotnom rozpätí ( $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a vyšších prúdových hustotách kyselina sírová vytvára veľmi tvrdý ochranný film o hrúbke niekoľko stoviek mikrometrov. Takéto ochranné filmy majú široké uplatnenie v inžinierskom priemysle a označujú sa ako tvrdý elox.

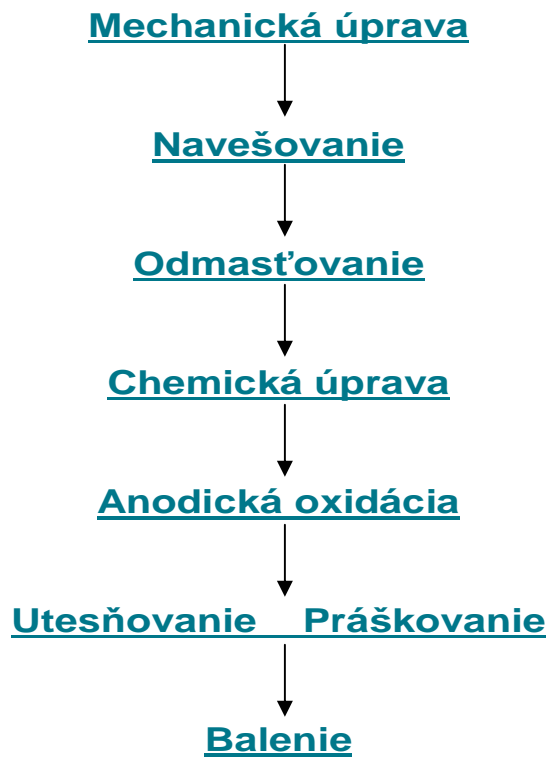
Tretou fázou procesu anodickej oxidácie je farbenie anodizovaného hliníka. Anodicky oxidované povlaky sa môžu vyfarbovať rôznymi metódami, ktoré sa od seba odlišujú rôznym charakterom vyfarbujúcej látky a jej polohou v oxidovom filme. Najbežnejšie farebné odtiene anodickej oxidácie, okrem prírodnej farby základného kovu, sú zlaté a bronzové odtiene, ktoré sa vyrábajú chemickým alebo elektrochemickým vyfarbovaním. Metóda interferenčným vyfarbovaním dáva ďalšie možnosti na rozšírenie farebnej škály povrchu anodizovaného hliníka.

Proces anodickej oxidácie končí fázou utesnenia, pretože oxidová vrstva obsahuje veľké množstvo pórov. Utesnením sa zvyšuje protikorózna odolnosť, znižuje sa navlhavosť, citlivosť na dotyk a absorpčná schopnosť anodických povlakov. V priemysle sa používajú tri druhy utesnenia –

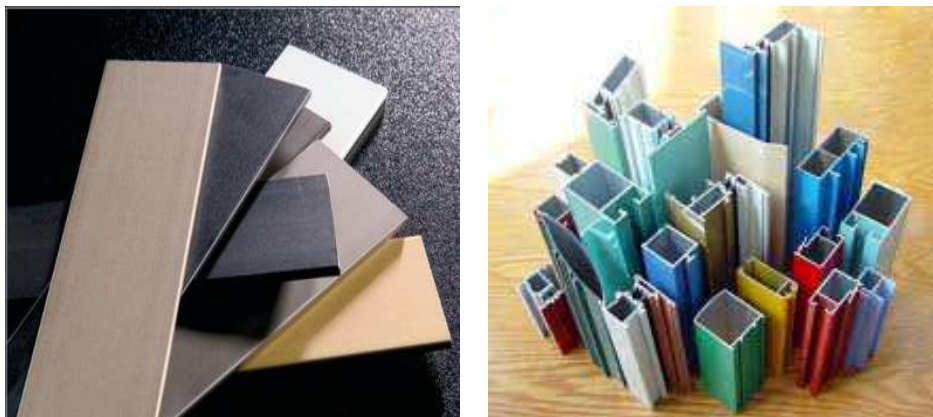
hydrotermálne (horúce) alebo energeticky menej náročné studenou impregnáciou a kombináciou predchádzajúcich dvoch.

Na **obr. 2.17** je uvedená schéma základných operácií pri anodickej oxidácii a na **obr. 2.18** sú znázornené rôzne farebné profily získané anodickou oxidáciou a práškovým nanášaním farieb.

V procese lisovania a povrchovej úpravy vznikajú rôzne druhy ostatných a aj nebezpečných odpadov, pričom nakladanie s väčšinou vznikajúcich odpadov (najmä interným/vratným kovom) majú v súčasnosti lisovne zvládnuté na pomerne vysokej úrovni.



**Obr. 2.17:** Schéma základných operácií pri procese povrchovej úpravy hliníkových profilov



**Obr. 2.18:** Elektrolyticky vyfarbené profily, profily s nanášaním práškových farieb

Medzi významné spoločnosti zamerané na druhotnú výrobu hliníka a tvarovanie prietlačným lisovaním na Slovensku je spoločnosť Sapa Profily, a.s., Žiar nad Hronom. Je súčasťou medzinárodnej priemyselnej skupiny Sapa, ktorá sa zaoberá vývojom, výrobou a predajom profilov, stavebných konštrukčných systémov a pásov pre výmenníky tepla z ľahkého kovu – hliníka. Spoločnosť Sapa je najväčším svetovým výrobcom a dodávateľom hliníkových profilov.

### **2.7.2 Odlievanie výrobkov z hliníkových zliatin**

#### **Odlievanie hliníkových zliatin do piesku**

Výroba odliatkov do pieskových jednorazových foriem je najjednoduchšia, najpoužívanejšia a najlacnejšia metóda výroby a tvarovania veľmi zložitých odliatkov. Nutnou podmienkou pre výrobu tvarovo komplikovaných odliatkov je odlievanie roztaveného kovu a zliatin do zlievarenských foriem, v ktorých sa podľa tzv. modelového zariadenia vytvorí formovaním (pechovaním) dutina, ktorá svojím vonkajším tvarom presne zodpovedá budúcemu tvaru odliatku. Na vytvorenie dutiny a vonkajších vpadlých tvarov na odliatkoch sa používajú jadrá vyrábané v jadrovníkoch pechovaním alebo spevnené chemickými, fyzikálnymi alebo biologickými metódami. Zlievarenské formy a jadrá sa vyhotovujú z



formovacích zmesí, ktoré môžu byť prírodného pôvodu (piesky) alebo môžu byť pripravené synteticky z jednotlivých komponentov. Každá formovacia zmes sa skladá z ostriva, pojiva a prímiesí. Najčastejšie používaným ostrivom formovacích zmesí prírodných aj syntetických je kremenný piesok, ktorého prevažnú časť tvorí oxid kremičitý. Ostrivom môžu byť aj iné keramické materiály ako napríklad korund, magnezit, chrommagnezit, chromit, olivín, niektoré zlúčeniny zirkónia, šamotová drvína a pod. Pri ostrive je veľmi dôležitá jeho žiaruvzdornosť (ostrivo musí odolávať vysokým teplotám roztavených kovov a zliatin), veľkosť zrn (granulometria) a jeho chemické zloženie.

Veľmi dôležitou zložkou formovacích zmesí sú pojivá, ktoré majú vytvoriť tenkú vrstvu na každom zrne ostriva. Pri zhutňovaní formovacej zmesi mechanickými metódami, chemickou cestou, fyzikálnymi alebo biologickými metódami dochádza k vzájomnému styku jednotlivých zrn ostriva, vytvárajú sa pojivové mostíky a dochádza k spevneniu (vytvrdeniu) celého objemu zlievarenskej formy alebo jadra. Zlievarenská forma je vždy delená, celú formu tvorí spodný rám (spodok) a vrchný rám (vršok). Medzi spodkom a vrchom prebieha tzv. deliaca rovina alebo deliaca plocha. Deliaca rovina môže byť v najjednoduchšom prípade len jedna, ale pri zložitých odliatkoch sa môže voliť niekoľko deliacich rovín. Zlievarenská forma môže byť vytvorená pomocou formovacích rámov alebo môže ísť o tzv. bezrámové formovanie, kedy sa vytvárajú zlievarenské formy úplne bez rámu a ich pevnosť umožňuje zachytenie metalostatického tlaku pri odlievaní. Dôležitým aspektom ostriva je jeho zrnitosť, nakoľko ovplyvňuje drsnosť povrchu odliatku a tiež priepustnosť pre plyny. Zliatiny hliníka majú liace teploty v rozmedzí 700 až 750 °C, takže ako ostrivo plne postačuje kremenný piesok. Zrnitosť ostriva sa pri odlievaní hliníka pohybuje v rozmedzí 0.10 až 0.15 mm.

Pojivá sa principiálne rozdeľujú na :

- Anorganické – sú spojivá prírodného pôvodu, ktoré dávajú formovacej zmesi väznosť už v surovom stave. Vplyvom tepla nevyhorievajú a po odliatí majú zhoršenú rozpadavosť (íly, vodné sklo, cement, sadra)
- Organické – typickou vlastnosťou je ich rozpadavosť za tepla.

Používajú sa predovšetkým na výrobu jadier (sacharidy, živočíšne a rastlinné oleje, syntetické živice).

V súčasnosti sa formovacie zmesi v závislosti od druhu použitého pojiva rozdeľujú na štyri generácie:

- **Zmesi I. generácie:** ílové spojivá
- **Zmesi II. generácie:** pojivá na anorganickej a organickej – makromolekulárnej báze. Tie využívajú chemické princípy pojenia zmesí
- **Zmesi III. generácie:** pojivá, ktoré využívajú na pojenie zmesí fyzikálne postupy
- **Zmesi IV. generácie:** pojivá, pri ktorých sa využívajú biotechnológie.

Veľmi často používanými pojivami sú anorganické spojivá na báze bentonitu (íl montmorilonitického typu). Pre prípravu týchto zmesí sa použije kremenný piesok, bentonit a voda a zmes sa mieša v špeciálnych miešačoch. Na výrobu jadier sa v zlievarňach môžu využívať prakticky všetky doposiaľ známe druhy formovacích zmesí. Roztavené zliatiny hliníka pri vzájomnom pôsobení na líc formy a jadra len málo znižujú (degradujú) vlastnosti formovacích zmesí, preto môžu byť ľahko opätovne použité. Problematické však môžu byť konglomeráty formovacích zmesí, kde nedošlo k deštrukcii pojivového systému.

**Ílové pojivá** sú najrozšírenejšie. Íly sú pravidelnou väznou zložkou prírodných zlievarenských pieskov a používajú sa v čistom stave ako spojivo v syntetických zmesiach. Majú výborné technologické a hygienické vlastnosti, sú ekonomicky dostupné, vyznačujú sa dostatočnou vážnosťou a pevnosťou po vysušení. Ako spojivá sa v zlievarenstve využívajú tri skupiny ílovitých materiálov: ílitické íly, montmorilonitické íly, kaolinitické íly.

Medzi pojivá v chemicky viazaných zmesiach patria syntetické živice, fenolformaldehydové živice, furánové a polyuretánové živice. Syntetické

Živice sú makromolekulové látky vyrobené polykondenzáciou. Môžu byť termoplastické alebo termoreaktívne. Termoplastické živice sa pri ohreve natavujú a pri ochladzovaní vratne tuhnú. Termoreaktívne živice pri ohreve mäknú a potom v dôsledku nevratných chemických procesov tuhnú. Výhodou formovacích zmesí na báze syntetických živíc je veľmi rýchle vytvrdzovanie, vysoké pevnostné vlastnosti, dobrá rozpadavosť po odliatí a skladovateľnosť. Nedostatkom je vysoká cena živice, vysoké nároky na kvalitu ostriva, toxické účinky (počas prípravy, formovania, liatia, vytĺkania) a v súčasnosti hlavne negatívne ekologické vplyvy.

Fenolformaldehydové živice sa získavajú polykondenzáciou fenolu a formaldehydu. Podľa druhu prostredia, v ktorom nastáva polykondenzácia pri výrobe živice, rozoznávame dva druhy týchto živíc. Polykondenzáciou v kyslom prostredí vzniká termoplastická živica - novolak. Ak prebieha kondenzácia v alkalickom prostredí, vzniká termoreaktívna živica-rezol. Rezoly je možné vytvrdzovať teplom alebo pomocou silne kyslého katalyzátora, čím vzniká netaviteľná a nerozpustná hmota (bakelit).

Furánové živice sú syntetické živice na báze furánu a jeho derivátov. Z derivátov furánu je najprístupnejší furfural, ktorý sa nachádza v drevnatých častiach rastlín, slame, kukuričných stebľoch, ovsených plevách a pod. Furfural je základnou látkou na výrobu polyamidov (typu nylon), umelých živíc a je pomocnou látkou pri výrobe syntetického kaučuku. Z furfuralu sa vyrába furfurylalkohol, kondenzáciou ktorého sa získavajú tekuté živice. V zlievarenstve sa používajú kopolymeráty furfurylalkoholu s močovinou a fenolom. Na **obr. 2.19** sú zobrazené jadrá z furánovou živicom.

Pri polyuretánových živiciach je pojivom dvojjložkový systém zložený z polyolu a polyizokyanátu. Polyol je modifikovaná fenolformaldehydová živica. Obe zložky sa používajú v tekutej forme - rozpustené v organických rozpúšťadlách. Vytvrdzovanie je riadené katalyzátorom amínového charakteru.

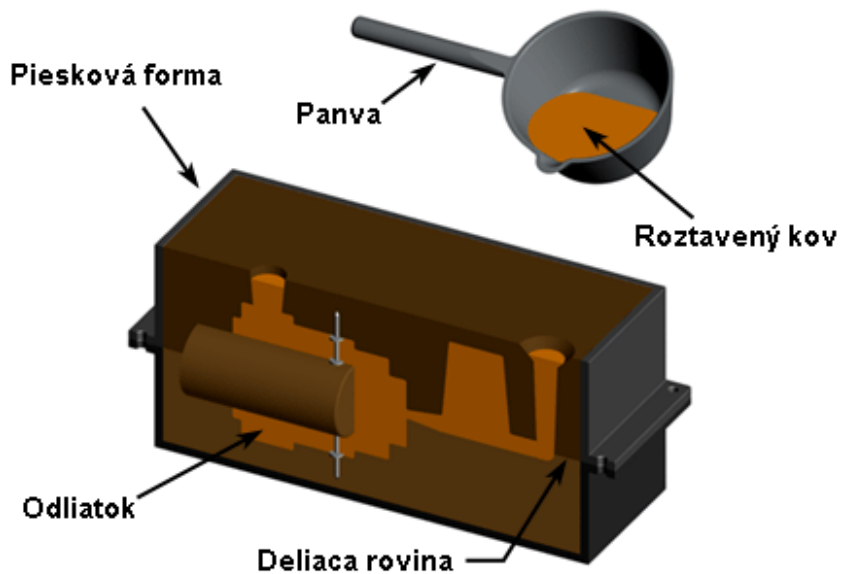
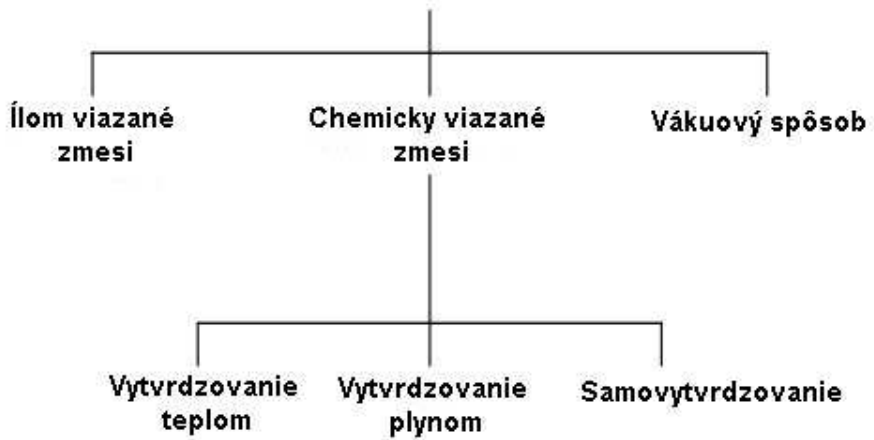


**Obr. 2.19:** Jadrá na báze furánu

Treťou zložkou formovacích zmesí sú prímеси. Pri ílových pojivách ide predovšetkým o vodu, ktorá sa viaže do štruktúry a spôsobuje nabobtnanie. Práve táto vlastnosť umožňuje dobré zhutnenie zmesí na báze bentonitu mechanickými spôsobmi (striasanie, striasanie s dolisovaním, lisovanie, fúkanie, impulzné pechovanie a pod.). Množstvo pojiv a prímеси je nízke a z celkovej zmesi tvorí len okolo 1 – 2 %. Veľmi známou prímесou sú uhľikaté látky, ktoré sú súčasťou formovacích zmesí najmä pre liatinu. Ďalšími prímесami môžu byť polysacharidy (škrob a dextrín). Voľba optimálneho typu formovacej zmesi závisí jednak na požadovanej kvalite povrchu vyrábaných odliatkov ale aj na ekonomike a zavedených metódach výroby jadier v zlievarniach.

Na **obr. 2.20** je znázornená schéma rozdelenia procesov odlievania hliníkových zliatin do piesku.

## Proces odlievania do piesku



Obr. 2.20: Schéma rozdelenia procesov a princíp odlievania hliníka do piesku

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

*Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

V **tab. 2.3** sú uvedené typy a charakteristika vybraných pojív pre zlievarenské účely neželezných aj železných kovov.

**Tab. 2.3:** Typy a charakteristika vybraných pojív pre zlievarenské účely

Vytvrdzovanie	Typ živice	Výroba formy	Výroba jadra	Teplota vytvrdzovania [°C]	Doba vytvrdzovania	Typ zliatiny kovu	Veľkosť sérií
Vytvrdenie za studena	furánové	stredné až veľké	niektoré	10 – 30	10 – 120 min	železné a neželezné	malé až veľké
	fenolické	veľké	žiadne	10 – 30	10 – 30 min	železné	malé až veľké
	popyuretánové (Pepset/Pentex)	malé až stredné	niektoré	10 – 30	5 – 60 min	železné a neželezné	malé až veľké
	alkalický rezol (Alfaset)	malé až veľké	niektoré	10 – 30	50 – 400 min	železné a neželezné	malé až veľké
	olej alkyd	veľké	niektoré	10 – 30	50	ocel'	malé
	silikáty – vodné sklo	stredné až veľké	žiadne	10 – 30	1 – 60 min	železné	malé až stredné
Vytvrdenie plynom	fenolické/furán (Hardox)	malé	áno	10 – 30	< 60 sec	železné a neželezné	všetky
	polyuretán („Cold – Box“)	malé	áno	10 – 30	< 60 sec	železné a neželezné	všetky
	rezol/(Betaset)	malé	áno	10 – 30	< 60 sec	železné a neželezné	všetky
	akryl/epoxid (Isoaset)	nie	áno	10 – 30	< 60 sec	železné a neželezné	všetky
	silikát	malé	áno	10 – 30	< 60 sec	železné a neželezné	všetky
Vytvrdzované za tepla	olej	malé	áno	180 – 240	10 – 60 sec	železné a neželezné	malé
	„Warm – box“	zriedka	áno	150 – 220	20 – 60 sec	železné	stredné až veľké
	„Hot/box“	zriedka	áno	220 – 250	20 – 60 sec	železné a neželezné	stredné až veľké
	„Croning“	áno	áno	250 – 270	120 – 180 sec	železné a neželezné	veľké

V prípade výroby jadier pre odliatky pre automobilový priemysel sa ukazuje, že použitie organických pojív je pre tento účel významné a procesy tzv. „Cold – Box“ a „Hot – Box“ dominujú (spolu viac ako 54 %). Množstvo, až 90 %, automobiliek používa napríklad systém „Cold – Box“ s amínom. Ostatné procesy („Croning“ (škrupinové jadrá), CO<sub>2</sub> – vodné sklo) sa aplikujú dodatočne napr. pre výrobu jadier so špecifickými požiadavkami (veľkosť, hrúbka a podobne).

Furánové živice s kyslými katalyzátormi sa obecné používajú pri výrobe jadier stredne veľkých a veľkých rozmerov a pre všetky typy zliatin. Proces dovoľuje dobrú flexibilitu vo výrobe a vyznačuje sa dobrými vlastnosťami. Furfurylalkohol (FA) má tu nevýhodu, že je základným strategickým výrobkom, u ktorého kolíše cena. Furánové pojivá sú porovnateľné s formaldehydovými pojivami tým, že ich mechanizmus tuhnutia a kyslé katalyzátory sú rovnaké pre obidva procesy. Prídavok kyslého katalyzátora do furánovej živice spôsobuje exotermickú polykondenzáciu, ktorá vytvrdzuje pojivo. Furánové živice sú dostupné v rôznych zloženiach a všetky sú založené na furfurylalkohole:

- furanová živica (FA);
- močovino – formaldehyd – furfurylalkohol (UF – FA),;
- fenol – formaldehyd furfurylalkohol PF – FA;
- močovino – formaldehyd – fenol furfurylalkohol (UF – PF – FA);
- rezorcinol – furfuryl alkohol (R – FA).

Pre vylepšenie pojiva pojivového systému živica – kremenný piesok sa takmer vždy používa silan. Katalyzátormi sú silné kyseliny sulfonové, ako je paratoluenxylen alebo benzensulfonová, niekedy sa k nim pridáva kyselina sírová alebo fosforečná, obvykle sa používajú v zriedenej forme.

Výroba jadier pre zlievarne systémom „Cold – Box“ sa delí do niekoľkých podskupín podľa chemického zloženia zmesí. Ide napríklad o:

- fenol – uretánové „Cold – Box“ (UCB – „phenolic urethane coldbox“),
- akryl – epoxidové „Cold – Box“ (AECB – „acrylic epoxy coldbox“),
- esterom vytvrdené fenolové „Cold – Box“ (ECFCB – „ester cured phenolic coldbox“),
- SO<sub>2</sub> – vytvrdené „Cold – Box“ ([SO<sub>2</sub>]CB – „sulfur dioxide cured coldbox“),

- „Cold – Box“ s vodným sklom (SSCB – „sodium silicate coldbox“), fenolové rezoly vytvrdené CO<sub>2</sub> (PRCB – [CO<sub>2</sub>] „cured phenolic resole coldbox“).

Z týchto skupín sa napr. v Severnej Amerike z 98 % využívajú práve fenol – uretánové „Cold – Box“ alebo akryl – epoxidové „Cold – Box“.

„**Cold – Box**“ systém (amínom tvrdený fenolový uretán) sa bežne používa pre výrobu malých foriem a jadier o hmotnosti 100 kg a viac. Zaisťuje hladkosť povrchu odliatkov a ich vysokú rozmerovú presnosť. Vlastnosti pri odstraňovaní jadier sú vynikajúce a ostrivo sa môže ľahko regenerovať. Tento proces je najbežnejší pre výrobu jadier. Z chemického hľadiska tento proces, založený na polyuretáne, zahŕňa napr. fenolovú živicu a izokyanát (MDI). Ako katalyzátor sa používa terciárny amín, ako je trietylamín (TEA), dimetyletylamín (DMEA), dimetylisopropylamín (DMIA) alebo dimetylpropylamín (DMPA). Amín sa používa ako para za použitia stlačeného vzduchu, dusíka alebo CO<sub>2</sub> ako nosiča plynu. Živica ako aj izokyanát sú rozpustné v aromatických rozpúšťadlách, ktoré majú vysoké body varu. Je potrebné prísne zabrániť styku s vodou, nakoľko silne reaguje s izokyanátom a oslabuje spojivo. Amín sa dodáva buď generátorom, v ktorom je podporný plyn (prednostne inertný) nasýtený parami amínu alebo injektorom, ktorý dávkuje množstvo amínu potrebné na chemickú reakciu v zmesi stlačeným vzduchom alebo plynným dusíkom. Spotreba spojiva kolíše od 1.0 do 2.0 % na základe hmotnosti zmesi s pomerom živice a izokyanátu 50:50. Amín je katalyzátorom a reakciou sa nespotrebuje. Po vytvrdení zostáva v zmesi alebo vo forme, prípadne v jadre, a musí sa preto odstraňovať. Perióda odstraňovania trvá súčasne 10 až 15 – krát dlhšie než vŕhanie amínu. Požadované množstvo amínu pre vytvrdzovanie je asi 0.05 %, ale bežne sa používa 0.10 až 0.15 %.

„**Hot – Box**“ (založený na furánoch alebo fenoloch) sa využíva pre malé, resp. stredne veľké výroby jadier s vysokou rozmerovou presnosťou a dobrou mechanickou pevnosťou. Spojivo (živica) a teplom sa aktivujúci katalyzátor sa najprv zmiešajú s pieskom a zmes sa vstreľuje do vyhriateho jadrovníka alebo modelu, kde je vytvrdená za približne 5 až 60 sekúnd. Možno využiť široký výber živíc, ako sú:



- močovina – formaldehyd UF;
- močovina – formaldehyd – furfurylalkohol UF – FA;
- fenol – formaldehyd PF;
- fenol – formaldehyd – furfurylalkohol PF – FA;
- močovina – formaldehyd – fenol – formaldehyd UF – PF;
- močovina – formaldehyd – fenol – formaldehyd – furfurylalkohol UF – PF – FA.

Katalyzátormi sú amónne soli a soli minerálnych kyselín, niekedy s prímiesou močoviny kvôli zníženiu voľného formaldehydu. Dodatočne sa používajú ďalšie prímеси ako sú silány, oxidy železa, ochranné prostriedky a silikónový olej. Obsah živice kolíše od 1.2 do 3 % z hmotnosti ostriva (piesku). Obsah katalyzátora je v rozmedzí od 10 do 25 %, avšak podľa väčšiny predpisov bola optimalizovaná na 20 %. Teplota, ktorá sa používa na vyhrievanie modelu, je v rozsahu od 230 °C do 290 °C (optimum do 250 °C). Pri prekročení teploty dôjde k spáleniu jadra a počas liatia skrehnú.

Proces so *škrupinovými jadrami* („*Croning*“) je jediný, ktorý môže používať piesok vopred obalený živicom. Je dodávaný priamo dodávateľmi na priame použitie. Obalovanie piesku živicom sa však môže realizovať aj v zlievarni alebo v jadrovníku. Piesok sa nasype na model, alebo sa fúkaním dopraví do jadrovníka. Vytvrdzuje sa ohriatím kovovým modelom alebo v jadrovníku, kde vytvorí vytvrdenú povrchovú vrstvu. Neohriaty alebo nevytvrdený piesok je možné vrátiť otočením modelu nadol a opätovne použiť. Vytvrdený piesok vytvorí „škrupinu“, ktorá dala celému procesu meno. Tento proces umožňuje vysokú rozmerovú presnosť a dobrý konečný povrch odliatku, dobré vlastnosti pri vytlákaní, odjadrovaní a pre škrupinové zmesi dovoľuje neobmedzenú dobu skladovania. Nevýhodou procesu je cena zmesi a cena modelového zariadenia. Pre obalovanie piesku sa používa živica ako fenolický „novolak“ s pomerom fenol/formaldehyd menším ako 1. K živici sa pridáva hexametylentetramín („Hexa“) ako tvrdidlo. „Hexa“ sa pri 160 °C rozkladá na dva základné komponenty, a to formaldehyd a amoniak. Pokiaľ je škrupinová zmes v kontakte s prehriatym modelom,

hexametylentetramin sa rozkladá a formaldehyd spojuje zrnka ostriva (pojiva), a tvorí tak charakteristickú pevnú väzbu.

Na **obr. 2.21** sú znázornené ukážky foriem a jadier vytvorenými metódou „Croning“ a chemicky viazané jadrá hláv valcov. Výrobky najmä pre automobilový priemysel, ako sú hlavy valcov, bloky motorov (**obr. 2.22**) vyrába na Slovensku a ponúka na trhu spoločnosť Nemač Slovakia, s.r.o., ktorý využíva najmä metódy gravitačného, priameho a nízkotlakového odlievania.



**Obr. 2.21:** Jadrá vytvorené metódou „Croning“



**Obr. 2.22:** Chemicky viazané jadrá hláv valcov, ukážky foriem a jadier

### **3 Environmentálne aspekty výroby**

#### **3.1 Výrobné činnosti a ich vplyv na životné prostredie**

Základným predpokladom pre pochopenie environmentálnych aspektov akejkoľvek výroby, či už sa jedná o prvo- alebo druhovýrobu, je dokonalé poznanie samotného výrobného procesu. Ruku v ruke s tým musí ísť aj poznanie negatívnych aj pozitívnych vplyvov a dôsledkov jednotlivých krokov výroby na životné prostredie a živé organizmy. Tento súbor poznatkov slúži pre návrh a realizáciu environmentálne vhodných technológií. Pre optimálne riešenie je samozrejme nutné neustále štúdium nových alternatívnych metód výroby, ako aj hľadanie alternatívnych náhrad za deficitné, alebo nebezpečné materiály.

Rozvoj spoločnosti je úzko spätý s využívaním prírodných zdrojov a zásahmi do životného prostredia. Vzhľadom na dynamicky rozvíjajúcu sa populáciu a trvalé čerpanie prírodných vyčerpatelných zdrojov, sa celková pozornosť čoraz intenzívnejšie zameriava na nepriaznivý vývoj environmentálnej situácie. Často opakovaným postulátom je udržateľný rozvoj, ktorý súčasným i budúcim generáciám zachováva možnosť uspokojovať ich základné životné potreby a pritom neznižovať rozmanitosť prírody a zachovávať prirodzené funkcie ekosystémov. Jeho nevyhnutnou súčasťou musí byť najmä dôsledná ochrana a hospodárne využívanie existujúcich prírodných zdrojov.

Každá priemyselná výroba je spojená s tvorbou vedľajších produktov a odpadov rôzneho charakteru a skupenstva. Priemyselná výroba ovplyvňuje všetky zložky životného prostredia (povrchovú aj podzemnú vodu, pôdu, vzduch, prírodné zložky a živé organizmy) a spolu s dopravou sa významne podieľajú na znečistení životného prostredia priemyselnými odpadmi všetkých skupenstiev, dôsledkami havárií, pričom významne ovplyvnenou zložkou je práve ovzdušie.

V **tab. 3.1** sú uvedené zdroje produkcie jednotlivých látok negatívne ovplyvňujúcich životné prostredie.

**Tab. 3.1:** Zdroje produkcie jednotlivých látok ovplyvňujúcich životné prostredie

<b>Zdroje</b>		<b>Produkované látky</b>
<b>Prírodné</b>	Erózia, sopečná činnosť, požiare, búrky kozmickej činnosť, cyklóny, a pod.	Prach, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HCl, HF, H <sub>2</sub> S, NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub>
<b>Umelé</b>	Energetika, Teplárne	Prach, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HCl, HF, H <sub>2</sub> S, NO <sub>x</sub> ,
	Stavebníctvo, Výroba stavebných hmôt	Prach ( tuhé znečisťujúce látky), azbest
	Banícky priemysel	Prach, ťažké kovy (Pb, As, Ni, Cu a Zn), škodlivé plyny
	Hutníctvo železa, ocele a neželezných kovov, Koksárne, Plynárne	Prach, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HCl, HF, H <sub>2</sub> S, NO <sub>x</sub> , ťažko kovy z priemyselných technológií (Pb, Cd, Hg, Cr)
	Chemický priemysel	Prach, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , HCl, HF, H <sub>2</sub> S, NO <sub>x</sub> , HCN
	Doprava	Prach, Pb, azbest, SO <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , uhľovodíky
	Poľnohospodárstvo	Prach, anorganické, organické látky, metán
	Ostatné	Prach rádioaktívne látky

Medzi najvýznamnejších znečisťovateľov ovzdušia patrí priemysel (najmä výroba elektrickej energie a tepla) a doprava, keďže produkujú významné množstvá plynných nečistôt.

Medzi závažné plynné emisie patria skleníkové plyny (CO<sub>2</sub>, vodná para, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>, freóny a ďalšie chlór-, fluórované uhl'ovodíky a pod.), ktorých trvalé zvyšovanie koncentrácie v atmosfére pôsobením ľudskej činnosti môže spôsobovať zmenu globálnej klímy. V súčasnosti sa jedná o jeden z najdiskutovanejších environmentálnych problémov v celosvetovom meradle. Jedným z možných fenoménov tohto problému je zvyšovanie priemernej teploty, čo zapríčiňuje zmeny v rôznych ekosystémoch, vrátane negatívnych vplyvov na život človeka. Problematika klimatickej zmeny úzko súvisí s tzv. globálnym otepľovaním. Odhaduje sa, že priemerná teplota na zemskom povrchu vzrástla o 2.5 stupňa Celzia za posledných 250 rokov, vrátane navýšenia o jeden a pol stupňa Celzia za posledných 50 rokov. Jednou z možných príčin zvýšenia priemernej teploty na zemskom povrchu je aj emisia skleníkových plynov vyprodukovaných ľuďstvom.

Keďže ovzdušie patrí k najzraniteľnejším zložkám životného prostredia, otázkam monitoringu ovzdušia a jeho ochrany sa venuje významná pozornosť. Zákon NR SR č. 137/2010 Z.z. o ovzduší uvádza zoznam znečisťujúcich látok, ktorými sa hodnotí a riadi kvalita ovzdušia, ktorými sú:

1. oxid siričitý
2. oxid dusičitý a oxid dusnatý (oxidy dusíka)
3. častice PM<sub>10</sub> a PM<sub>2,5</sub>
4. olovo
5. ozón
6. benzén
7. oxid uhoľnatý
8. polycyklické aromatické uhl'ovodíky (benzo(a)pyrén)
9. kadmium
10. arzén

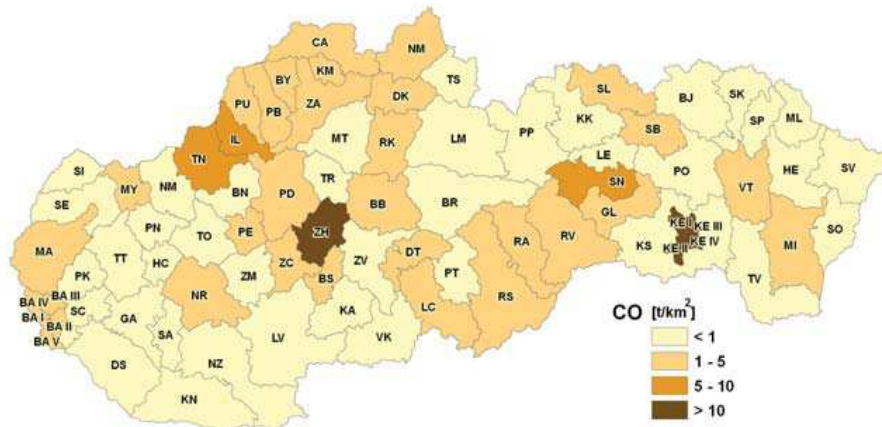
11. nikel

12. ortuť,

*Pričom je benzo(a)pyrén jedným z reprezentantov polycyklických aromatických uhľovodíkov.*

Sledovanie množstva CO<sub>2</sub> v atmosfére počas posledných 400 000 rokov ukazuje, že jeho rapidný nárast nastal od začiatku priemyselnej revolúcie. Prírodné množstvo CO<sub>2</sub> v atmosfére sa odvtedy rapidne zvýšilo, aj v dôsledku emisií produkovaných spaľovaním fosílnych palív, t.j. uhlia, ropy, dreva a zemného plynu a technologických emisií výrobných procesov.

**Obr. 3.1** uvádza výskyt oxidu uhoľnatého na Slovensku za posledných 10 rokov a vývoj emisií CO na Slovensku v roku 2010 v jednotlivých okresoch.

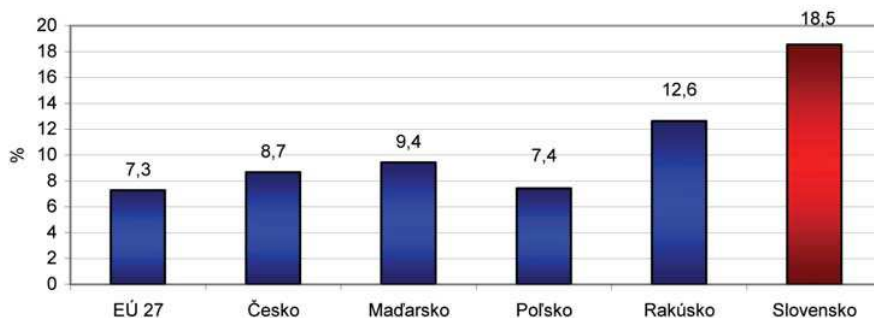


**Obr. 3.1:** Výskyt oxidu uhoľnatého na Slovensku za posledných 10 rokov

V porovnaní s rokom 2000 bol zaznamenaný nárast emisií o 2.5 %. V rámci priemyselnej výroby sa na uvedenom trende najviac podieľalo odvetvie výroby a spracovania kovov. Z **obr. 3.1** je zrejmé, že k okresom s najvyššou produkciou CO patrí okrem Košíc (výroba surového železa a ocele) aj okres

Žiar nad Hronom, čo je spôsobené zvýšenou priemyselnou výrobou, reprezentovanou aj hlinikárskym priemyslom.

Slovenská republika v porovnaní so susednými krajinami EÚ mala v roku 2010 najvyšší podiel emisií skleníkových plynov z priemyselných procesov na celkových emisiách skleníkových plynov, **obr. 3.2**.



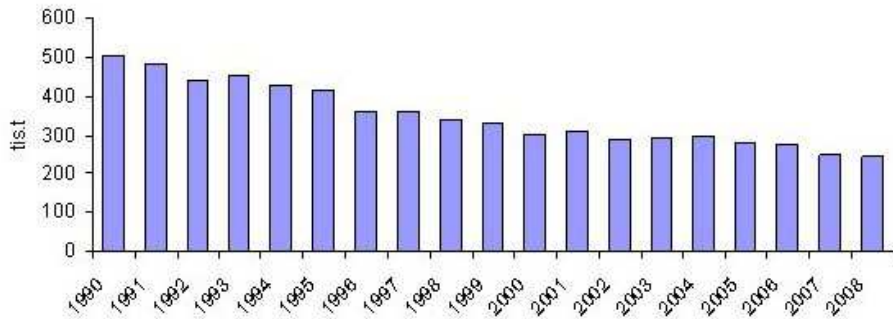
**Obr. 3.2:** Podiel emisií skleníkových plynov z priemyselných procesov na celkových emisiách týchto plynov v niektorých krajinách EÚ v roku 2010

Na druhej strane však treba povedať, že emisie CO na Slovensku mali od roku 1990 klesajúcu tendenciu, ktorá bola spôsobená najmä znížením spotreby a zmenou zloženia paliva vo sfére malospotrebiteľov. Vývoj poklesu emisií CO z veľkých zdrojov bol len mierny. Priemysel železa a ocele najvýznamnejšie ovplyvňuje tento trend. Oproti roku 1990 emisie CO v roku 2008 poklesli o 52.1 %, **obr. 3.3**.

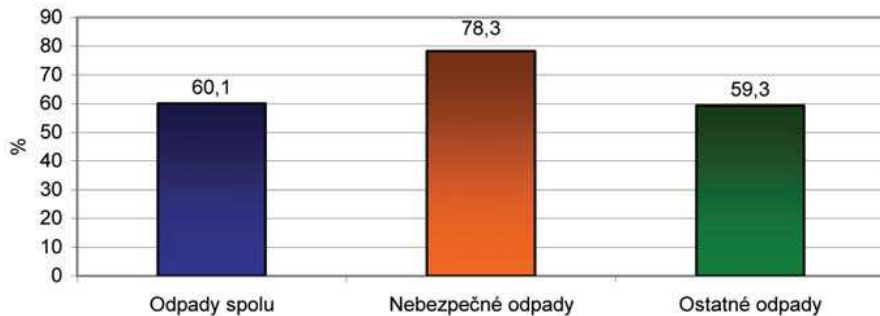
V roku 2011 vyprodukoval priemysel Slovenskej republiky ako celok okrem plyných emisií 5 445 970 t odpadov, z toho 297 210 t nebezpečných odpadov a 5 148 761 t ostatných odpadov. Podiel odpadov vyprodukovaných priemyslom na celkovom objeme vyprodukovaných odpadov však vzrástol z 41.5 % v roku 2000 na 60.1 % v roku 2011, **obr. 3.4**.

## Environmentálne aspekty výroby ťahkých kovov I

Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka



**Obr. 3.3:** Vývoj emisií CO na Slovensku v období 1990 – 2008



**Obr. 3.4:** Podiel priemyslu na objeme vyprodukovaných odpadov v SR v roku 2011

Ochrana a monitoring životného prostredia je legislatívne podchytený a všetky ľudské činnosti, nielen priemyselné, podliehajú zložitému procesu povoľovania činnosti vo vzťahu k životnému prostrediu a zdraviu človeka a kontrole tak, aby vytvorili integrovaný systém prevencie a kontroly znečisťovania, známy ako IPKZ.

### Integrovaná prevencia a kontrola znečistenia

Nový prístup v environmentálnej politike sveta a hlavne štátov EÚ je zameraný na prevenciu a znižovanie znečistenia. Smernica Rady Európskej únie 96/61/ES o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia predstavuje nový prístup k ochrane životného prostredia. Smernica



predstavuje súbor opatrení zameraných na prevenciu znečisťovania, na znižovanie emisií do ovzdušia, vody a pôdy, na obmedzovanie vzniku odpadu a na zhodnocovanie a zneškodňovanie odpadu s cieľom dosiahnuť vysokú celkovú úroveň ochrany životného prostredia. Implementáciou tejto smernice do zákonov Slovenskej republiky predstavuje zákon NR SR č. 245/2003 Z.z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia. Rozhodnutím Komisie zo 17. júla 2000 sa zaviedol Európsky register znečisťujúcich látok EPER. Integrovaná prevencia a kontrola znečisťovania sa vzťahuje na znečisťovanie spôsobované priemyselnými činnosťami uvedenými v Prílohe č. 1.: Energetika, Výroba a spracovanie kovov, Spracovanie nerastov, Chemický priemysel, Nakladanie s odpadmi a Ostatné prevádzky. Podľa tohto zákona sa za znečisťovanie považuje priame aj nepriame zavádzanie látok, vibrácií, tepla alebo hluku ľudskou činnosťou do ovzdušia, vody, pôdy, ktoré môžu byť škodlivé ľudskému zdraviu, môžu negatívne ovplyvňovať kvalitu životného prostredia alebo hmotný majetok, môžu znehodnocovať priaznivý stav životného prostredia, zasahovať do oprávneného využívania životného prostredia. Zoznam základných znečisťujúcich látok, pre ktoré sa určujú emisné limity, ak sú ich emisie významné je uvedené v **tab. 3.2**.

Za opatrenia, zamerané na prevenciu znečisťovania sa považujú:

- integrované povoľovanie prevádzok a zmien v nich,
- kontrola surovín, látok a energie používaných alebo vyrábaných v prevádzkach,
- určovanie emisných limitov a podmienok vykonávania činnosti v prevádzkach,
- monitorovanie zdrojov emisií,
- určovanie najlepších dostupných techník,
- vykonávanie kontroly v prevádzkach, odoberanie vzoriek, meranie emisií a zber, spracúvanie, vyhodnocovanie a oznamovanie údajov a informácií,
- ohlasovacia povinnosť prevádzkovateľov,

- kontrola nakladania s odpadom,
- kontrola a preskúvanie podmienok integrovaného povolenia.

**Tab. 3.2:** Znečisťujúce látky, pre ktoré sa určujú emisné limity ak sú ich emisie významné

	<b>Ovzdušie</b>	<b>Voda</b>
<b>1</b>	SO <sub>2</sub> a zlúčeniny S	Organické zlúčeniny halogénov
<b>2</b>	NO <sub>x</sub> a zlúčeniny N	Organické zlúčeniny fosforu
<b>3</b>	CO	Organické zlúčeniny cínu
<b>4</b>	Prchavé organické zlúčeniny	Látky s karcinogénnymi a mutagénnymi účinkami
<b>5</b>	Prach	Perzistentné uhl'ovodíky a bioakumulovateľné toxické organické látky
<b>6</b>	Azbest ( suspendované častice vlákna	Kyanidy
<b>7</b>	Cl a jeho zlúčeniny	Kovy a ich zlúčeniny
<b>8</b>	F a jeho zlúčeniny	As a zlúčeniny
<b>9</b>	As a jeho zlúčeniny	Biocídy a výrobky na ochranu rastlín
<b>10</b>	Kyanidy	Materiály v suspenzií
<b>11</b>	Látky s karcinogénnymi a mutagénnymi účinkami	Dusičnany, fosforečnany
<b>12</b>	PC dibenzodioxiny, PC dibenzofurány	Latky s nepriaznivým vplyvom na kyslíkovú bilanciu

### **Environmentálne vplyvy výroby**

Jednou zo strategických úloh spoločnosti by mal byť zodpovedný prístup k tvorbe a ochrane životného prostredia. Základnou požiadavkou systému je proces neustáleho zlepšovania sa, zameraný na minimalizáciu vplyvov na životné prostredie. Pre každú spoločnosť je dôležité zostaviť register vplyvov na životné prostredie, týkajúcich sa činností, výrobkov a

služieb v rámci celého životného cyklu (predvýroba, výroba, distribúcia, použitie, zneškodňovanie, recyklácia) a jednotlivých zložiek životného prostredia. Tieto vplyvy sú identifikované na základe vyhlásenej environmentálnej politiky a premietnuté v rámci procesu neustáleho zlepšovania do dlhodobých a krátkodobých environmentálnych cieľov firmy a v úsilí znižovať riziko vzniku havárie, zlepšovať environmentálne správanie zamestnancov, redukovať materiálovú a energetickú náročnosť, znížiť spotrebu a emisie, redukovať únik znečisťujúcich látok do životného prostredia, navrhovať a vyrábať výrobky s nižším zaťažením životného prostredia, recyklovať technologické odpady a výrobky po skončení ich životného cyklu, rozširovať princípy environmentálnej zodpovednosti na dodávateľov a ostatnú verejnosť.

Organizácia (huta, výrobný podnik) musí vytvoriť a udržiavať postupy na identifikáciu environmentálnych aspektov svojich činností, výrobkov alebo služieb, ktoré môže kontrolovať a tie, pri ktorých je možné očakávať, že majú vplyv, za účelom zistenia, ktoré majú alebo môžu mať významné dopady na životné prostredie. Toto plánovanie tiež zahŕňa nový vývoj, činnosti, výrobky alebo služby.

Existujú dva typy environmentálnych aspektov:

- **Priame environmentálne aspekty** – aktivity, nad ktorými spoločnosť, organizácia má vplyv a kontrolu. Napríklad, emisie z procesov.
- **Nepriame environmentálne aspekty** – aktivity, nad ktorým spoločnosť má vplyv, ale nie kontrolu; aspekt, ktorý nemôže firma priamo riadiť, môže ho však rôznymi nástrojmi a v rôznej miere ovplyvňovať.

**Tab. 3.3:** Definície základných pojmov podľa ISO 14001 a príklady

<b>Činnosť</b>	Aktivita vedúca k dosiahnutiu zamýšľaného cieľa (výroba produktu, poskytnutie služby...); <b>príčina environmentálneho aspektu</b>	Tavenie, Lúhovanie, Konvertorovanie Úprava
<b>Environmentálny aspekt</b>	Časť činnosti alebo výrobkov alebo služieb organizácie, ktorá môže súvisieť so životným prostredím; <b>príčina vplyvu na životné prostredie</b>	Emisie do ovzdušia, emisie do vody, produkcia odpadov
<b>Environmentálny vplyv</b>	Akákoľvek priaznivá, alebo nepriaznivá zmena životného prostredia, ktorá úplne alebo čiastočne vyplýva z environmentálnych aspektov organizácie. <b>dopad, zmena na životnom prostredí vyvolaná environmentálnym aspektom;</b>	Zhoršená kvalita ovzdušia, vody, narušený vzhľad krajiny, vysoká spotreba vody
<b>Organizácia</b>	Spoločnosť, združenie, firma, podnik, úrad, inštitúcia alebo ich časť zapísaná alebo nezapísaná v obchodnom registri, verejná, alebo súkromná, ktorá má svoje vlastné funkcie a administratívu.	Huta, Výrobca hliníka, Úpravňa
<b>Dlhodobý environmentálny cieľ</b>	Celkový environmentálny cieľ, vyhovujúci celkovému zámeru a smerovaniu organizácie, ktorú si sama stanoví a chce ho dosiahnuť, formálne vyjadrené vrcholovým manažmentom (určité obdobie rokov)	Redukovať znečistenie ŽP minimalizovaním úniku znečisťujúcich látok, Redukovať vznik odpadov
<b>Krátkodobý environmentálny cieľ</b>	Podrobná požiadavka správania, použiteľná pre organizáciu, vyplývajúca z dlhodobých environmentálnych cieľov, ktorú si treba určiť a splniť, aby sa dosiahli tieto dlhodobé ciele (jeden rok)	

Prístup k identifikácii environmentálnych aspektov však nie je jednotný a takýto ani neexistuje. Priamo môže byť riadené (organizáciou – hutou, výrobným podnikom):

- emisie do ovzdušia,
- vypúšťanie do vody,
- vypúšťanie do pôdy,

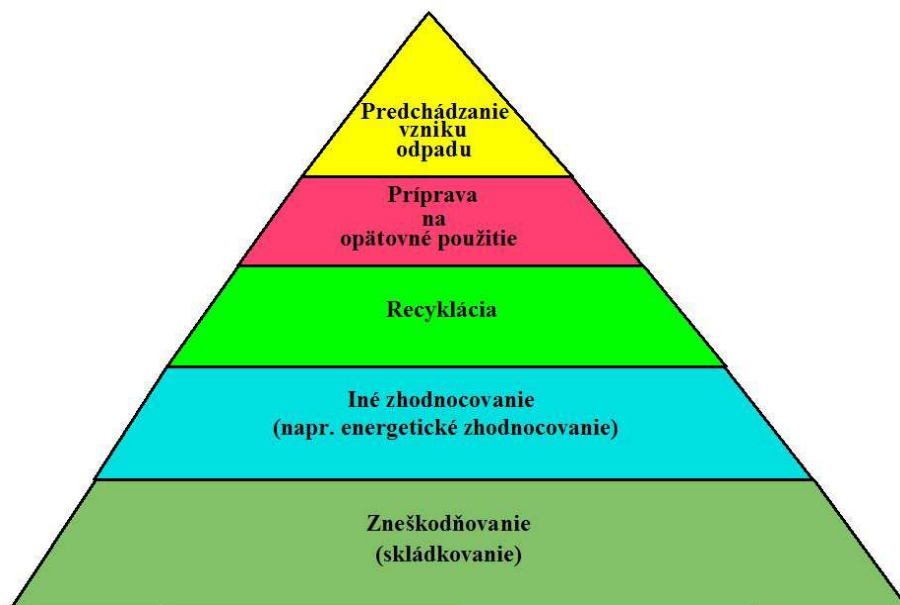
- využívanie surovín a prírodných zdrojov,
- používanie energie,
- vyžarované energie: teplo, radiácia, vibrácie,
- odpady a vedľajšie výrobky,
- fyzikálne hodnoty: veľkosť, tvar, farba, vzhľad.

**Priamo môže byť ovplyvňované** (organizáciou – hutou, výrobným podnikom) aj aspekty súvisiace s tovarom a službami používanými a poskytovanými organizáciou, a to:

- dizajn a príprava,
- výrobné procesy,
- balenie a preprava,
- environmentálne správanie a praktiky zmluvných partnerov a dodávateľov,
- odpadové hospodárstvo,
- ťažba a rozmiestňovanie prírodných zdrojov,
- rozmiestňovanie, používanie a ukončovanie používania výrobkov,
- zvieratá, rastliny a biodiverzita.

Keďže zásoby surovín a kovov sú vyčerpatel'ne a neustále sa znižujú, logickým vyústením sú legislatívne opatrenia v podobe zvyšovania tlaku na výrobcov používať také technológie, ktoré sú šetrné k zdrojom surovín, nezaťažia ŽP a neohrozia zdravie živých organizmov a maximalizujú využitie sekundárnych zdrojov. Takýmito technológiami sú BAT (ang. „Best Available Techniques“ – najlepšia dostupná technológia). BAT predstavuje najlepšie doteraz vynájdené technológie dostupné z hľadiska technického a ekonomického. O BAT sa často hovorí v prípade, že sa jedná o riešenie nejakého problému zasahujúceho negatívne do životného prostredia.

Keďže však bezodpadová technológia v pravom slova zmysle neexistuje, orientujú sa snahy čoraz viac na predchádzanie vzniku odpadov a maximalizáciu využitia sekundárnych surovín a odpadov v zmysle dosiahnutia „máloodpadovej technológie“. Tieto snahy sú zakotvené aj legislatívne v podobe tzv. hierarchie odpadového hospodárstva, **obr. 3.5**.



**Obr. 3.5:** Hierarchia odpadového hospodárstva

### Environmentálne aspekty výroby hliníka

Každá výroba je spojená s produkciou odpadov a vedľajších produktov. Nie je tomu inak ani pri výrobe hliníka. Výroba hliníka je energeticky a technologicky náročný proces a skladá sa z viacerých čiastkových procesov. V každom z týchto procesov vzniká isté množstvo odpadov, často všetkých skupenstiev. Viaceré vznikajúce odpady sa skládkujú. Jednou z priorít odpadového hospodárstva SR je v súlade so smernicou 2008/98/ES okrem iného aj predchádzanie vzniku odpadov. Program počíta s opatreniami na predchádzanie vzniku odpadov v oblastiach ako sú dizajn procesu, ťažba surovín, výroba, distribúcia, spotreba, fáza odpadu a koncový stavu odpadu. Na dosiahnutie stanovených cieľov sa

predpokladá použitie legislatívnych, ekonomických, komunikačných aj technických nástrojov.

Stanovené ciele OH SR sa dosahujú nasledovnými opatreniami:

- prostredníctvom uplatňovania noriem STN (EN) pre výrobky a technológie výroby,
- prostredníctvom uplatňovania noriem pre nakladanie s odpadmi,
- postavením kritérií pre koncový stav odpadu,
- politikou rozšírenej zodpovednosti výrobcov,
- implementáciou zákona o ekodizajne,
- podporou využívania energie z obnoviteľných zdrojov,
- tzv. „zeleným verejným obstarávaním“,
- zavádzaním EMAS,
- verifikáciou environmentálnych technológií,
- osvetou, a podobne.

Legislatíva teda postupne núti k väčšej spoluzodpovednosti výrobcov za celý životný cyklus výrobku, teda aj za výrobok, ktorý sa po uplynutí jeho životnosti stane odpadom. Okrem potreby zaoberať sa výrobou s ohľadom na efektívne využívanie zdrojov pri zachovaní environmentálnych zásad, nastoľuje sa aj potreba zmapovať a vyhodnotiť celý životný cyklus produktov. V tomto ohľade je možné pozorovať výrazný vplyv spotrebiteľskej sféry a vývoj iniciatív a opatrení orientovaných na produkt, ako sú napríklad:

- ucelená stratégia produktov,
- iniciatívy vzhľadom na trvalo udržateľné využívanie prírodných zdrojov,
- predchádzanie vzniku a recyklácia odpadov, ecolabelling, čo je environmentálne označovanie výrobkov,

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

### Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka

- požiadavky na ekodizajn výrobkov spotrebujúcich energiu, pričom ekodizajn je proces navrhovania výrobkov, ktorý znižuje alebo úplne eliminuje negatívne environmentálne vplyvy výrobkov,
- iniciatívy v oblasti udržateľnej výroby a spotreby.

Priemysel hliníka sa začína viac orientovať aj na obmedzovanie spotreby energie pri použití týchto výrobkov alebo ich recyklácii a opätovnom použití. Čoraz viac spoločností na výrobu primárneho hliníka si dáva za cieľ zvýšiť podiel recyklovaného hliníka, nakoľko prístup k druhotným surovinám a ich udržateľne využívanie je jedným z kľúčových prvkov politiky EÚ v oblasti trvalej udržateľnosti. Celý životný cyklus výroby hliníka popisuje **obr. 3.6**.



**Obr. 3.6:** Životný cyklus hliníka

Najsledovanejšími otázkami v oblasti priemyslu v globálnom meradle sú:

- efektívnosť výroby,
- energetická účinnosť procesov,
- otázky životného prostredia, najmä globálne klimatické zmeny.

Hnacou silou vývoja nových technológií a procesov výroby hliníka je vždy jeden z troch základných faktorov:



## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

### Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka

---

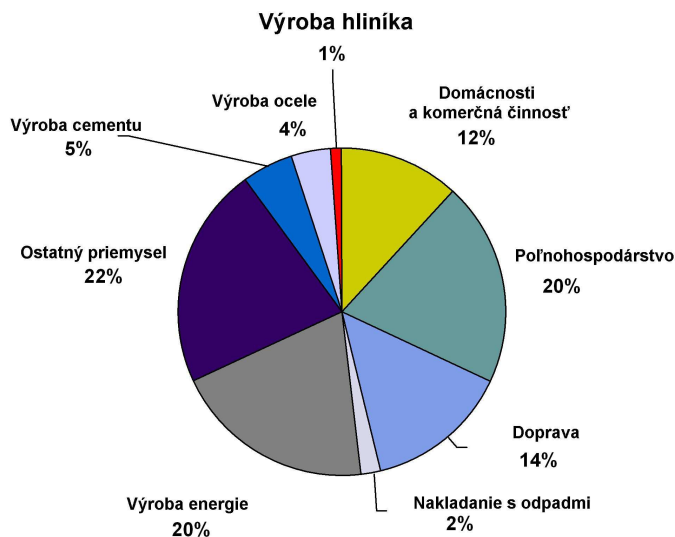
- potreba zníženia spotreby elektrickej energie (znižovanie energie o 1.5 % cca za rok),
- potreba zníženia kapitálových nákladov reaktora na ročnú produkciu
- environmentálne hľadisko (limity pre fluoridy, kontrola skleníkových plynov).

Pre porovnanie možno uviesť výrobné náklady pre výrobu oxidu hlinitého vo výške 150 USD/t  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , výrobu primárneho hliníka vo výške 1100 USD/t, ale výrobu sekundárneho hliníka vo výške len ~ 60 USD/t.

Z pohľadu znečistenia ovzdušia sa výrobe primárneho hliníka pripisuje 1 % celkových emisií skleníkových plynov, ktoré vyprodukuje svojou činnosťou človek, **obr. 3.7**.

Okrem vynútených legislatívnych opatrení vo vzťahu ku klimatickým zmenám, je jedným z kľúčových prvkov dobrovoľnej stratégie hlinikárskeho priemyslu snaha zaoberať sa celým cyklom výroby hliníka od samotnej výroby cez primárne použitie až po recykláciu a opätovné použitie. Priemysel hliníka si dáva v tomto smere za cieľ:

- redukovať emisie skleníkových plynov z výroby hliníka,
- zvýšiť energetickú účinnosť výroby hliníka,
- maximalizovať zber použitých produktov hliníka, recykláciu a opätovné použitie,
- podporovať znižovanie hmotnosti vozidiel.



**Obr. 3.7:** Podiel jednotlivých sektorov priemyslu na emisiách skleníkových plynov

Podpora znižovania hmotnosti vozidiel má svoje opodstatnenie najmä v tom, že použitie ľahkých hliníkových súčastí vo vozidlách môže ušetriť 6 až 12 – krát viac energie vzhľadom na energiu, ktorá sa spotrebuje na výrobu primárneho hliníka pre tento účel a do 8 % paliva na každé 10 %-né zníženie hmotnosti vozidla. Jeden kilogram hliníka – potenciál eliminovať 20 kg CO<sub>2</sub> počas životnosti vozidiel; pri železničiach, lodiach a v letectve je tento potenciál ešte vyšší.

Kovový hliník sa recykluje pomerne jednoducho, čo znamená významný prínos z ekonomického aj environmentálneho hľadiska. Každý kilogram recyklovaného hliníka ušetrí približne 8 kg bauxitu, 4 kg chemikálií, približne 12 – 15 kWh elektrickej energie a zamedzí vzniku minimálne 1.4 kg nebezpečného odpadu – červeného kalu, 9.8 kg emisií CO<sub>2</sub> a 0.06 kg SO<sub>2</sub>. Energia potrebná na recykláciu predstavuje len okolo 5 % z energie potrebnej na výrobu primárneho hliníka. Hliník je takmer 100 %-ne recyklovateľný kov a je ho možné vracat' späť do výrobného procesu. Pri recyklácii hliníka sa produkuje len 5 % CO<sub>2</sub> z množstva emisií vznikajúcich pri elektrolýze. Celkové emisie skleníkových plynov sú pri recyklácii až 40 – krát nižšie, vzniká podstatne menej odpadov a emisií znečisťujúcich

látok, znížená devastácia krajiny pri ťažbe a podobne. Zároveň pri výrobnom procese vzniká značné množstvo nebezpečných odpadov (na 1 t hliníka okolo 50 kg nebezpečného odpadu). Emisie fluóru, ktoré pri výrobe z primárnych surovín vznikajú, spôsobujú dýchacie problémy a alergie. Porovnanie spotreby energie primárnej a sekundárnej výroby hliníka a množstva CO<sub>2</sub> ekvivalentné jednému kilogramu produktu sú uvedené v **tab. 3.4**.

Medzi environmentálne indikátory výroby hliníka patria najmä:

1. Celkové emisie PFC a priemerné emisie PFC na tonu vyrobeného hliníka,
2. Množstvá odoslaného hliníka na transport,
3. Celkové ročné množstvá starého a nového recyklovaného šrotu a celkové množstvo získaného druhotného kovu,
4. Spotreba čerstvej vody (m<sup>3</sup> na tonu vyrobeného hliníka),
5. Celkový podiel prevádzok, ktoré uplatňujú EMAS a/alebo ISO.14 001 pre životné prostredie ako aj celkový podiel prevádzok, ktoré uplatňujú zdravotný a bezpečnostný manažment,
6. Priemerná zabratá plocha pre ťažbu a podiel ročnej rekultivovanej ťažobnej plochy,
7. Celkové emisie SO<sub>2</sub>/BaP/TZL a priemerné množstvo emisií na tonu vyrobeného hliníka,
8. Celkové emisie fluoridov a priemerné emisie fluoridov na tonu vyrobeného hliníka,
9. Podiel využitia jednotlivých druhov energie, vrátane obnoviteľnej energie na výrobu hliníka,
10. Množstvo červeného kalu na tonu vyrobeného oxidu hlinitého, množstvo vybúraných katódových blokov na tonu vyrobeného hliníka; podiel množstva recyklovaného červeného kalu a vybúraných katódových blokov; množstvo uložených soľných trosiek zo sterov na tonu vyrobeného hliníka,
11. Celkové emisie skleníkových plynov (ekvivalenty CO<sub>2</sub>) a priemerné množstvo emisií na tonu vyrobeného oxidu hlinitého a hliníka.

**Tab. 3.4:** Spotreby energie primárnej a sekundárnej výroby hliníka a množstva vyprodukovaného CO<sub>2</sub>

Stupeň výroby	Teoretická spotreba energie [kWh/kg Al]	Spotreba energie na proces [kWh/kg Al]	Celková energia [kWh/kg Al]	Množstvo CO <sub>2</sub> (Ekvivalentné 1 kg produktu) [kg]
Ťažba	0.00	0.32	0.34	0.085
Výroba Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	7.27	7.90	1.81
Výroba anód	4.40	5.84	5.96	1.621
Elektrolýza	5.99	15.58	31.1	3.83
Primárne tavenie a odlievanie	0.33	1.2	1.24	8.41
Valcovanie za tepla	0.33	1.1	1.21	0.2
Valcovanie za studena	0.32	1.3		0.22
Lisovanie	0.44	1.3	1.5	0.28
Liatie do foriem	0.33	2.56	2.64	0.48
<b>Celkove primárny proces výroby</b>		52.85		16.94
Tavenie a odlievanie sekundárneho kovu		2.5 (2.8)		0.58
<b>Celkove sekundárny proces výroby</b>		2.8		0.58

## 4 Inovačné smery vo výrobe hliníka

Hoci sa zdá, že za posledné dve desaťročia hlinikársky priemysel zaznamenal útlm v skúmaní alternatívnych procesov výroby hliníka ako sú napríklad chloridová elektrolyza, na druhej strane je snaha stále pracovať na vývoji nových alternatívnych procesov výroby hliníka. Súčasne sa tiež rozbehol výskum v oblasti inovácií klasickej Hall – Héroultovej elektrolyzy, napr. použitím technológie špeciálnych katód (povlaky zmáčavým TiB<sub>2</sub>) a iných prelomových potenciálnych materiálov pre technológie inertných anód.

V **tab. 4.1** sú uvedené smery vo výskume a vývoji alternatívnych procesov a zlepšení existujúcich procesov výroby hliníka s míľnikmi.

**Tab. 4.1:** Trendy v skúmaní, testovaní a aplikácií alternatívnych procesov výroby hliníka

Technológia	Stav vo výskume	Potreby testovania	Míľniky aplikácie
Zmáčavé katódy s drenážou		Pripravené pre testovanie v praxi	Aplikačné skúšky do roku 2015 a uvedenie do praxe do roku 2020
Inertné anódy	Rozsiahle testovanie v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle	Pripravené pre testovanie v priemyselnom meradle	Aplikačné skúšky do roku 2015 – 2020 a uvedenie do praxe do roku 2030
Karbotermická redukcia	Rozsiahly prebiehajúci výskum	2020 – 2025	Aplikačné skúšky do 2030 – 2040 a uvedenie do praxe do roku 2050
Redukcia kaolínu	Prebiehajúce výskumné aktivity	2025 – 2030	Aplikačné skúšky 2035 – 2040

Okrem spomenutých aktivít sa intenzívne hľadajú aj spôsoby, ako znížiť spotrebu elektrickej energie na kilogram vyrobeného hliníka.

Hnacou silou vývoja nových technológií a procesov výroby hliníka je vždy jeden z troch základných faktorov:

- potreba zníženia spotreby elektrickej energie,
- potreba zníženia kapitálových nákladov reaktora na ročnú produkciu a
- environmentálne hľadisko (limity pre fluoridy, kontrola skleníkových plynov).

V súčasnosti stále najviac využívaný spôsob výroby kovového hliníka je Hall – Héroultova elektrolýza s fluoridovým elektrolytom a oxidom hliníťým. Problémové miesta pri tomto spôsobe sú najmä:

- spotrebujúce sa anódy,
- degradácia uhlíkovej katódy v dôsledku penetrácie sodíka,
- nedostatočne zrnáťavý povrch uhlíkovej katódy,
- veľká vzdialenosť medzi anódou a katódou (spôsobuje nízku prúdovú účinnosť),
- oxidácia anódy vzduchom a oxidácia bočných stien elektrolyzéra,
- dizajn elektrolýznej vane,
- nestabilita pri prevádzke vane,
- emisie fluóru a environmentálne požiadavky pri výrobe (využitie a uskladnenie uhlíkových odpadov).

Preto sa neustále hľadájú nové – alternatívne technológie výroby hliníka, ktoré by energetickým výdajom mohli konkurovať náročnému procesu elektrolýzy. Tieto technológie sa orientujú jednak na úpravu súčasného dizajnu elektrolyzéra (napr. vákuum, vodou chladený vrch elektrolyzéra a vyhrievanie bočných stien), alebo náhradou za multipolárnu elektrolýzu, výmenou pôvodných materiálov pokrokovými alebo vyvinutie inej technológie.

Medzi hlavné požiadavky na nové materiály v Hall – Héroultovom procese patria nespotrebovatel'né anódy so zámerom ochrany životného prostredia, vylúčením znečisťujúcich látok pre výrobu uhlíkových materiálov

(smola – vyparovanie nebezpečných zložiek, rýchlá výmena a spotreba anód), vyvinutie lepšie zmáčavej katódy.

#### **4.1 Alternatívne metódy výroby hliníka**

Ako jeden z alternatívnych procesov výroby kovového hliníka je karbotermická redukcia. Prvé pokusy zamerané na výrobu hliníka priamou karbotermickou redukciou oxidu hlinitého podľa reakcie (4.1):



sa uskutočnili už v minulom storočí pred zavedením Hall – Héroultovho procesu, pričom sa podarilo pripraviť niektoré zliatiny hliníka. V posledných rokoch sú najznámejšie výsledky firmy Péchiney vo Francúzsku a Alcan v Kanade, ktoré vyvinuli zariadenie na termickú prípravu hliníka v poloprevádzkovom meradle.

Karbotermická redukcia prebieha pri teplotách nad 2000 °C so značnými stratami tepla a prednostnej tvorby  $\text{Al}_4\text{C}_3$  a plynného produktu CO a pri prebytku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aj oxikarbidov. Priamu karbotermickú redukciu je možné realizovať vo vysokej peci, obdobne ako je to pri výrobe železa. Surovina na báze ílov a bauxitov sa redukuje koksom za vzniku zhruba 70 % hliníka a 30 % zliatiny s kremíkom. Hlavnou výhodou procesu je náhrada drahšej elektrickej energie tepelnou energiou. Iným spôsobom redukcie je redukcia v elektrickej oblúkovej peci, kde sa najprv vyrobí tavený oxid hlinitý a odstránia sa prímеси. Tavený oxid hlinitý sa potom v ďalšej peci redukuje na čistý hliník za prítomnosti čistého uhlíka. Spotreba energie v praxi 9.07 kWh/kg Al je priaznivá v porovnaní s hodnotou 14.43 kWh/kg Al pri Hall – Héroultovom procese. Súčasné snahy výskumu a vývoja sa orientujú na prehodnotenie karbotermickej technológie v snahe zužitkovať novú, modernú a výkonnú technológiu elektrických oblúkových pecí a prepracovať sa k zdokonaleným termodynamickým a modelovacím systémom a k pochopeniu dynamiky tohto procesu.

Chloridová elektrolýza patrí medzi ďalšie alternatívy, pričom princíp je známy už od roku 1854, kedy sa prvá elektrolytická príprava hliníka

uskutočnila elektrolýzou roztaveného  $\text{NaAlCl}_4$ . V roku 1973 spoločnosť Alcoa v USA spustila poloprevádzku pre výrobu hliníka elektrolýzou chloridov. Podstatou procesu je elektrolytický rozklad chloridu hlinitého v elektrolyte o zložení zhruba 50 hmot. %  $\text{NaCl}$ , 45 %  $\text{LiCl}$  a 5 %  $\text{AlCl}_3$  pri teplote  $700 \pm 30$  °C. Poloprevádzka dosiahla pri kapacite produkcie nad 18 t/deň prúdovú účinnosť 90 % pri spotrebe 9.26 kWh/kg Al, čo predstavuje o zhruba 40 % elektricky účinnejší proces v porovnaní s dnešnou Hall – Héroultovou elektrolýzou. Avšak tento prototyp závodu bol zrušený zrejme v dôsledku kombinácie viacerých faktorov, ako sú vysoké náklady na výrobu bezvodnej vsádzky chloridu hlinitého, zlyhanie pri dosahovaní plnej kapacity a potrebe odstrániť a deštruovať stopové množstvá vedľajších produktov – chlórovaných bifenylov, kapitálové výdaje na reaktor a podobne.

Veľmi zaujímavá tak z technického ako aj z ekonomického hľadiska je nízkotepelná chloridová elektrolýza, ktorá však nie je z hľadiska hutníckej prvovýroby hliníka perspektívna kvôli nízkej prúdovej hustote. Pri použití elektrolytu s obsahom 70 – 80 hmot. %  $\text{AlCl}_3$  a 20 – 30 hmot. % ekvimolárnej zmesi  $\text{NaCl}$  a  $\text{KCl}$  sa elektrolýza môže uskutočniť pri teplotách 160 – 200 °C.

Ďalšie metódy zahŕňajú redukcii suroviny na báze oxidu hlinitého s tvorbou subchloridu hlinitého pomocou koksu a chlóru a následnej redukcii subchloridu na hliník a chlorid hlinitý. Ďalšie spôsoby predstavujú vytesňovanie hliníka z chloridu hlinitého pomocou kovového mangánu a chloráciu ťlov s následnou elektrolýzou  $\text{AlCl}_3$ .

Bez ohľadu na metodológiu, všetky alternatívne procesy výroby majú isté spoločné prvky. Primárnym vstupom je oxid hlinitý (resp. iná vyhovujúca zlúčenina na báze hliníka), elektrická energia, uhlík a ďalšie recyklovateľné chemikálie a výstupom je hliník a rôzne množstvo oxidov uhlíka. Keďže všetky alternatívne procesy pracujú pri vysokých teplotách, budú existovať vždy nejaké straty tepla. V prípade, že sa použije znečistený oxid hlinitý, procesy budú obdobné, až na vedľajšie produkty ako sekundárny kov alebo zliatina. Niektoré procesy sa snažia transformovať oxid hlinitý na lepšie rozložiteľný medziprodukt ako napr.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$  alebo oxikarbid hliníka. Tieto postupy však zahŕňujú oddelené reaktory, a s tým spojené straty tepla, potrebu recyklácie materiálov a transferu. Problémy so



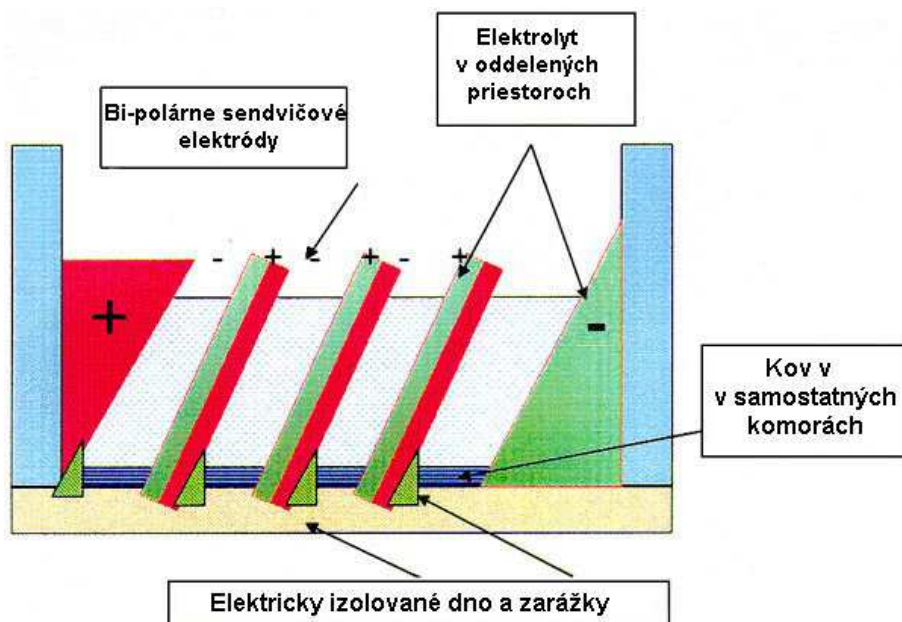
životnosťou reaktorov a konštrukčnými materiálmi sa však v žiadnom prípade nestrácajú použitím alternatívnych alebo nových procesov. Všetky procesy majú svoje materiálové obmedzenia ako napr. reaktívny hliník, trosky alebo soľné taveniny. Z týchto faktov vyplýva, že najlepší proces je taký, ktorý prebieha pri najnižších možných teplotách s najvyššou produktivitou na jednotku objemu a technológia zahŕňa najmenší počet operačných krokov.

## **4.2 Moderné trendy v technológii Hall – Héroultovej elektrolýzy**

### **4.2.1 Multipolárna elektrolýza hliníka**

Tento systém bol už úspešne demonštrovaný pre elektrolytickú redukciu chloridu hlinitého v roku 1976 firmou Alcoa a v súčasnosti je snaha aplikovať tento systém na Hall – Héroultovu elektrolýzu. Podľa sa uvádzajú dve variácie elektrochemických multipolárnych vaní. Prvá používa nezávislý pár elektród, ponorených v rovnakej vani a druhý systém používa vaňu s anodickým povrchom na jednej strane s multi – bipolárnymi elektródami v centrálnej časti a s katodickým povrchom na strane opačnej. Jeden povrch bipolárnej elektródovej platne teda pôsobí anodicky, zatiaľ čo opačný povrch pôsobí katodicky. Komplikácia pri takých systémoch spočíva v odstraňovaní tekutého kovu a zachytávaní plynných reakčných produktov.

Dizajn multipolárnych elektrolýzných vaní môže byť rôzny, napr. patentovaný dizajn s horizontálnymi elektródami s preferovaným prúdovým tokom a ľahkým uvoľňovaním plynov. Tento systém je výhodný z hľadiska vyššej produktivity na jednotkový objem jedného reaktora a zlepšenia kontroly tepelných strát. Na druhej strane takýto dizajn vyžaduje z hľadiska praktického inžinierstva stabilnú vzdialenosť medzi anódou a katódou, čo teda zároveň predpokladá použitie inertných anód. Iný dizajn predstavuje multi-bipolárna vaňa s vertikálnymi elektródami a oddelenými priehradkami na kov, **obr. 4.1**.

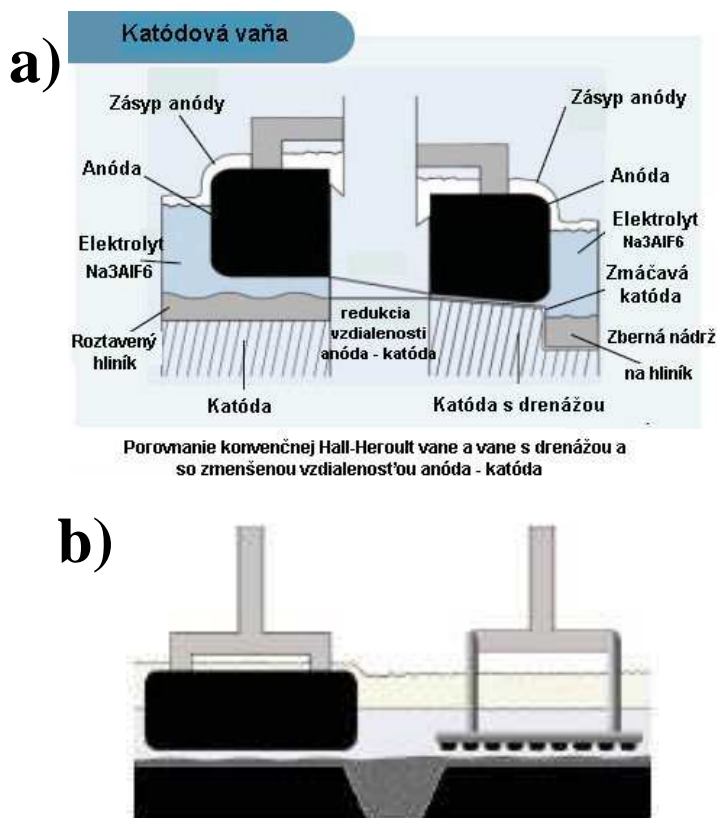


**Obr. 4.1:** Multi – bipolárna elektrolyzná vaňa

V súčasnosti sa práve vyvinul Hall – Héroultov multipolárny dizajn, zahrňujúci multi – inertné anódy a zmáčavé katódy s vertikálnym usporiadaním vo fluoridovom elektrolyte. V tomto koncepte je operačná teplota nižšia (750 °C), než u klasickej elektrolyzy. Táto technológia ponúka zníženie spotreby energie znížením vzdialenosti medzi katódou a anódou, elimináciou uhlíkových anód a s tým spojených emisií a podstatným zvýšením produktivity na jednu pec.

#### 4.2.2 *Technológia drenáže a zmáčavých povlakov katódy elektrolyzéra*

Roztavený hliník nezmáča uhlíkovú výmurovku Hall – Héroultovej vane. Modifikácia povrchu katódy za účelom lepšej zmáčavosti dovoľuje zmenšenie vrstvy roztaveného hliníka. Menšia vrstva hliníka je hydrodynamicky stabilnejšia, má menšiu výšku vlny, čo umožňuje zmenšenie vzdialenosti anódy a katódy a dosiahnutie úspory energie. Navrhlo sa niekoľko konceptov s povlakmi a drenážou (sklon) katódy, ktorý zabezpečí odtok hliníka do samostatnej priehradky, vid' **obr. 4.2**.



**Obr. 4.2:** Koncept katódy pre elektrolýzu hliníka: a) s aplikovanou drenážou; b) inertné anódy

Ako použiteľný materiál pre výrobu katód pre elektrolýtickú výrobu hliníka sa navrhoval už v rokoch 1950 TiB<sub>2</sub>. Povlak na báze TiB<sub>2</sub> má žiaruvzdorný charakter, zmáča roztavený hliník a teda potenciálne znižuje napäťové straty. Okrem toho znižuje katódové ohmické straty a tvorí bariéru pre penetráciu sodíka do uhlíkovej výmurovky, čo je výhodné z hľadiska vyššej životnosti výmurovky, a teda menších operačných nákladov na opätovné vmurovanie vane a zníženie množstva odpadových produktov – vybúraných katódových blokov na jednu tonu vyrobeného hliníka. Najnovšie výskumy ukazujú, že tieto povlaky znižujú tvorbu kalu (nerozpusteného oxidu hlinitého) na dne vane a zlepšujú chod elektrolýzera. Niektoré konfigurácie boli už odskúšané v komerčných elektrolýzéroch a už čoskoro

sa dostanú na trh. Podobne pôsobia aj prídavky na báze oxidu bóru, ktoré zabraňujú tvorbe nebezpečných látok - kyanidov.

Okrem drahého TiB<sub>2</sub> sa vyvíjajú aj alternatívne kompozitné povlaky – viazané koloidným oxidom hlinitým (Tinor<sup>TM</sup> a Thicnor<sup>TM</sup>), vyvinutá firmou Moltech, plazmou striekané TiB<sub>2</sub> povlaky, vyvinuté firmou SGL Carbon a uhlíkom viazané TiB<sub>2</sub> kompozity, vyvinuté firmou Comalco. Novo vyvinuté americké keramické materiály uvádzajú vysokú elektrickú vodivosť, odolnosť voči tepelným šokom a sú ľahko opracovateľné.

### **4.2.3 Inertné anódy**

Snaha výskumu v oblasti elektrolýzy hliníka smeruje k zlepšeniu produktivity Hall – Héroultovho elektrolyzéra prostredníctvom hľadania vhodných materiálov pre inertné anódy (**obr. 4.2b**), pri ktorých by sa pri elektrolýze z fluoridového elektrolytu s rozpusteným oxidom hlinitým uvoľňoval kyslík a tým by sa mohli významne znížiť emisie oxidu uhličitého. Kombináciou inertnej anódy, zmáčavej katódy, vhodnej vzdialenosti elektród a bezgarnisážových bočných stien elektrolyzéra by sa dosiahli významné zmeny v dizajne a prevádzke elektrolyzéra a zhruba o 25 – 30 % nižšia spotreba energie. Okrem toho sa dosiahne zlepšenie vo využití energie a zdrojov ako aj zlepšenie environmentálnych dosahov.

Porovnaním tradičného dizajnu elektrolýznej vane so zlepšeným je zrejmé, že zlepšený dizajn sa prejaví najmä v znížení:

- množstva prachu;
- množstva fluoridov;
- množstva nečistôt v kove;
- množstva kyanidov;
- tvorby kalu;
- penetrácii sodíka a elektrolytu do výmurovky;
- množstva pevného uhlíkového odpadu – VKB;
- množstva plynov SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub>.

Komerčné možnosti použitia tohto moderného dizajnu by malo demonštrovať Alcoa Technical Centrum. V prípade, že výskumné projekty a komerčné skúšky budú úspešné, očakáva sa uvedenie tohto dizajnu do praxe už v blízkej dobe.

Medzi typy inertných anód patria nasledovné anódy:

- a) **Keramické oxidické anódy:** na báze  $\text{SnO}_2$ , ferity, spinely, perovskity, spekané anódy na báze matrice z  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Výhodou je odolnosť voči anodickému kyslíku pri atmosférickom tlaku, pri teplote  $960\text{ }^\circ\text{C}$ , vysoká teplotu tavenia a elektrochemická stabilita v širokom rozmedzí. Medzi nedostatky patrí nízka elektrická vodivosť, pomerne rýchle rozpúšťanie vo fluoridovej tavenine, mechanické opotrebenie penetráciou elektrolytom, nižšia odolnosť voči tepelným šokom a nízke termomechanické vlastnosti.
- b) **Cermety:** kompozitné materiály kov – keramika (Cu zliatina v keramickej matrici NiFe (alebo 70 %  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{NiO}$  a 30 % kovového Ni). Okrem toho sa skúšali ďalšie varianty Cr – Ni – Cu – O, Ni – Fe – Sn – O, Sn – Sb – Cu – O a iné. Výhodou cermetov je chemická stabilita, elektrická vodivosť a nevýhodou nízka odolnosť voči tepelným šokom, rozpúšťanie v elektrolyte a problematický štart elektrolýzy.
- c) **Kovové anódy:** hliníkový bronz (Cu s obsahom 7 – 15 hmot. % Al), Pt anódy, Cu anódy, tvrdokovy, ako boridy, nitridy, karbidy prechodných kovov. K výhodám sa radí dobrá elektrická vodivosť, termomechanické vlastnosti, ľahká výroba, nenáročný servis, chemická a elektrochemická stabilita (tzv. dynamická inertná anóda) a hlavným nedostatkom je korózia.
- d) **Povlaky:** oxifluorid céru (tzv. CEROX). Nevýhodami sú najmä nedostatočná priľnavosť k substrátu, znečistenie cérom, pórovitosť.

Problematickým momentom pri vývoji inertných anód sú technické komplikácie, vyplývajúce z korózie a následného znečistenie kovu, strát elektrickej vodivosti oxidického povrchu, ktorý pasivuje a spôsobuje zvýšenie napätia. Problémom je tiež adhézia oxidického povlaku na povrchu ku kovovému podkladu pri používanej prevádzkovej veľkosti elektród. Zdá

sa, že dizajn bude nevyhnutné upraviť takým spôsobom, aby bolo možné periodicky čistiť povrch, obdobne ako je to v priemysle alkalických chloridových procesov.

V **tab. 4.2** je zhrnutie charakteristík alternatívnych metód výroby hliníka a inovatívnych smerov v elektrolýze hliníka.

**Tab. 4.2:** Charakteristika alternatívnych metód výroby hliníka a inovatívnych smerov v elektrolýze hliníka

<b>Výrobný proces</b>	<b>Charakteristika</b>
<b>Drenáž a povlaky katódy v elektrolýznej vani</b>	Naklonená katóda povlakovaná pre hliník zmáčavým TiB <sub>2</sub> , eliminácia vrstvy kovu, oddeľujúcej vrstvy anódy a katódy o cca 25 mm, čo umožní zníženie napätia (E°~1.2 V, spotreba energie = 6.34 kWh/kg
<b>Inertné anódy (uvoľňovanie kyslíka)</b>	Eliminácia spotrebujúcich sa anód a nahradenie materiálom anód, ktorý uvoľňuje kyslík, vyšší potenciál ~ 2.2 V a vyššie napätie, nižšia anodická polarizácia, spotreba energie = 9.26 kWh/kg, nadstavba elektrolýzera sa zjednoduší a znížia sa kapitálové výdavky. V prípade vyvinutia drenážneho materiálu katódy je možná ďalšia optimalizácia
<b>Chloridový proces</b>	Material na báze hliníka sa transformuje na bezvodý AlCl <sub>3</sub> dostatočnej kvality a elektrochemicky rozkladá v multi – elektródovej elektrolýze pri cca 700°C (E°~1.8V, spotreba energie = 6.34 kWh/kg). Uvoľňovaný chlór sa recykluje.
<b>Sulfidový proces</b>	Materiál na báze hliníka sa prevedie na bezvodý Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> dostatočnej kvality. Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> sa elektrochemicky rozkladá na recyklovateľný S <sub>2</sub> a hliník (E° ~ 1.0 V) v multi – pólovom elektrolýzéri, spotreba energie = 5.24 kWh/kg.
<b>Karbotermická redukcia</b>	Materiál na báze hliníka sa prevedie medziprodukt Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub> (alebo oxikarbid) chemicky pri teplote viac ako 1700 °C. Karbid reaguje s ďalším oxidom za tvorby CO a hliníka (alebo zliatiny) pri teplote viac ako 2000 °C. Ďalšia rafinácia hliníka pre získanie použiteľnej kvality hliníka. Spotreba energie = 9.24 kWh/kg

## **Environmentálne aspekty výroby ťahkých kovov I**

### *Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

---

V snahe znížiť náklady na výrobu hliníka sa výskum orientuje tiež na alternatívne technológie výroby hliníka. Výskumné aktivity však budú smerovať aj naďalej k známym procesom a k ich zlepšeniu a samozrejme k hľadaniu nových koncepcií progresívnych, doposiaľ nedefinovaných spôsobov. Úlohou bude ďalej pracovať na vývoji procesu karbotermickej redukcie na komerčnej báze, vyvinúť elektrolyzér s elektrolytom na báze sulfidu sodného alebo vynájsť elektrolytickú výrobu tuhého hliníka a pod. Všetky tieto trendy sú súčasne aj trendmi s environmentálnym cítením.

## 5 Výskyt a možnosti spracovania odpadov z výroby hliníka

Obecne možno rozlíšiť odpady z výroby oxidu hlinitého, elektrolýzy hliníka, tavenia, rafinácie a odlievania hliníka a jeho zliatin, tvárnenia a zlievarenstva a finalizácie poloproduktov a produktov hliníka a jeho zliatin. K tomu pristupujú významné množstvá odpadov z pomocných a prípravných operácií pri tejto výrobe, napr. z výroby uhlíkových hmôt. Na **obr. 5.1** je uvedená bloková schéma výroby hliníka s hlavnými operačnými krokmi a vyznačenými odpadmi a vedľajšími produktmi vznikajúcimi v procese tejto výroby.

### 5.1 Odpady z výroby oxidu hlinitého

Pri výrobe oxidu hlinitého Bayerovou metódou z bauxitu vznikajú plynné, kvapalné aj tuhé odpady, **tab. 5.1** Medzi nebezpečné odpady z tejto výroby patrí najmä červený (resp. hnedý) kal.

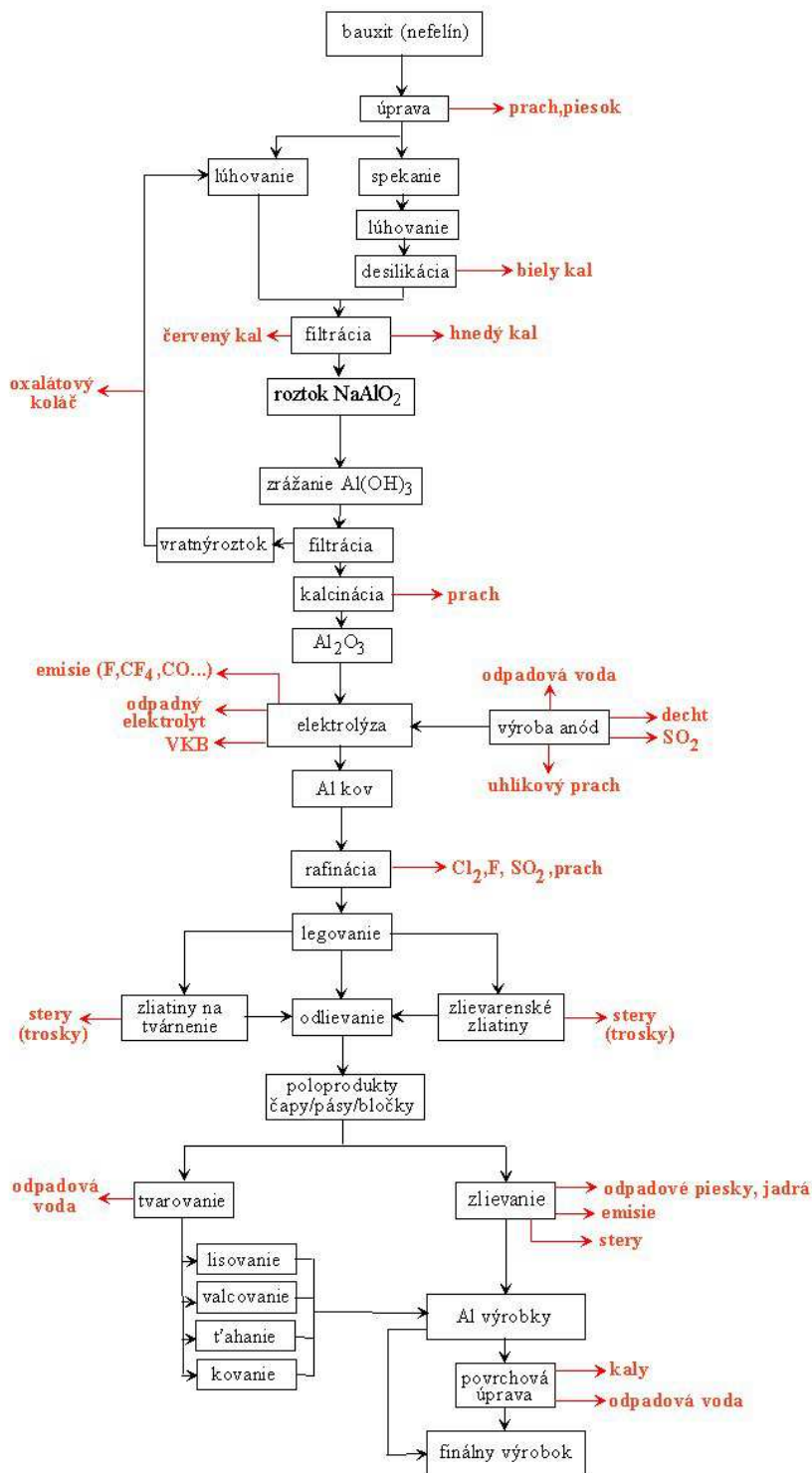
**Tab. 5.1:** Druhy odpadov z výroby oxidu hlinitého podľa Katalógu odpadov

Druh odpadu	Názov skupiny odpadu	číslo skupiny	Katégória odpadu
<b>Výroba oxidu hlinitého</b>			
biely kal	odpady inak nešpecifikované	010399	–
červený kal	červený kal z výroby hliníka iný ako odpady uvedené v 010307	010309	N
prachový a práškový odpad	prachový a práškový odpad iný ako odpady uvedené v 010307	010308	O

Medzi plynné znečisťujúce látky patria emisie a jemné prachové úlety z operácií drvenia, sušenia a kalcinácie surovín a produktov, medzi kvapalné odpady premývacie a spotrebované roztoky a medzi tuhé odpady červený kal, piesok, biely kal, oxaláty.



**Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I**  
*Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*



**Obr. 5.1:** Schéma výroby hliníka s vyznačenými odpadmi

Pri operáciách sušenia, drvenia bauxitu, kalcinácie hydratovaného oxidu hlinitého a manipulácie so surovinami do ovzdušia unikajú tuhé znečisťujúce látky, úlety. Na zachytávanie suchých prašných častíc sa používajú rôzne zariadenia (centrifugálne kolektory, multicyklóny, elektrostatické odlučovače, mokré odlučovače a podobne). Nakoľko pri kalcinácii hydroxidu hlinitého vzniká pomerne veľké množstvo úletov z pece, ktoré sú navyše ekonomicky hodnotné, venuje sa ich sofistikovanému zachytávaniu veľká pozornosť.

Priemerné hodnoty emisií prašných častíc do ovzdušia v rafinériách predstavujú okolo 0.5 kg/tonu  $Al_2O_3$ .

Bayerova metóda vyžaduje tiež značné množstvá priemyselnej vody pre premývanie, filtráciu oxidu hlinitého a červeného kalu. Premývanie červeného kalu vyžaduje 8 m<sup>3</sup> vody na tonu vyrobeného oxidu hlinitého, zatiaľ čo premývanie a filtrácia jednej tony hydroxidu hlinitého vyžaduje 1 m<sup>3</sup> vody. Premývacie vody a spotrebované roztoky sa v procese výroby oxidu hlinitého upravujú podľa potreby, čistia a recyklujú. V recyklovaných roztokoch sa však postupne hromadia aj v hydroxide sodnom rozpustné nečistoty, čo vedie následne k znečisteniu produktu – oxidu hlinitého. Medzi rozpustné nečistoty patria okrem iného aj zlúčeniny vanádu a gália. Tieto je možné z roztokov odstrániť kryštalizáciou a následne elektrolýzou vyrobiť vanád a gálium. Závod SNP v Žiari nad Hronom napríklad patril v roku 1985 k významným producentom gália vo svete s výrobou 3.5 tony za rok.

Medzi vedľajšie tuhé produkty pri spracovaní bauxitu na oxid hlinitý patrí oxalát sodný. Odstraňovaním oxalátu sodného ( $Na_2C_2O_4$ ) a iných solí z Bayerovho roztoku sa získa oxalátovo soľný koláč. Nakoľko oxalát sodný môže kryštalizovať v precipitačnom kroku hydroxidu hlinitého a spôsobovať problémy, jeho obsah je veľmi prísne sledovaný a odstraňuje sa osobitne pomocou kontrolovanej precipitácie alebo hlbokým odparovaním spotrebovaného roztoku. Tento odpad sa skládkuje, respektíve kalcinuje s bauxitom na vytvorenie hlinitanu sodného, ohrieva a kaustifikuje na hydroxid sodný alebo transformuje pomocou bio – oxidácie na karbonát sodný. Každá z uvedených metód okrem skládkovania umožňuje znovu získanie hliníka alebo sodíka.

Piesok alebo jemné zvyšky oddelené z hlinitanovej suspenzie v Bayerovom procese sa skládkujú spolu s červeným kalom alebo na osobitných skládkach v závislosti od stratégie závodu.

Medzi hlavné tuhé odpady pri výrobe oxidu hlinitého Bayerovou metódou (spekacou metódou) patrí je červený kal (hnedý kal). Červený kal je jemnozrnný tuhý zvyšok z lúhovania bauxitu, bohatý na železo. Má konzistenciu „zubnej pasty“ s merným povrchom  $12 - 24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a problematcky sa filtruje. Z materiálovej bilancie vyplýva, že na jednu tonu vyrobeného oxidu hlinitého je potrebné zhruba 2.4 tony bauxitu a pritom vznikne priemerne 1 tona červeného kalu alebo podľa čistoty vstupnej suroviny od 0.3 do 2.5 ton. Na svete sa vyprodukuje ročne viac ako 66 mil. ton za rok.

Červený kal pozostáva čiastočne z minerálov, ktoré sa nerozpúšťajú počas lúhovania pri Bayerovej metóde (hematit, anatas, rutil, kremeň) a čiastočne z desilikačného produktu (DSP). DSP obsahuje  $\text{SiO}_2$  a značné množstvo oxidu hlinitého a kaustickej sódy ( $\text{Na}_2\text{O}_k$ ).

Z chemického hľadiska červený kal obsahuje: železo (20 až 50 %), hliník (20 až 30 %), kremík (10 až 20 %), vápnik (10 až 30 %), sodík (10 až 20 %). Červený kal obsahuje tiež stopové množstvá prvkov ako bárium, bór, kadmium, chróm, kobalt, gálium, vanád, skandium, olovo a rádionuklidy. V **tab. 5.2** sa nachádza príklad chemického zloženia červeného kalu.

**Tab. 5.2:** Príklad chemického zloženia červeného kalu

<b>Zložka</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O<sub>k</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>Obsah [%]</b>	14.14	11.53	48.50	5.42	3.96	7.50	0.297
<b>Zložka</b>	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>ZnO</b>	<b>MgO</b>	<b>MnO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Strata žiarom</b>	
<b>Obsah [%]</b>	0.116	0.027	0.049	0.17	0.058	7.25	

Mineralogické zloženie a koncentrácie prvkov červeného kalu závisia od zloženia rudy a operačných podmienok v autokláve. Môže obsahovať napríklad kryštalický hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), boehmit ( $\gamma - \text{AlOOH}$ ), kremeň ( $\text{SiO}_2$ ), sodalit ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ), sádru ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), kalcit ( $\text{CaCO}_3$ ), wewelit ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), gibbsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , bayerit, diaspor, anatas,  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{16}$  a

ďalšie. Ukázalo sa, že prídavkom CaO do procesu lúhovania, nerozpustný zvyšok – červený kal bude obsahovať vo väčšej miere hematit namiesto goethitu.

Červený kal sa odstraňuje zo sedimentačných nádrží filtráciou hlinitanového roztoku tlakovou filtráciou. Premývanie však nezaisťuje kompletnú regeneráciu hlinitanového roztoku, čo spôsobuje alkalitu červeného kalu.

Červený kal sa odváža na vypodložené kalové pole a kalová voda obsahujúca kaustickú sódu a hlinitan sodný recirkuluje do závodu. Zvyšková kaustická sóda a soli spôsobujú alkalitu tejto vody. Za účelom obmedzenia znečistenia prostredia červeným kalom, vyvinuli sa a stále vyvíjajú odvodňovacie metódy ako je drenáž, dekantácia a špeciálne techniky ako suché uskladnenie a podobne.

Ako príklad skládkovania červeného kalu a jeho negatívnych dôsledkov na životné prostredie v jeho okolí môže slúžiť pretrhnutie hrádze s červeným kalom v Maďarskej Ajke (október 2010), vid' **obr. 5.2**, čo malo katastrofálne následky pre okolité obyvateľstvo, **obr. 5.3**.





**Obr. 5.2:** Pretrhnutá hrádza na odkalisku červeného kalu v Maďarskej Ajke







**Obr. 5.3:** Následky katastrofy v Ajke

Podobným spôsobom mohlo dôjsť ku katastrofe aj v prípade haldy ČK v Žiari nad Hronom (**obr. 5.4**), bývalého závodu ZSNP. Vzniknuté odkalisko má rozlohu 44 ha, dosahuje výšku 42 – 45 m nad okolitým terénom, množstvo uloženého kalu predstavuje cca. 10 mil. ton a objem voľných a viazaných alkalických vôd bol cca. 1.2 mil. m<sup>3</sup>. Voda obsiahnutá v telese bola z bazénov na temene odkaliska kolektormi a zbernými rigolmi odvedená do akumuláčnych nádrží, odkiaľ bola prečerpávaná späť do horných bazénov. Odkalisko bolo založené postupne v rokoch 1957 – 1967 a o jeho zriadení nie je k dispozícii technická dokumentácia.



**Obr. 5.4:** Pohľad na odkalisko haldy červeného kalu v ZSNP žiar nad Hronom, minulosť. V popredí vidno prečerpávanie odpadovej vody, žlté sfarbenie reprezentuje prítomnosť chrómu

Počas aktívnej prevádzky na výrobu oxidu hlinitého nebol problém z využitím alkalických roztokov z haldy, nakoľko roztoky sa po úprave mohli recyklovať späť do procesu, avšak po odstavení prevádzky 1998 sa voda s pH okolo 12 – 14 a s obsahom  $\text{Cr}^{6+}$  iónu začala hromadiť zrážkovou činnosťou (cca 100 000 m<sup>3</sup>/rok) a hrozilo preliatie do povrchových vôd a presiaknutie do spodných vôd. Postupne sa odskúšalo niekoľko metód na zabránenie škodlivého vplyvu haldy kalu na okolité životné prostredie, a to napr. zatrávením a zalesnením časti haldy, **obr. 5.5** Prvé zámery na rekultiváciu však počítali iba s biologickou rekultiváciou. Výskumné práce na biologickej rekultivácii začali v roku 1993. V tomto období sa urobili skleníkové skúšky za účelom stanovenia vhodného pomeru kalu a substrátov, ako aj preskúmanie odolnosti a vhodnosti sortimentu tráv, drevín a iného biologického materiálu pre dané podmienky. Podľa výsledkov skúšok (72 kombinácií) boli vybraté 4 varianty pre poľné skúšky, ktoré sa realizovali

na odkalisku v priebehu rokov 1993 – 1994. Získané poznatky a skúsenosti z týchto skúšok sa uplatnili pri realizácii prevádzkového pokusu biologickej rekultivácie odkaliska, ktorý začal na jeseň roku 1994 na ploche 1.6 ha.



**Obr. 5.5:** Pôvodné pokusy so zatrávnením a zalesnením žiarskej haldy

Z pôvodného monitoringu podzemných vôd v okolí odkaliska vyplynulo, že sa vybuďovalo bez náležitej izolácie dna. Túto skutočnosť potvrdili aj výsledky geologického a hydrogeologického prieskumu z rokov 1985 – 1987.

Zo skúmaných technických riešení sa ako najefektívnejšia alternatíva pre zabránenie šírenia znečistenia do okolia odkaliska ukázala izolácia odkaliska pomocou nepriepustnej clony po obvode celého odkaliska zapustenej až do nepriepustného podložia. Celkový obvod odkaliska predstavuje dĺžku 3000 m a hrúbka vybudovanej bentonitovej podzemnej tesniacej steny je 60 cm. Nepriepustné podložie sa podľa konfigurácie terénu nachádza v hĺbke 7 – 15 m pod úrovňou terénu. Koeficient priepustnosti



vybudovanej clony je  $10^{-8}$  m.s<sup>-1</sup>. Budovanie podzemnej tesniacej steny sa začalo v roku 1992 a stavba bola skolaudovaná na začiatku roku 1997. Výsledky následne vykonávaného a pravidelne vyhodnocovaného monitoringu poukazujú na významnú efektívnosť a účinnosť zabudovanej clony.

Takéto uzavretie odkaliska v nasledujúcich rokoch spôsobilo nadmerné zvýšenie množstva vôd obsiahnutých v telese odkaliska v dôsledku zrážkovej vody. Tieto vody boli prechodom cez teleso odkaliska kontaminované alkáliami až do tej miery, že ich pH dosahuje hodnotu až 13.5. Ročne ich do telesa odkaliska pribúdalo zrážkovou činnosťou ako 80 000 m<sup>3</sup> a hydrogeologický prieskum preukázal, že v januári 2005 bolo v telese odkaliska uzavretých 1.2 mil. m<sup>3</sup> alkalických vôd, ktoré bolo z hľadiska zabránenia ich vyliatia mimo telesa odkaliska nevyhnutné nepretržite prečerpávať z akumuláčnych nádrží na päte odkaliska do bazénov na temene odkaliska, čo si vyžadovalo veľké množstvo potrebnej elektrickej energie a s tým spojených finančných nákladov.

Po obrovských problémoch s veľkým objemom alkalickéj vody z nekrytého odkaliska sa pristúpilo v posledných rokoch k radikálnejšiemu riešeniu situácie ako biologická rekultivácia. Problematika čistenia alkalických vôd sa nakoniec vyriešila kombináciou 3 metód. V rokoch 2001 – 2004 sa postupne vybuvovala trojstupňová technológia na komplexné spracovanie alkalických vôd, ktorá sa realizuje v prevádzke SAV (Spracovanie alkalických vôd) závodu ZSNP, a.s.

V prvom stupni sú alkalické vody upravené fyzikálno – chemickým spôsobom, to znamená, že sú neutralizované kyselinou sírovou za pomoci prídavných činidiel a katalyzátorov. Pri procese neutralizácie zároveň prebieha redukcia toxického 6 – mocného chrómu na intoxický 3 – mocný chróm a súčasne sa z vody odstraňujú prítomné ťažké kovy a hliník. Tieto z procesu vypadávajú vo forme kalu, ktorý sa následne zneškodňuje na skládke odpadu. V druhom stupni sú takto upravené vody vedené do technologickej linky elektrodialýzy, ktorá na princípe elektrofyzikálnych procesov zabezpečuje rozdelenie vstupného toku na diluát s nízkym obsahom solí, ktorý je možné vypúšťať do kanalizácie a koncentrát s vysokým obsahom síranu sodného. Tento je následne na kryštalizačnej odparke spracovávaný na

konečný produkt, ktorým je bezvodý síran sodný. Celá technologická linka má projektovanú kapacitu 120 000 m<sup>3</sup> za rok. V roku 2005 sa zrealizovala investícia do rozšírenia kapacity spracovania alkalických vôd technológiou odparovania.

Vybudovala sa odparka, ktorá pracuje na princípe mechanickej rekompresie brídových pár spätne používaných na ohrev zahusťovaného média. Toto zariadenie je z hľadiska porovnania množstva spracovaných alkalických vôd a investičných a prevádzkových nákladov najefektívnejším dostupným zariadením. Odparka s projektovanou kapacitou 140 tis. m<sup>3</sup> spracovaných alkalických vôd ročne bola do prevádzky uvedená vo februári 2006. Jej produktom je kondenzát s kvalitou destilovanej vody a roztok síranu, resp. hlinitanu sodného, ktorý sa následne ďalej spracováva na konečný produkt bezvodý síran sodný, resp. sa ďalej využíva. Kryštalický síran sodný sa následne môže využívať pri výrobe papiera alebo detergentov.

Rekultivácia pozostávala z terénnych úprav podkladovej vrstvy vrchlíka, pokládky separačnej geotextílie a izolačnej HDPE fólie hrúbky 1.5 mm s priťažním. Svahy odkaliska sú prekryvané bentonitovou rohožou, drenážnym prvkom, ktorý odvádza zrážkovú vodu. Vrchnú rekultivačnú vrstvu tvoria geobunky so štrkovou výplňou frakcie 0 – 32 s prímiesou cca 10 % podielu humóznej zeminy. Predpolie odkaliska sa zaizolovalo až za podzemnú tesniacu stenu HDPE fóliou hrúbky 1.5 mm, na túto bola položená ochranná a drenážna vrstva a následne aplikovaná rekultivačná vrstva zeminy. Všetky materiály použité na rekultiváciu odkaliska majú dodávateľom deklarovанú životnosť minimálne 50 rokov.

Projekt sanácie a rekultivácie bol dokončený a stavba bola skolaudovaná v októbri 2012 s celkovými nákladmi približne 66 miliónov eur. Na **obr. 5.6** až **5.8** je znázornený postup sanácie žiarskej haldy.

**Obr. 5.9** znázorňuje schému princípu elektrodialýzy.



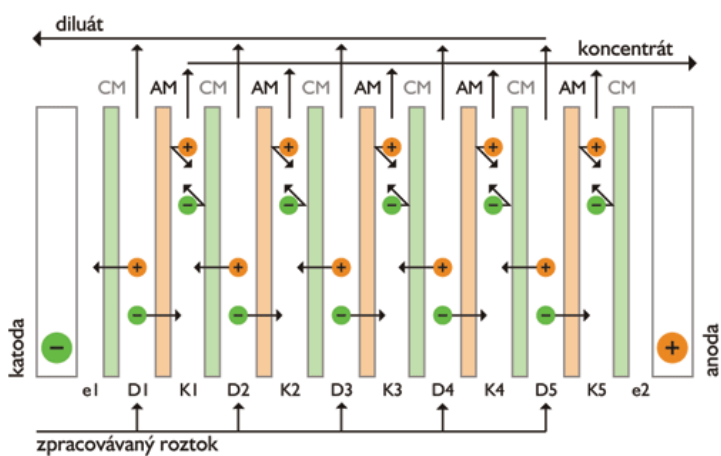
**Obr. 5.6:** Vzhľad Akumulačnej nádrže a haldy v priebehu sanácie



**Obr. 5.7:** Pokrývanie temena haldy nepriepustnou fóliou. Na povrchu drenážne rúry pripravené na montáž



Obr. 5.8: Detail sanačného postupu



Obr. 5.9: Schéma princípu elektrodialýzy



Sanácia a rekultivácia haldy červeného kalu síce môže byť istým dočasným riešením, ale nerieši situáciu s odpadom komplexne. Vo svete existujú a stále sa vyvíjajú procesy na využitie a spracovanie červeného kalu. Nakoľko sa však zastavila výroba oxidu hlinitého v Žiari nad Hronom a množstvo červeného kalu nepribúda, zrejme žiadne spracovanie nebude ekonomické, čo komplikuje situáciu v Žiarskej kotline.

Keďže výroba hliníka má vo svete stále rastúcu tendenciu a následne sa vygeneruje veľké množstvo červeného kalu, je účelné hľadať nové spôsoby jeho spracovania, ktoré by boli schopné využiť potenciál tejto druhotnej suroviny s ekonomickým a environmentálnym efektom.

Existujú štúdie a pokusy o využitie červeného kalu ako suroviny na výrobu cementu, tehliel (**obr. 5.10**), prekuzora pre výrobu betónu a iných stavebných produktov. Skúmalo sa aj jeho použitie ako flokulantu pri čistení odpadových vôd a tiež ako plnivo do gumy. Testoval sa vplyv prídavku červeného kalu na kvalitu portlandského cementu. Zistilo sa, že tento prídavok 3.5 % červeného kalu nespôsobil zmenu mineralogického zloženia cementu a zároveň výsledky fyzikálno – mechanické vlastnosti ako sú meliteľnosť, tvrdnutie, pevnosť v tlaku a rozťažnosť neovplyvnili negatívne kvalitu portlandského cementu.



**Obr. 5.10:** Tehly z obsahom červeného kalu

Upravený červený kal sa tiež použil ako sorbent na spracovanie kontaminovaných vôd a pôd. Na upravenom červenom kale (premytie morskou vodou a zníženie alkalinity) bola odskúšaná schopnosť zachytávania kovov Cd, Co, As, Zn, Cu, Ni pri nízkych hodnotách pH. Schopnosť odstránenia všetkých kovov okrem As z roztoku pomocou červeného bola vysoká pri jeho nízkej koncentrácii  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . Avšak pri vyššej koncentrácii kalu  $10 \text{ g.l}^{-1}$  sa zvýšila aj jeho schopnosť odstrániť As z roztoku. Obecne však odstraňovanie kovov z roztoku nebolo jednoduché a bolo by potrebné sledovať mechanizmus odstraňovania kovov pomocou kalu podrobnejšie.

Ďalšie práce sa venovali možnosťou sorpcie arzénu na červenom kale. Skúmal sa vplyv termickej a kyslej aktivácie na adsorpčnú schopnosť červeného kalu pre  $\text{As}^{3+}$  a  $\text{As}^{5+}$ . Výsledky ukázali, že adsorpčnú kapacitu červeného kalu je možné dosiahnuť aktiváciou kyselinou chlorovodíkovou a arzén sa z roztoku odstráni pri hustote aktivovaného kalu  $20 - 100 \text{ g.l}^{-1}$ . Proces sorpcie je závislý od pH, pričom vhodné rozpätie pH pre odstránenie  $\text{As}^{3+}$  je  $5.8 - 7.5$  a  $\text{As}^{5+}$   $1.8 - 3.5$ .

Niekoľko procesov sa tiež vyvíjalo na využitie železa z červeného kalu a zjavne existuje potenciál využitia červeného kalu ako suroviny pre priemysel železa a ocele, hoci limitujúcim faktorom pri takomto spôsobe je obsah alkálií. Laboratórne testy dokonca poukázali na možnosť výroby železa aluminotermickým spôsobom. Pri redukcii zmesi červeného kalu s uhlíkom o zrnitosti  $10 \text{ mikrometrov}$  a práškového hliníka pri  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sa získal produkt s obsahom  $87 \%$  Fe,  $7 \%$  C a  $5 \%$  Si a obsah hliníka bol menej ako  $1 \%$ .

Existujú však aj ďalšie látky, ktorých regenerácia z červeného kalu je reálna a zahrňuje získanie oxidu hlinitého, oxidu titaničitého a vzácnych kovov gália, vanádu a skandia resp. prvkov vzácnych zemín. Procesy pre získavanie kovov iných ako železa sú však bohužiaľ v súčasnosti stále ekonomicky neschodné, hoci nie nereálne. Dôkazom sú aktivity spoločnosti Orbite's technology, ktorá poukazuje na schodnosť procesu premeny ČK na suchý inertný materiál so znížením objemu odpadu na  $10 \%$  z pôvodnej hodnoty. Okrem toho sa získajú produkty komerčnej hodnoty ako sú oxid hlinitý, čistý hematit a oxid horečnatý spolu s prvkami vzácnych zemín, ktoré majú vysokú pridanú hodnotu.

Spracovanie tuhých odpadov zo spekacieho spôsobu výroby oxidu hlinitého, menovite procesu na spracovanie nefelínov, neprodukuje okrem základných materiálov ako cement, sóda, potaš a oxid hlinitý žiadne odpadové vedľajšie produkty. V závode Pikalevo sa spracováva nefelín s vápencom spekaním, pričom spečenec sa následne lúhuje za účelom extrakcie oxidov hliníka, sodíka a draslíka do roztoku. Následne sa z roztoku získava hydroxid hlinitý, kalcinovaná sóda a potaš. Po lúhovaní zostáva pevný zvyšok, známy ako belitový kal, ktorý sa využije pre výrobu Portlandského cementu. V závode Pikalevo na výrobu 1 tony oxidu hlinitého sa spotrebuje zhruba 4 tony nefelínu spolu so 7.5 tonami vápenca. Okrem toho sa tiež vyrobí 0.8 tony sódy, 0.3 tony potaše a 10 ton portlandského cementu.

Z prehľadu je zrejmé, že najpálčivejším problémom pri výrobe oxidu hlinitého Bayerovým spôsobom je alkalický tuhý odpad – červený kal. Aj napriek tomu, že existuje množstvo výskumných prác, štúdií a návrhov na spracovanie alebo úpravu a aplikáciu červeného kalu, doposiaľ sa nepodarilo nájsť dostatočne ekonomicky a technicky efektívnu metódu na jeho spracovanie. Stále však existuje enormná snaha riešiť problém, nakoľko tento odpad vážne ohrozuje životné prostredie jednak množstvom a jednak obsahom alkalických látok a prípadným obsahom ťažkých kovov. Tento odpad pôsobí ako „časovaná bomba“ najmä v prípadoch nekrytého spôsobu skládkovania a nezabezpečeného podložia a postupnému vylúhovaniu škodlivých zložiek v dôsledku zrážkovej činnosti. Na druhej strane, tento odpad by mohol byť významnou druhotnou surovinou pre získavanie hodnotných zložiek – Ga, V, Sc, Ti, Al, Fe a ďalších, pri úprave pôdy alebo by sa mohol využiť pri výrobe železa, portlandského cementu, pigmentov, sorbentov a podobne.

## **5.2 Odpady z elektrolýzy hliníka**

Odpady z elektrolýzy hliníka sú zhrnuté podľa Katalógu odpadov v **tab. 5.3**. Ako je zrejmé z **tab. 5.3** odpady z elektrolýzy sú často kategorizované ako nebezpečné. Okrem tuhých odpadov patria medzi významné znečisťujúce látky z elektrolýzy najmä emisie skleníkových plynov.

### 5.2.1 Emisie a kvapalné odpady a ich čistenie

Elektrolýzou hliníka z fluoridových tavenín vzniká podstatné množstvo plyných emisií na báze fluóru, uhlíka a ďalších prvkov prítomných v používaných materiáloch. Pri elektrolýze vznikajú zanedbateľné množstvá kvapalných odpadov, najmä v prípade suchého čistenia spalín. Najväznejším problémom pri elektrolýze hliníka sú vybúrané katódové bloky, ktoré patria medzi nebezpečné odpady.

**Tab. 5.3:** Odpady z elektrolýzy hliníka a výroby anód podľa Katalógu odpadov

Druh odpadu	Názov skupiny odpadu	číslo skupiny	Kategória odpadu
<b>Elektrolýza hliníka / Výroba anód</b>			
decht a odpady s obsahom dechtu	odpady obsahujúce decht z výroby anód	10 03 17	N
uhlíkové odpady	odpady obsahujúce uhlík z výroby anód iné ako uvedené v 10 03 17	10 03 18	O
prach	iné tuhé znečisťujúce látky a prach (vrátane prachu z guľových mlynov) iné ako uvedené v 10 03 21	10 03 22	O
tuhé odpady z filtrov	tuhé odpady z čistenia plynu obsahujúce nebezpečné látky	10 03 23	N
tuhé odpady z filtrov	tuhé odpady z čistenia plynu iné ako uvedené v 10 03 23	10 03 24	O
vybúrané katódové bloky uhlíkové	výmurovky a žiaruvzdorné materiály na báze uhlíka z metalurgických procesov obsahujúce nebezpečné látky	16 11 01	N
žiaruvzdorné a izolačné výmurovky	iné výmurovky a žiaruvzdorné materiály z metalurgických procesov obsahujúce nebezpečné látky	16 11 03	N



Výpary sú v moderných halách odstraňované odsávaním pomocou zariadení, ktoré sú umiestnené nad elektrolyzérmi. Zloženie plynných emisií z elektrolyzérnych hál závisí od typu elektrolyzérovo. Rôzne je tiež množstvo potrebného vzduchu na odstránenie týchto emisií a energie pre odsávací systém. Množstvo plynov v hale je v rozmedzí  $0.7 - 2.2 \times 10^6 \text{ Nm}^3/\text{tonu Al}$ , zatiaľ čo koncentrovaný plyn, zhromažďovaný rôznymi typmi odsávacích zariadení, je v rozmedzí  $16.000 - 280.000 \text{ Nm}^3/\text{t Al}$ . Emisie sa skladajú z plynov, pár, tekutých kvapiek a prachu. Pary kondenzujú takmer úplne ako tekuté aerosóly a tuhnú na submikrónové častice pri ochladení. V emisiách sa nachádzajú rôzne zložky:

- **Častice:** uhlík (C), oxid hlinitý ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kryolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), chiolit ( $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ), fluorid hlinitý ( $\text{AlF}_3$ ), fluorid vápenatý ( $\text{CaF}_2$ ) a uhl'ovodíky (PAU – polyaromatické uhl'ovodíky)
- **Plyny:** fluorovodík (HF), fluorid uhličitý ( $\text{CF}_4$ ), hexafluorid diuhlíka ( $\text{C}_2\text{F}_6$ ), fluorid kremičitý ( $\text{SiF}_4$ ), oxid uhličitý ( $\text{SO}_2$ ), sulfán ( $\text{H}_2\text{S}$ ), sulfid uhličitý ( $\text{CS}_2$ ), karbonylsulfid (COS), oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ), oxid uhoľnatý (CO), voda ( $\text{H}_2\text{O}$ ), uhl'ovodíky.

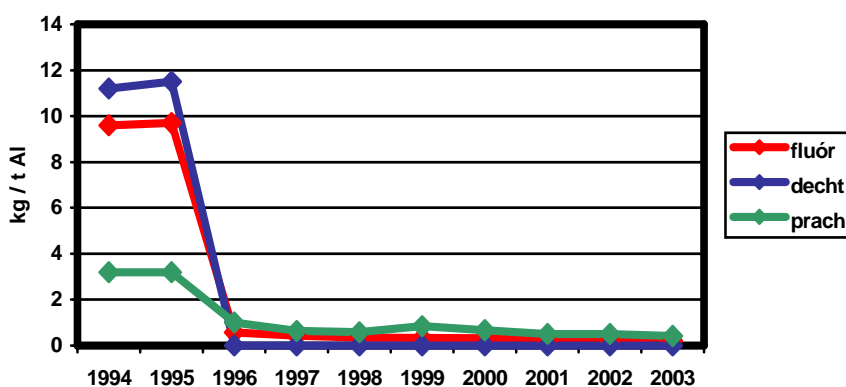
Zloženie emisií závisí od typu elektrolyzéra, operačného režimu, výmeny anód, pridávania oxidu hlinitého a odberu kovu.

Najväčším problémom emisií je fluór, ktorý je toxický pre rastliny, a tým aj pre ľudí a zvieratá. Okrem toho, fluoridové emisie sú značne korozívne pre materiály v oblasti závodu. V modernej elektrolytickej výrobe predstavuje množstvo fluóru približne  $8 \text{ mg F}/\text{m}^3$  plynu. Štandardy na životné prostredie v okolí závodov na výrobu hliníku nie sú rovnaké v jednotlivých štátoch a menia sa niekedy aj pre rôzne závody v rovnakej krajine. Niektoré štáty napríklad limitujú len množstvo plynných fluoridov, v iných sa limitujú celkové fluoridové emisie. Trendy vedú k druhému prípadu, hoci škodlivé sú hlavne plynné fluoridy. Priemerné limity emisií celkových fluoridov sa pohybujú okolo  $0.7 - 1 \text{ kg F}$  na tonu hliníka a prach by nemal prekročiť  $5 \text{ kg}/\text{t Al}$ . Sivalco, a.s. v Žiari nad Hronom patrí v tomto ohľade k progresívnym závodom, ktorých emisie fluóru neprekračujú v súčasnej dobe  $0.2 \text{ kg}/\text{t Al}$  a prach  $1 \text{ kg}/\text{t Al}$ , čo je výsledkom účinného zachytávania

emisí a zavedení efektívneho suchého spôsobu čistenia emisí, ktorý bude popísaný ďalej.

Na jednu tonu vyrobeného hliníka vzniká okolo 1740 kg emisií  $\text{CO}_2$  a do 125 kg emisií CO. Počas anódového efektu dochádza na anóde k tvorbe fluoro – uhlíkových zlúčenín (PFC). Výskumníci sa zhodli, že počas normálneho chodu elektrolýzy nedochádza k tvorbe PFC. Typické emisie  $\text{CF}_4$  predstavujú zhruba 2.5 kg/t Al, ale novšie merania ukazujú na hodnotu 0.06 kg/tAl  $\text{CF}_4$  pri elektrolýze s vopred vypálenými anódami. Plynný  $\text{C}_2\text{F}_6$  sa tvorí v množstvo 5 – 15 % z množstva  $\text{CF}_4$ .

Fluorovodík sa tvorí hydrolýzou elektrolytu a hydrolýzou v prítomnosti vodnej pary v elektrolýzéri. Zároveň sa tvorí počas vsádzania oxidu hlinitého do kúpeľa, odsávania roztaveného hliníka, výmeny anód a pri korekcii anódového efektu. Elektrolýzy emitujú priemerne zhruba 1.3 – 1.7 kg celkových fluoridov na tonu hliníka. Suché odlučovače zachytia v súčasnosti viac ako 99 % fluoridov, čo zároveň znižuje spotrebu fluoridu hlinitého. Spoločnosť Sivalco, a.s. patrí k spoločnostiam, ktoré majú v súčasnosti zvládnutý proces čistenie spalín z elektrolýzy na vysokej úrovni (**obr. 5.11**) najmä vďaka modernizácii elektrolýzy od roku 1996.



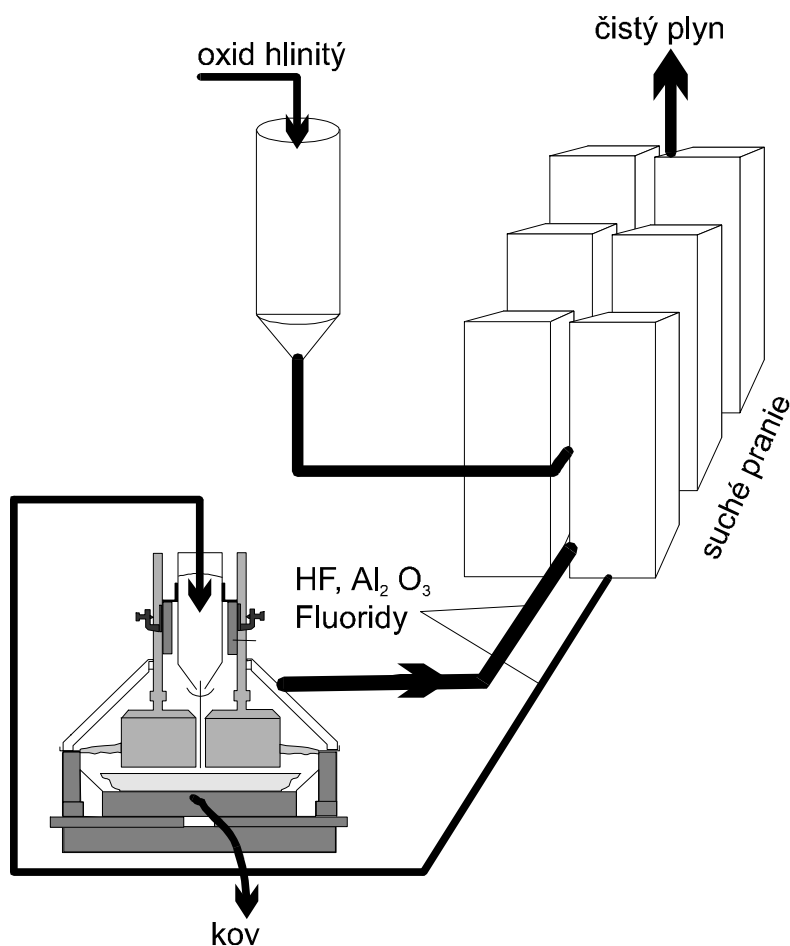
Obr. 5.11: Vývoj emisií v Sivalco, a.s.

Medzi ďalšie nebezpečné zlúčeniny vznikajúce v primárnej výrobe hliníka patria tiež benzén, kyanid, kovové zlúčeniny, fenoly, toluén a xylén.

Použitie vopred vypálených anód eliminuje v zásade emisie uhlíkovdých, nakoľko tie sa spália pri samotnej výrobe týchto anód.

Pri elektrolýze dochádza ešte k tvorbe prachových častíc z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a uhlíkových anód,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , chiolitu a oxidu železa.

Emisie z elektrolýznych pecí sa odstraňujú zbernými systémami s následným suchým odlučovaním, kde sa fluoridy adsorbujú na oxide hlinitom, ktorý sa recykluje naspäť do elektrolýzy. Tento tzv. sekundárny oxid hlinitý slúži vlastne ako vstupná surovina pre elektrolýzu, zatiaľ čo čistý primárny oxid hlinitý sa použije na sorpciu pri suchom odlučovaní plyných spodín elektrolýzy, **obr. 5.12**.



**Obr. 5.12:** Čistenie plynov z elektrolýzy hliníka suchým spôsobom

V niektorých závodoch sa využívajú aj mokré alebo elektrostatické odlučovače. Hoci sú elektrolýzne pece s vopred vypálenými anódami zakryté a odsávané, nedajú sa dokonale uzavrieť, nakoľko je potrebné vsádzkovať oxid hlinitý a prídavky, vymieňať anódy, korigovať anódový efekt a odstraňovať roztavený hliník. V **tab. 5.4** sa nachádzajú emisné hodnoty pre elektrolýzu s vopred vypálenými anódami pre rôzne spôsoby zachytávania emisií.

**Tab. 5.4:** Emisné hodnoty pri elektrolýze s vopred vypálenými anódami

Zdroj	TZL	Plynné fluoridy	Tuhé fluoridy
	[kg/tonu roztaveného kovu]		
Nezachytávané	47.0	12.0	10.0
Fugitívne	2.5	0.6	0.5
Emisie do kolektorov	44.5	11.4	9.5
Multicyklóny	9.8	11.4	2.1
Suché odlučovače (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.9	0.1	0.2
Suché elektrostatické odlučovače + mokré odlučovače	2.25	0.7	1.7
Mokré odlučovače	8.9	0.7	1.9
Fluidné odlučovače	8.9	0.25	1.9
Povlakované tkaninové suché filtre	0.9	1.7	0.2
Protiprúdne odlučovače	13.15	3.35	2.8
Suché odlučovače + sekundárny filter	0.35	0.2	0.15

Pre zachytávanie TZL sú najúčinnnejšie suché odlučovače (fluidné alebo injektážne) spolu s filtrami. Mokré systémy odlučovania nečistôt však dokážu vyrobiť čistejší hliník, nakoľko sa týmto spôsobom nevracajú do pece nečistoty.

Sekundárne emisie sú také, ktoré sa nezachytili v primárnom kroku zachytávania spalín. Tieto emisie je možné kontrolovať operačnými zásahmi a zachytávať prípadne stropnými mokkými odlučovačmi.

Mokrý spôsob je účinný pre odstránenie plynných emisií ako HF a SO<sub>2</sub> a tiež pre zachytávanie pevných častíc. Plyny HF aj SO<sub>2</sub> sa rozpúšťajú vo vode, obvykle sa však pridáva hydroxid vápenatý, ktorý neutralizuje plynnú zložku za tvorby CaF<sub>2</sub> a CaSO<sub>4</sub>. V súčasnej dobe sa často namiesto vápenatej zložky používa sodný roztok.

Celková spotreba priemyselnej vody pri výrobe kovového hliníka je malá, okolo 5 kg/tonu Al. Mokré odlučovače produkujú odpadovú vodu s obsahom 0.05 kg fluoridov a 0.1 kg tuhých častíc na tonu hliníka. Spracovanie odpadovej vody sa realizuje zväčša za účelom získania kryolitu pomocou vápna.

Medzi odpady vznikajúce pri elektrolýze hliníka patrí aj prach (jemný oxid hlinitý), ktorý vzniká počas jeho transportu do zásobníkov v elektrolýzéri a pri samotnom dávkovaní a tiež zvyšky z čistenia použitých uhlíkových anód z elektrolýzy.

Na **obr. 5.13** je znázornený anódový zvyšok po vybratí z elektrolýzéra, ktorý sa následne podrobuje mechanickej úprave a časť sa recykluje späť do výroby zelených anód.



**Obr. 5.13:** Anódový zvyšok z elektrolýzy

Tuhý odpad – kal je vygenerovaný z mokrých a elektrostatických odlučovačov, spojených s linkou na čistenie odpadovej vody. Na jeden kg hliníka sa vyprodukuje okolo 60 – 77 kg tuhého odpadu. Suché odlučovače neprodukurujú tuhý odpad, nakoľko tzv. *sekundárny oxid hlinitý* z čistenia plynov z elektrolyzéroov s adsorbovaným fluórom a ďalšími nečistotami sa použije ako vstupná surovina pre elektrolyzu.

### **5.2.2 Vybúrané katódové bloky**

Medzi závažné nebezpečné tuhé odpady, vznikajúce pri elektrolyze hliníka, patria použité uhlíkové výmurovky, nazývané tiež vybúrané katódové bloky (VKB) alebo v angličtine „Spent Pot Lining“ (SPL), **obr. 5.14 a 5.15.**



**Obr. 5.14:** Odpad vybúraných katódových blokov



**Obr. 5.15:** Pohľad na búranie elektrolýznej vane

Životnosť výmuroviek sa pohybuje zhruba od 5 do 10 rokov v závislosti od technológie elektrolýzy, použitých materiálov výmurovky a stratégie závodu. Použité výmurovky obsahujú uhlík s vysokým obsahom lúhovateľných fluoridov, kyanidové komplexy, voľné kyanidy, polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) a ďalšie organické látky. **Tab. 5.5** poukazuje na typické zloženie VKB z elektrolýzy hliníka.

**Tab. 5.5:** Typické zloženie VKB

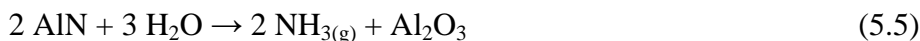
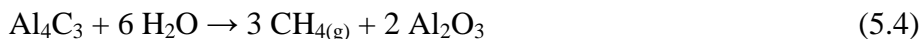
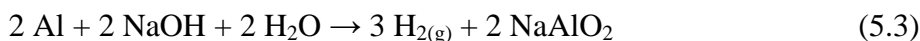
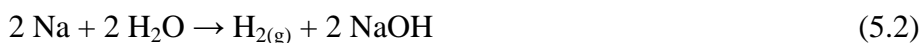
	<b>Zložka</b>										
	<b>C</b>	<b>Na</b>	<b>Al</b>	<b>F</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Si</b>	<b>Fe</b>	<b>Li</b>	<b>S</b>	<b>CN<sup>-</sup></b>
<b>Rozsah zloženia [hmot. %]</b>	9.6	7.0	4.7	6.0	1.1	0.3	0.0	0.3	0.3	0.1	0.02
	až	až	až	až	až	až	až	až	až	až	až
	51.0	20.0	22.1	18.9	2.9	0.9	12.3	2.1	1.1	0.3	0.44

Odpad z VKB obsahuje priemerne 30 % uhlíka, 30 % žiaruvzdorných materiálov, 40 % fluoridových solí a cca 0.2 % kyanidových solí. Presné zloženie týchto materiálov je v skutočnosti rozdielne nielen pre jednotlivé výroby, ale tiež pre každú pec, v závislosti od tvaru výmurovky, voľby materiálov, “veku” elektrolyzéra, zloženia elektrolytu a pod.

Kyanidy, ako NaCN alebo komplexné kyanidy a fluoridy predstavujú hlavný problém pre životné prostredie. Všetky kyanidy a väčšina fluoridov sú rozpustné vo vode a ich vylúhovaním z odpadových materiálov dochádza ku kontaminácii tečúcej alebo spodnej vody.

Kyanidy nie sú prítomné v spodnej časti výmurovky, ale hlavne v bočných častiach, t.j. v chladnejších častiach pece. Najväčšia koncentrácia fluoridov je pod spodnou časťou uhlíkových blokov, kde je vhodná teplota pre precipitáciu a tvorbu stĺpovitých kryštálov.

Väčšina odpadových materiálov z výmurovky pecí sa skládkuje, kde môže reagovať s vodou a vzduchom za vzniku toxických zlúčenín. Vzhľadom na zloženie týchto materiálov, prebiehajú s vodou nasledovné reakcie (5.1) až (5.5):



Vzhľadom na to, že vlhké materiály sú alkalické (pH = 11) nedochádza k tvorbe plynného HCN. No aj napriek tomu si tvorba amoniaku a potenciálna explozívnosť vznikajúcich plynov vyžaduje uskladňovanie týchto odpadových materiálov v dobre vetraných halách.



Množstvo VKB sa pohybuje okolo 50 kg/t primárneho hliníka. Podľa aktuálnej produkcie primárneho hliníka (cca 44 mil. ton za rok 2011) sa každoročne na svete vyprodukuje zhruba 2.2 mil. ton VKB. Približne 80 % tohto odpadu sa skládkuje a zvyšok sa recykluje alebo zhodnocuje/zneškodňuje spaľovaním.

Odpadový materiál z elektrolyzéroov na výrobu hliníku môže znamenať seriózný problém pre životné prostredie hliníkárskych závodov. Na druhej strane je tiež zdrojom využiteľných fluoridov a energie.

### **Možnosti spracovania a recyklácie VKB**

Vedecká verejnosť sa venuje tomuto problému už dlho, ale zvlášť vysoký záujem sa prejavil po roku 1988, kedy U.S.A EPA („Environmental Protection Agency“) prehlásila tento odpad – VKB (SPL), pod označením K 088, za nebezpečný.

Mnoho spracovateľov sa orientuje prevažne na detoxikáciu VKB (deštrukcia kyanidov, odstránenie fluóru, resp. jeho viazanie do formy nerozpustných zlúčenín) a získanie stabilizovaného odpadu, ktorý nie je nebezpečný a jeho následné deponovanie. V prípade iba samotnej inertizácie VKB je však nevýhoda v zväčšení množstva odpadu.

Náročnejší prístup je čiastočné resp. komplexné spracovanie odpadu s cieľom získať jednotlivé využiteľné zložky odpadu, ktoré bude možné predat' alebo opätovne použiť v procese výroby hliníka alebo v iných priemyselných odvetviach.

Problematickým miestom pri spracovaní a aplikácii VKB je tiež účelné označovanie a triedenie jednotlivých odlišných frakcií VKB v konkrétnych závodoch (bočné SiC bloky a dnové uhlíkové bloky elektrolyzéra) a samozrejme variabilita chemického a mineralogického zloženia VKB. Technický problém použitia tohto odpadu v inom odvetví spočíva tiež v environmentálnych predpisoch, platných pre uskladňovanie nebezpečného odpadu, čo komplikuje ďalšie spracovanie.

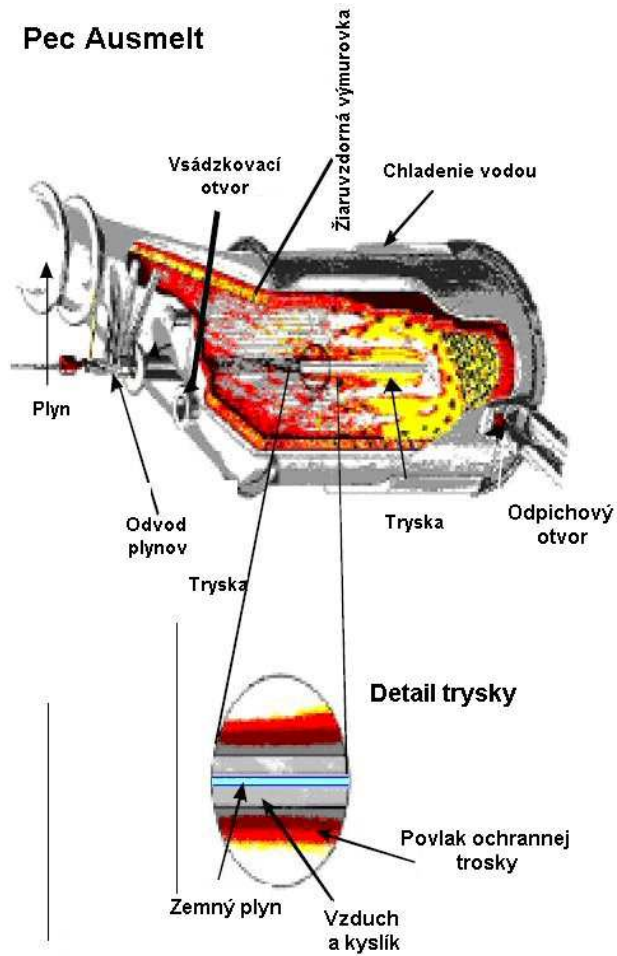
Vyvíjané metódy na získavanie zložiek z VKB a nie len inertizáciu by mohli mať nižšie náklady, avšak presné ekonomické analýzy nie sú zatiaľ

k dispozícii. Ekonomika spracovania je značne ovplyvnená dopravnými nákladmi, preto je účelné prevádzkovať zariadenia na spracovanie VKB v blízkosti závodov produkujúcich VKB.

Mnoho procesov na spracovanie VKB bolo odskúšaných laboratórne alebo tiež poloprevádzkovo a len niekoľko technológií našlo uplatnenie v praxi.

Jedným z termických procesov, o ktoré má priemysel záujem je proces inertizácie firmy Reynolds Metal, **obr. 5.16**. Spoločnosť vyvinula komerčný proces na spracovanie VKB, ktorým sa získa inertný vedľajší produkt – neškodlivá surovina s potenciálom ďalšieho použitia. Základom procesu je vytvorenie zmesi VKB s upravenou zrnitosťou, vápenca a hnedého piesku, ktorý sa navšádzkuje do rotačnej pece a tepelne spracuje. V procese dôjde k deštrukcii kyanidov oxidáciou pri vyšších teplotách a rozpustné fluoridy reagujú s vápencom sa vzniku nerozpustného a stabilného  $\text{CaF}_2$ . Hnedý piesok sa mieša s VKB v takom množstve, aby sa zabránilo aglomerácii počas zotrvania zmesi v peci. Výsledný produkt nie je považovaný za nebezpečný, nakoľko obsahuje veľmi nízke obsahy kyanidov a rozpustných fluoridov. Náklady na spracovanie v takomto zariadení sa pohybujú okolo 200 – 500 USD na tonu VKB vrátane uskladnenia zvyšku a v závislosti od množstva VKB a iných faktorov.

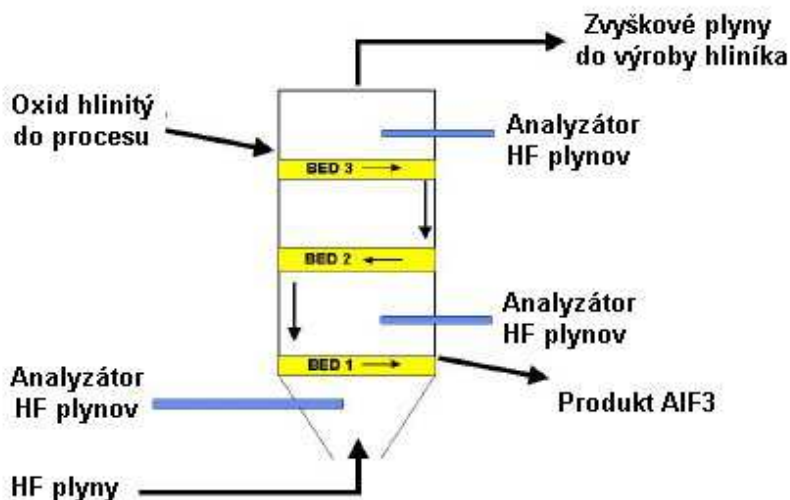
Ďalší termický proces napr. Alcoa Ausmelt proces ponúka spálenie uhlíka z VKB, zachytenie fluoridov s následnou výrobou  $\text{AlF}_3$  a vytvorenie trosky, ktorá sa môže využiť pri výstavbe ciest. Jedna tona VKB vytvorí 1.5 tony trosky s nízkym obsahom fluoridov.



**Obr. 5.16:** Proces Alcoa Ausmelt na spracovanie VKB

Na podobnom princípe bol vyvinutý termický proces spoločnosťou Portland Aluminium, kde dochádza k zneškodneniu kyanidov a získava sa  $\text{AlF}_3$ , **obr. 5.17**, a syntetický piesok (troska).

### Reaktor na prípravu $\text{AlF}_3$



**Obr. 5.17:** Reaktor na výrobu  $\text{AlF}_3$  z VKB, Alcoa Portland Aluminium

Pri inom pyrometalurgickom procese „Terra – Vit“ sa VKB použilo pre výrobu priemyselného skla a keramických produktov.

Zaujímavou aplikáciou VKB je výroba minerálnej vlny v kuplových peciach. Výhodou takéhoto použitia VKB je využitie uhlíka ako paliva, zvýšenie tekutosti vsádzky pri tavení a ochrana pred tvorbou kremičitých nárastov v peci prítomnosťou fluoridových iónov. Zároveň sa týmto spôsobom spracuje celý odpad bezo zvyšku.

Obdobne sa potenciál VKB využil pri výrobe sklenených vlákien VORTEC`s Cyclone Melting System. Odpad sa mieša so surovinou, nataví a rozvlákňuje na kotúči. Navyše sa získava tiež  $\text{AlF}_3$  zo zachytávania odplynov.

Vitrifikačný proces Elkem využíva uhlík z VKB na redukciu železnej rudy, pričom ďalším produktom spracovania je  $\text{AlF}_3$  a skelná troska. Náklady na spracovanie jednej tony SPL sú 200 USD a spotreba energie sa pohybuje v priemyselnom meradle okolo 3000 kWh/t.

Spoločnosť Midrex Direct Reduction Corporation and Kobe Steel, Ltd., vyvinuli proces na priamu redukciu Fe z odpadov na báze oxidov Fe. Uhlíkový odpad, v tomto prípade VKB, by mohol pôsobiť ako redukčadlo (resp. zmes odpad a koks). Brikety sa tavia v špeciálnej rotačno – nistejovej peci a získa sa vysoko kvalitné Fe (85 – 92 %) s obsahom uhlíka od 2 – 7 %. Brikety sú vhodné aj do vysokej pece na výrobu Fe.

Za istých podmienok by sa mohli mleté VKB použiť ako redukčný prostriedok pri výrobe ďalších kovov priamou redukciovou ako napr. Pb, Sn, Zn a iné.

Vo svete existuje tendencia použiť uhlíkovú časť VKB ako alternatívny druh paliva v cementárňach, resp. iných peciach na tuhé palivo. Cementárske pece sú výhodné z hľadiska spaľovania odpadu s nebezpečnými zložkami, nakoľko tieto sa pri vysokých teplotách do 2000 °C bez zvýšenia emisií rozložia a zároveň neznečistia produkt, dokonca isté zložky môžu pôsobiť priaznivo pri výrobe cementu. Pri takomto využití odpadu je však nutné mať na zreteli vhodnú granulometriu alternatívneho paliva a tiež vhodné miesto vsádzkovania do spekacej pece a účinnosť spálenia prítomných a možných vznikajúcich škodlivých reagentov a tiež zobrať do úvahy povolené environmentálne predpisy v danej zemi.

Existujú aj ďalšie možnosti spracovania a aplikácie VKB, ako napr. v tepelných elektrárňach, v rôznych priemyselných peciach na tuhé palivá, ďalej ako nahličovacie prostriedok alebo tavidlo v kupolových peciach na výrobu sivej liatiny, náhrada kazivca pri výrobe ocele a pod. Okrem toho sa VKB pokusne použil pri výrobe vopred vypálených anód, kde sa preukázalo, že prídavok v množstve do 10 hmotnostných percent v zmesi neovplyvňuje negatívne fyzikálne vlastnosti anód a preto sa odporúča.

Zo zloženia VKB vyplýva, že za istých podmienok by sa mohli použiť tiež pri výrobe ferozliatin, uhlíkových vlákien, aktívneho uhlíka alebo aditíva v chemickom priemysle (mazivá, tesniace prvky, uhlíkové nátery, farbivá) a tiež pri výrobe kompozitných žiaruvzdorných materiálov na báze uhlíka. Avšak týmto možnostiam sa zatiaľ nevenuje veľká pozornosť, pravdepodobne kvôli vysokým nákladom, pretože takéto využitie VKB predpokladá istú chemickú úpravu odpadu.

Iné cesty ako získavanie fluoridov ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ) a/alebo uhlíka z VKB hydrometalurgicky sa javia technicky a ekonomické schodné, prinášajú však so sebou problém zvyšku čierneho kalu (uhlíkový zvyšok s nečistotami). Odkúšali sa rôzne hydrometalurgické postupy, ako elektrolytická rafinácia v HCl, lúhovanie v zásaditých roztokoch NaOH, použitím vápna s následnou precipitáciou  $\text{CaF}_2$ ; degradácia kyanidov a odstraňovanie fluoridov a polycyklických aromatických uhl'ovodíkov pomocou zmesného média  $\text{CaCl}_2/\text{HCl}$  pri zvýšených teplotách a tlakoch, lúhovanie v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HNO}_3$ ) so zachytávaním odplynov s cieľom získania  $\text{AlF}_3$  a tuhého uhlíkoveho materiálu s obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ . Iný spôsob spočíva v komplexnom spracovaní VKB na uhlíkový materiál a elektrolyt flotáciou.

Novšími metódami sú nízkoteplotné lúhovanie, spracovanie plynom pri stredných teplotách a vysokoteplotné procesy. Niektoré procesy fungujú v poloprevádzkovom a niektoré v priemyselnom meradle, pričom je záujem na účinnú detoxikáciu a inertizáciu VKB za účelom uskladnenia na voľných skládkach.

Hoci teda existuje množstvo metód na zneškodnenie (napr. vitrifikácia), spracovanie a využitie zložiek odpadu na získanie využiteľných materiálov z VKB mechanickým, pyrometalurgickým, hydrometalurgickým a kombinovaným spôsobom alebo metód priamej aplikácie s využitím energetického potenciálu VKB, mnohé z nich nie sú zatiaľ ekonomicky výhodné.

### **5.3 Odpady z výroby anód pre elektrolýzu hliníka**

Pri výrobe anód vznikajú odpady, hlavne odpady z čistenia anódových zvyškov, uhlíkový prach z odlučovačov, emisie organických látok, fluoridov a  $\text{SO}_2$ , dechty a smolné výpary, adsorpčné materiály zo zachytávania škodlivín, kontaminované žiaruvzdorné materiály z vypaľovacích pecí, priemyselná znečistená voda z chladenia anód a podobne. Zoznam tuhých odpadov z výroby anód je uvedený v **tab. 5.3**.

Na výrobu jednej tony primárneho hliníka sa spotrebuje približne 0.45 tony anód.

Najviac emisií pri výrobe anód pochádza z vypaľovania anód. Emisie z vypaľovacích pecí zahŕňajú:

- organické látky s vysokým bodom varu z krakovania, destilácie a oxidácie pojivovej smoly;
- oxid siričitý zo síry v uhlíkovej zmesi (primárne z petrolkoku);
- fluoridy z recyklovaných anódových zvyškov;
- iné tuhé prachové častice;
- produkty spaľovania paliva.

Počas kalcinácie koksu aj počas vypaľovania anód sa z koksového lôžka uvoľňujú emisie síry spolu s prchavými látkami. Koncentrácia SO<sub>2</sub> emisií z vypaľovacej pece sa pohybuje od 5 do 47 ppm.

Emisie jemných častíc koksu, prachu a organických látok sa ďalej vyskytujú pri operáciách miešania, transportu a tvarovania anód.

Nebezpečnými znečisťujúcimi látkami pre ovzdušie sú HF a polycyklické organické látky (POL) z vypaľovacích pecí. Emisie HF pochádzajú z recyklácie anódových zvyškov pri nedostatočnom odstránení fluoridov počas čistenia zvyškov anód. Množstvo emitovaného HF závisí od pridaného množstva recyklovaných zvyškov do čerstvej zmesi, kvality očistenia anódového zvyšku a účinnosti použitej čistiacej jednotky. V dôsledku zvyškovej vlhkosti pri zvýšených teplotách sa väčšina fluoridov uvoľňuje vo forme HF. Množstvo emitovaných prachových častíc je veľmi závislé od typu pece, použitého paliva a ďalších faktorov.

POL pochádzajú z koksu, dechtu a smoly, ktorá sa používa ako pojivo pri výrobe tzv. zelených anód. POL sa uvoľňujú aj pri výrobe Söderbergovej zmesi, hoci Söderbergova elektrolýza sa využíva vo svete už v minimálnej miere. Vypaľovacie pece na výrobu anód vygenerujú približne 0.15 až 0.45 kg POL/tonu anód pred samotným zachytením na suchých odlučovačoch. POL sa počas prípravy anódovej zmesi zachytávajú na filtroch, suchých odlučovačoch koksu a mokrych odlučovačoch. Najefektívnejšie sa ukazujú

suché odlučovače koksu, ktoré zachytia 99.8 % POL. Zachytené jemné prachové podiely sa môžu použiť opäť pri výrobe zmesi.

Emisie plyných aj tuhých fluoridov sa zachytávajú bežne suchými odlučovačmi pomocou oxidu hlinitého. Oxid hlinitý pôsobí ako adsorbent HF plynov a aktívny povrch pre kondenzáciu dechtu (POL). Niektoré závody používajú elektrostatické odlučovače na zachytávanie HF a tuhých častíc. Organické výpary z vypaľovacích pecí sa vháňajú do systému horúcich spalín a degradujú pôsobením vysokej teploty do 1300 °C. Stupeň degradácie závisí od množstva kyslíka, teploty, času zotrvania a vhodnom pomere spaľovanej zmesi. Smolné výpary z nádrží a ohrievania smoly sa zachytávajú v odlučovačoch alebo degradujú priamo spálením horákmi.

V **tab. 5.6** sú uvedené príklady emisných údajov pre niekoľko hlavných znečisťovateľov ovzdušia z vypaľovacích pecí pre anódy. V **tab. 5.7** sú uvedené hodnoty (vážené priemery) emisií z výroby koksu, vypočítané z údajov z 11 taviární a hodnoty z výroby anód pre americké a 27 európskych fungujúcich závodov s aplikovanou rôznou technológiou čistenia spalín za rok 1994.

Pred vypaľovaním anód sa teplé zelené anódy schladia skroplením vodou. Voda z tohto procesu sa musí spracovať pred vypustením alebo recyklovať. Používa sa vápenno-pieskové spracovanie na odstránenie organických látok. Spotreba priemyselnej vody pre výrobu anód sa pohybuje okolo 3.2 kg/t anód.

**Tab. 5.6:** Emisné údaje pre vypaľovaciu pec na anódy (kg/tonu anód)

<b>Zdroj</b>	<b>Celkové fluoridy</b>	<b>Plynné fluoridy</b>	<b>POL</b>
Nezachytávané	1.5	1.5	1.0
Elektrostatické odlučovače	0.075	0.075	0.2
Suché odlučovače (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.01	0.005	0.045



**Tab. 5.7:** Typické emisie pre výrobu koksu a anód (kg/tonu anód)

<b>Znečisťovateľ</b>	<b>Výroba koksu</b>	<b>Anódy Amerika<sup>a</sup></b>	<b>Anódy Európa<sup>b</sup></b>
TZL	0.40	0.63	0.15 <sup>c</sup>
SO <sub>x</sub>	0.81	0.70	0.90
NO <sub>x</sub>	0.18	0.16	0.24
CO	0.37	0.25	–
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	–
Organika	0.29	0.20	0.06 <sup>d</sup>
Fluoridy	0.0004	0.25	0.10

**Poznámka:**

*a – vážený priemer z 11 amerických závodov,*

*b – vážený priemer z 27 európskych závodov*

*c – udávané ako prach,*

*d – udávané ako polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU)*

Počas vypaľovania anód sa odparí približne 35 % smoly. V závodoch s elektrostatickými odlučovačmi (ESP) sa väčšina nespálených prchavých látok zachytí ako decht. Množstvo zachyteného dechtu sa pohybuje od 2 do 4 kg/tonu vypálených anód v závislosti od účinnosti spaľovania. Decht sa môže využiť ako palivo alebo recykluje na výrobu anódových blokov. V Sivalco, a.s., Žiar nad Hronom sa v prevádzke „Výroba anód“ decht z vypaľovacích pecí zachytáva v elektrostatických odlučovačoch, zbiera do nádrží a príležitostne využíva ako palivo v špeciálne upravenej horákovej plošine na ohrev anód vo vypaľovacích peciach.

Na výrobu 1 tony hliníka sa vyprodukuje 14 kg uhlíkového odpadového materiálu. Odpadový žiaruvzdorný materiál z vypaľovacích pecí predstavuje 11 kg na tonu vyrobeného hliníka.

**Tab. 5.8** uvádza prehľad hlavných tuhých odpadov z výroby anód, množstvo a metódu nakladania s odpadom.

Ako vidieť z **tab. 5.8**, pri výrobe anód vzniká množstvo uhlíkového prachu, ktorý sa z časti pridáva do anódovej zmesi a z časti odpredáva ako náhrada paliva. Hoci istá časť uhlíkového odpadového materiálu sa recykluje,

so znižovaním kvality koksu a smoly v budúcnosti táto recyklácia nebude akceptovateľná.

**Tab. 5.8:** Súhrn tuhých odpadov z výroby anód a metód využitia

<b>Vedľajší produkt</b>	<b>Spôsob zachytávania</b>	<b>Množstvo kg/t anód</b>	<b>Metóda využitia/nakladania</b>
Uhlíkový prach z prípravy suchej zmesi	Tkaninové filtre	–	Recyklácia do anód
Prach z čistenia anódových zvyškov	Tkaninové filtre	Priemer 17 Rozsah 5 – 42	z časti recyklácia/z časti chemický odpad
Uhlíkový prach zo suchej adsorpcie s vápnom na odstraňovanie fluóru z vypaľovacej pece	Tkaninové filtre	Rozsah 40 – 50	Palivo v cementárňach
Oxid hlinitý zo suchej adsorpcie spalín z vypaľovacej pece	Tkaninové filtre	Rozsah 50 – 200	Recyklácia do elektrolýzy hliníka
Uhlíkový prach zo zavážacích žeriavov	Tkaninové filtre	Rozsah 2 – 3	Palivo v cementárňach/ nauhličovadlo
Decht z elektrostatického odlučovača vypaľovacej pece	elektrostatický odlučovač	Priemer 4 Rozsah 1 – 16	Využitie v rafinérií / Palivo/ Spaľovanie
Úlety (Spaliny)	–	Priemer 4 Rozsah 0.2 – 30	Recyklácia do anód/nauhličovadlo
Žiaruvzdorné stavivá	–	Priemer 18 Rozsah 4 – 40	Skládkovanie/Recyklácia

#### **5.4 Odpady zo spracovania a rafinácie taveniny hliníka a jeho zliatin**

Hlavnými odpadmi v procese spracovania taveniny hliníka pred odlievaním do polotovarov a v procese rafinácie a legovania vznikajú najmä tuhé odpady – hliníkové stery (trosky) a zároveň emisie zo spaľovania paliva a plynné nečistoty pochádzajúce z použitých rafinačných prostriedkov pri tavení a rafinácii vsádzky. V **tab. 5.9** sú uvedené vybrané odpady vznikajúce pri tavení a druhovýrobe hliníka a jeho zliatin v členení podľa Katalógu odpadov.

Primárny alebo sekundárny kov je potrebné pred samotným odlievaním do polotovarov alebo iných produktov ohriať na vhodnú teplotu, upraviť zloženie a očistiť od prípadných tuhých alebo rozpustených nečistôt, ako bolo uvedené v kapitole 2. Tento proces zväčša zahŕňa obecné nasledovné operácie, hoci postupnosť a výber jednotlivých krokov sa obyčajne líši od taviarne ku taviarni a rozdiely sú tiež pri primárnej a sekundárnej výrobe hliníka:

- vsádzanie do vhodného typu pece a roztavenie vsádzky,
- prídavok tavidiel (krycích a rafinačných solí),
- odstraňovanie nežiadúcich prímiesí (Mg a pod.),
- odplyňovanie,
- legovanie,
- sťahovanie sterov,
- odlievanie.

Emisie z operácií tavenia (primárneho aj sekundárneho) sú tvorené prevažne prachom (tiež s obsahom kovov), plynnými organickými látkami alebo prchavými kyslými emisiami. Údaje o emisiách nie sú dostatočne zmapované a odlišnosti sú spôsobené spôsobom tavenia, technikou ohrevu, kvalitou a čistotou vstupov a podľa toho či sa jedná o tavenie a rafináciu primárneho kovu alebo sekundárneho kovu. Preto sa v kapitole pojedná hlavne o typických emisiách pri operácii tavenia hliníka.

**Tab. 5.9:** Vybrané odpady vznikajúce pri tavení a druhovýrobe hliníka a jeho zliatin v členení podľa Katalógu odpadov.

<b>Druh odpadu</b>	<b>Názov skupiny odpadu</b>	<b>číslo skupiny</b>	<b>Kategória odpadu</b>
<b>Tavenie</b>			
biele stery (trosky)	trosky z prvého tavenia	10 03 02	N
čierne stery	čierne stery z druhého tavenia	10 03 09	N
soľné trosky	soľné trosky z druhého tavenia	10 03 08	N
odpady z úpravy sterov	odpady z úpravy soľných trosiek a čiernych sterov	10 03 29	N
<b>Odpady zo zlievarní a z chemickej povrchovej úpravy</b>			
použité zlievarenské piesky - zmätky	odlievacie jadrá a formy použité na odlievanie obsahujúce nebezpečné látky alebo iné ako uvedené v 10 10 05	10 10 05 10 10 06	N, O
použité zlievarenské piesky – vyhorené zmesi	odlievacie jadrá a formy nepoužité na odlievanie obsahujúce nebezpečné látky alebo iné ako uvedené v 10 10 07	10 10 07 10 10 06	N, O
kal z povrchových úprav (chromátovania/fosfátovania)	kaly a filtračné koláče obsahujúce nebezpečné látky	11 01 09	N
kal z anodickej oxidácie	kaly a filtračné koláče iné, ako uvedené 11 01 09	11 01 10	O

Emisie pochádzajú jednak zo spaľovania paliva pri peciach na zemný plyn, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, aldehydy, benzén, toluén. Ďalšie emisie pochádzajú zo vsádzky – tuhého (sekundárneho) kovu pri tavení primárneho hliníka alebo pri tavení samostatného hliníkového šrotu (znečistenie olejom, lakmi, vlhkosťou a iné ) bez primárneho kovu. V tomto prípade sa jedná najmä o výpary nespálených organických látok, CO<sub>2</sub>, organických a anorganických tuhých úletov.

Pri používaní rafinačných a modifikačných tavidiel zloženie emisií závisí od množstva aj typu rafinačného prostriedku, čiže vlastne od kvality vsádzky. Emisie v takom prípade môžu obsahovať častice NaCl, KCl, kryolitu, AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>3</sub>. Najväčším problémom je operácia odhorčikovania, pri ktorej sa využíva chlór. Hoci novšie technológie zvládajú lepšie kontrolu emisií chlóru, predsa sa chlór stále nevytlúčil z týchto operácií, nakoľko sa doteraz nenašiel vhodnejší prostriedok. Odhorčikovanie vedie tiež k tvorbe MgCl<sub>2</sub>, ktorý sa stiahne v steroch. V každom prípade sú emisie chlóru a chloridov vysoko agresívne. Pri prebytku chlóru tiež vzniká chlorid hlinitý, ktorý reaguje s vlhkosťou za vzniku HCl. Prítomnosť AlF<sub>3</sub> v procese rafinácie spôsobuje tvorbu MgF<sub>2</sub> a zároveň dochádza k tvorbe HF a výparov AlF<sub>3</sub> alebo SiF<sub>4</sub> a prachu. Hoci použitie AlF<sub>3</sub> namiesto chlóru znižuje celkové emisie pri tejto operácii, v závodoch sa často kombinuje rafinácia chlórrom s prídavkom soli na báze AlF<sub>3</sub>.

Medzi ďalšie zložky emisií môžu patriť zlúčeniny mangánu, niklu, olova, chrómu, tiež antimónu, kobaltu, selénu, kadmia a arzénu, oxid hlinitý a ďalšie kovy a zlúčeniny kovov. Tieto látky sa vyskytujú s väčšou pravdepodobnosťou pri sekundárnej výrobe hliníkových zliatin.

Zachytávanie emisií sa realizuje strešnými príklopmi, tesnými krytmi alebo kompletným uzavretím pece v závislosti od typu pecí. Zaujímavé sú z tohto pohľadu indukčné pece, nakoľko neprodukurujú spaľovacie plyny, čím odpadá problém s ich spracovaním. Tuhé častice z pecí sa zachytávajú filtrami alebo cyklónmi. Kyslé plyny vznikajúce napr. pri sekundárnom tavení znečisteného hliníkového šrotu sa zachytávajú filtrami s prednostnou injektážou čistiaceho prostriedku, napr. vápna. Výpary z operácií s použitím soľných tavidiel a plynné fluoridové emisie z odhorčikovania sa zachytávajú vo Venturiho odlučovačoch.

Množstvo odpadovej procesnej vody z tavenia (spolu s odlieváním) predstavuje zhruba 320 kg/t Al. Zároveň sa voda môže tiež spotrebovať v prípade operácie chladenia sterov. Odpodová voda sa nesmie vypúšťať do vodných tokov a zároveň sú určené limity pre pH (7 – 9), chemickú spotrebu kyslíka, obsah nerozpustných látok, amoniaku, fluoridov, hliníka a medi.

Pri operáciách tavenia a rafinácie roztaveného hliníka vznikajú okrem plynných a kvapalných odpadov aj tuhé odpady, ktorých podstatnú časť tvoria hlavne tzv. hliníkové stery alebo trosky. Hliníkový ster, **obr. 5.18** vzniká všade tam, kde sa pracuje z roztaveným hliníkom ako pri primárnej výrobe hliníka tak aj pri sekundárnej výrobe hliníka. Hliníkové stery predstavujú zmes oxidov, strhnutého kovu a plynov, ktorá vzniká pri kontakte roztaveného hliníka s atmosférou. Hliník reaguje s kyslíkom, dusíkom zo vzduchu za tvorby oxidov a nitridov.

Stery z prvého tavenia (primárna výroba hliníka) sa zvyknú označovať ako biele stery. Čierne stery a soľné trosky vznikajú pri sekundárnej výrobe hliníka.



**Obr. 5.18:** Biele stery z primárnej výroby hliníka

Množstvo a zloženie sterov sa výrazne líši v jednotlivých taviarňach a silne závisí od kvality vsádzky, obsahu nečistôt vo vsádzke, prevádzkovej teploty pece a ďalších faktorov. Pre odlievarene primárneho hliníka a čistého interného kovu predstavujú straty tavením v podobe sterov 1 až 3 %. Zlievarne sekundárneho hliníka, kde vsádzku tvorí znečistený, lakovaný alebo jemnozrnný kov majú vyššie straty tavením, ktoré dosahujú až 15 % (20 %) z celkovej vsádzky.

Pri aktuálnej ročnej produkcii primárneho a sekundárneho hliníka vo svete môže vzniknúť v závislosti od čistoty vstupného kovu do tavenia a technológie tavenia, okolo 3.5 milióna ton hliníkových sterov a soľných koláčov za rok, čo je významné množstvo vzhľadom na jeho nebezpečné vlastnosti. Napríklad v USA sa ročne vyprodukuje zhruba 700 000 ton sterov/soľných trosiek. Na Slovensku vzhľadom na skutočnosť, že existuje jeden závod s primárnou výrobou hliníka v objeme 160 000 ton hliníka za rok a cca 30 zlievarní sekundárneho hliníka s objemom 40 000 t/rok, sa ročne vyprodukuje zhruba 3000 – 3500 ton bielych sterov za rok a zhruba rovnaké množstvo čiernych sterov a soľných trosiek.

Hliníkový ster pri priamom skládkovaní môže významne negatívne vplývať na životné prostredie, nakoľko pri styku s vlhkosťou produkuje nebezpečné plyny a zároveň obsahuje lúhovateľné alkalické soli. Vzhľadom na to, že je stále schopný reagovať aj počas prevozu a skládkovania a je teda nestály v čase, považuje sa za nebezpečný odpad. Jeho vhodným zhodnotením sa však môžu získať hodnotné a využiteľné látky a materiály. Doteraz boli skúšané a zavedené viaceré technológie spracovania sterov. Tieto procesy sa však poväčšine orientujú na spracovanie hrubozrnných frakcií sterov pretavovaním, keďže zabezpečujú vo veľkej miere opätovné získanie kovového hliníka zo sterov, a tým aj profit pre spoločnosti nakladajúce s týmto druhom odpadu. Na druhej strane, jemnozrnná frakcia sterov s obsahom solí, karbidov, nitridov, oxidov a ďalších nečistôt zostáva na skládkach a spôsobuje ekologické problémy. Stále chýbajú vhodné technológie na komplexné spracovanie hliníkových sterov.

### **Charakteristika hliníkových sterov**

Hliníkové stery sú heterogénnou zmesou kovového hliníka a nekovových zložiek ako sú oxidy hliníka resp. iných oxidov, ďalej chloridy ako NaCl, KCl, fluoridy, nitrity a karbidy hliníka, ako aj ďalšie nečistoty. Nekovová časť steru obsahuje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7 – 15 %), karbidy a nitrity hliníka, oxidy Fe, Si a Mg (5 – 10 %), chloridy K, Na, Mg, Ca a iných kovov (55 – 75 %), príp. tiež fluoridy, napr. kryolit alebo  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  a ďalšie nečistoty.

Tvorbou hliníkových sterov pri procesoch spracovania taveniny hliníka a hliníkových zliatin alebo pretavovania sekundárnych surovín na báze hliníka vznikajú straty kovu v dôsledku vysokej afinity hliníka ku kyslíku. Kvalita a vlastnosti sterov sa podstatne líšia v závislosti od použitej technológie výrobného procesu a jeho podmienok, čistoty hliníka, používaných legúr a druhov krycích a rafinačných solí. Chemická reakcia horenia hliníka je podmienená teplotou, reakčným časom a stykom so vzdušným kyslíkom. V dôsledku intenzívnej reakcie hliníka s kyslíkom a vodnou parou pri vyšších teplotách je hliník, hliníkové zliatiny a tiež hliníkový odpad potrebné taviť pod vrstvou tavidiel, krycích solí. Jednou z výhodných krycích solí je zmes NaCl : KCl v pomere 1:1, s prídavkom 3 – 5 % kryolitu, alebo zmes 70 % NaCl, 28 % KCl a 2 %  $\text{CaF}_2$ , ktorá má vyhovujúce povrchové napätie, zaisťuje dobrú rozpustnosť oxidickej vrstvy a minimálne straty kovu. Na straty kovu má vplyv aj množstvo použitej krycej soli. Stery sa v peci z hladiny kovu sťahujú pred odlievaním a stuhnú mimo pece. Pritom dochádza k sekundárnej oxidácii a poklesu obsahu kovového hliníka v steroch.

Obsah kovového hliníka v steroch môže byť 10 – 30 %, podľa niektorých údajov 30 – 70 % alebo až 80 %. Čierny ster obsahuje typicky cca 10 % kovu, 45 % solí, 45 % oxidov hliníka a iných zložiek. Biele stery môžu obsahovať 15 – 80 % kovu a soľné trosky 3 – 10 % kovu.

Chloridy a fluoridy v steroch pochádzajú najmä z prídavkov tavidiel a rafinačných prostriedkov pri operáciách rafinácie taveniny hliníka, nitrity a karbidy z reakcií hliníka s dusíkom a oxidom uhličitým resp. uhoľnatým a ostatné kovy a zlúčeniny sú z použitých legúr a ďalšie môžu byť strhnuté z výmurovky, manipulačných zariadení, z prostredia a podobne.

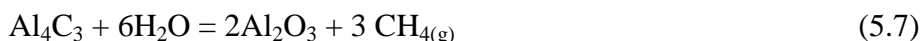


Medzi tavidlá a rafinačné činidlá bežne používané pri tavení hliníka patria: borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ),  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , karnalit ( $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$ ),  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a ďalšie.

V súčasnosti je tendencia pre maximálne využitie kovu z horúcich sterov priamo na mieste vzniku, rýchle tuhnutie sterov za účelom minimalizácie oxidácie a nitridácie hliníka alebo chladenie sterov v inertnej atmosfére argónu. Stery chladené v atmosfére argónu majú podľa o 7.5 % vyšší obsah kovového Al a o 4.3 % nižší obsah AlN oproti sterom chladeným na vzduchu.

Stery je možné klasifikovať podľa obsahu kovu. Obsah kovového podielu hliníkových sterov závisí od toho, ako opatrne bola povrchová vrstva stiahnutá z taveniny, od zloženia taveniny, tavidiel a rafinačných solí a od procesu chladenia sterov. Stery s vysokým obsahom kovu (biely alebo čerstvo stiahnutý ster, ktorý je bohatý na voľný kov) sa vyskytujú ako kompaktný materiál vo forme veľkých zrazených hrudiek a blokov. Stery s nízkym obsahom kovu vznikajú pri pretavovaní hliníkového šrotu so soľami; majú nižšiu hustotu, vyššie obsahy solí a tvorbu plynov a nižší obsah kovu v porovnaní s kompaktnými stermi. Soľná troska, ktorá vzniká z procesov tavenia sterov a hliníkového šrotu/odpadu v rotačných peciach, obsahuje málo kovového hliníka a väčšie množstvo solí a oxidov.

Keďže v steroch sa nachádza kovový hliník, je ho účelné opätovne získavať. V súčasnosti existujú a stále sa vyvíjajú efektívne technológie na spracovanie hliníkových sterov, avšak aj napriek trendom, zo sterov sa využíva prevažne len hrubozrnná časť, ktorá sa podrobí pretaveniu a ostatné zvyšky sterov sa zväčša skládkujú. Pri takomto spôsobe nakladania s odpadom však vzniká nebezpečenstvo kontaminácie životného prostredia prítomnými alkalickými soľami NaCl, KCl. Navyše troska pri kontakte s vodou uvoľňuje nebezpečné plyny ako vodík, metán, amoniak a príp. sulfán a fosfín.





Ako jedno z dobrých riešení úpravy sterov za účelom recyklácie časti kovového hliníka zo sterov priamo v mieste ich vzniku je ich lisovanie. Lis má objektívne veľa výhod a mnoho používateľov tejto technológie dokázalo, že táto investícia sa za pár mesiacov vráti. Z lisovaného steru sa získa viac kovu, ako zo steru chladeného na vzduchu. Dôležitá je skutočnosť, že lisovaním vzniká nový zušľachtený produkt, vzniká menej zápachu a plynu kvôli nižšiemu aktívnemu povrchu a malá prašnosť, nakoľko lisovaním sa vytvorí kompaktný ster s ochrannou škrupinou na povrchu.

V USA sa recykluje zhruba do 136 000 ton sterov a soľných trosiek za rok, čo predstavuje len zhruba 1/5 celkového množstva vzniknutých sterov.

#### **5.4.1 Možnosti spracovania a recyklácie hliníkových sterov**

Stery je možné v zásade spracovávať tzv. suchými a mokkými spôsobmi. Hliníkárske spoločnosti produkujúce stery zväčša praktizujú ich odpredaj menším firmám, ktoré viac alebo menej zužitkujú zväčša hrubozrnnú časť týchto sterov. V súčasnom období sa vo svete úspešne zo sterov získava iba časť kovového hliníka pretavovaním. Stery sa po fyzikálnej úprave delia na frakcie podľa granulometrického zloženia na niekoľko frakcií, ktorých veľkosť a počet závisia od rôznych zvolených kritérií. Zväčša sa však rozlišuje medzi hrubozrnnými (nad 2 – 5 mm) a jemnozrnnými frakciami (pod 1 – 2 mm). Procesy spracovania hrubozrnných frakcií sterov sú viac menej zvládnuté a praktizované. Hrubozrnné frakcie obsahujú prevažne kovový hliník s menším premenlivým obsahom nekovových sprievodných látok. Cieľom upravných procesov je teda oddeliť čo najefektívnejšie kusy hliníka alebo časti steru bohaté na kovový hliník od „hlušiny“.

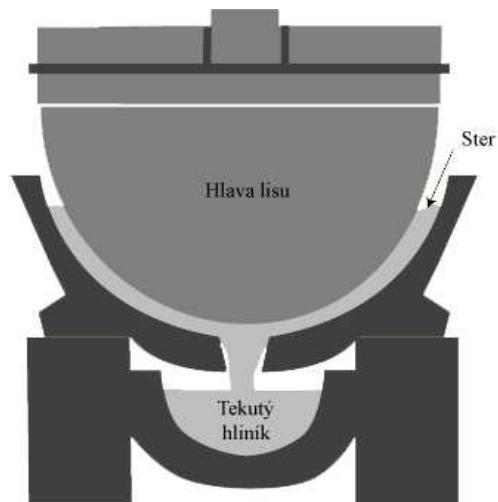
Existuje niekoľko druhov zariadení na úpravu sterov, napr. Aerofal, ktorým sa ster drví a triedi na frakcie, Aros, Tumbler a pod. Elektrodynamickým separátorom je možné oddeliť aj z jemných podielov sterov kovový hliník od oxidických nekovových častíc, avšak v praxi sa tento spôsob využíva v malej miere. Ďalšie typy drvičov používané pre hliníkové stery sú systémy so vzduchovými hydraulickými kladivami, nárazové mlyny alebo guľové a kladivové drviče, valcové alebo kónické drviace systémy a pod. Prímеси železa sa odstraňujú na magnetických separátoroch a kovový podiel sa spracuje zväčša v rotačných taviacich peciach s použitím solí alebo bez nich.

K suchým procesom na spracovanie hliníkových sterov možno zaradiť pretavovacie procesy bez použitia solí: Alcan (plazmový spôsob), Drosrite, Drosicar, Ecocent - odstred'ovanie na centrifúgach alebo s použitím solí napr. Alurec proces. Plazmové spracovanie je čistý proces a nevyžaduje si pridávanie solí, ale veľkou nevýhodou sú vysoké investičné a prevádzkové náklady.

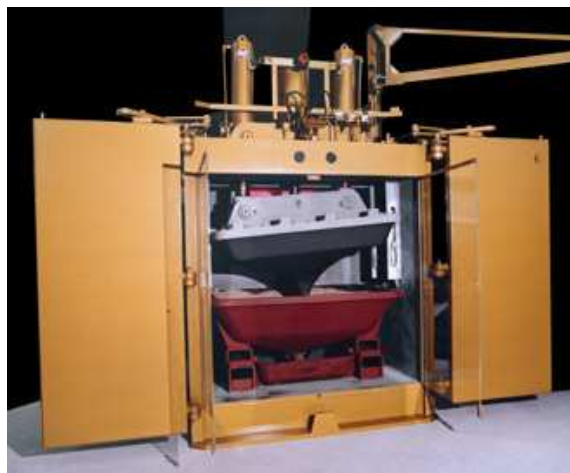
### **Lisovanie horúcich sterov**

Stery sa často podrobujú lisovaniu za tepla pred uskladnením alebo spracovaním. Aj na Slovensku sa praktizuje lisovanie hliníkových sterov, čím sa ochudobní ster o kovový hliník. Lisovanie sa praktizuje v taviarňach hliníka kvôli zníženiu strát kovového hliníka a tiež zníženiu prašnosti, nakoľko lisovaním sa vytvorí pevná škrupina kovu. Vznikajúci prach pri manipulácii možno sústrediť a oddeliť použitím tkaninových odprašovacích filtrov, avšak prachová frakcia sa musí následne zneškodniť. Po lisovaní sa poväčšine stery odpredajú ďalším subjektom, ktoré viac alebo menej získavajú hliník z triedených hrubozrnných frakcií sterov pretavením v rotačnej alebo inej peci a jemnozrnné podiely sterov ukladajú na skládku alebo časť sa využije ako dezoxidačná prísada v oceliarstve. Spoločnosti, ktoré spracujú stery tavením, produkujú následne pri použití soľnej technológie tavenia sterov a odpadov z hliníka problémový odpad – soľné trosky, ktoré končia prevažne na skládkach, nakoľko chýbajú vhodné technológie na ich spracovanie.

Príkladom lisovania a zároveň chladenia sterov je technológia TARDIS. Lis je pomocou hydraulicky tlačeneho piesta zatlačovaný priamo do kokily naplnenej horúcim sterom. Stery sa tým zahusťujú a hliník vytečie z otvorov kokily na jej dne. Lis je jednoduché zariadenie, ktoré umožňuje zlisovať za tepla čerstvo stiahnuté stery do dobre manipulovateľných tvarov a vytážiť značnú časť kovu späť do procesu tavenia. Princíp lisovania sterov je zobrazený na **obr. 5.19**, zariadenie TARDIS na **obr. 5.20**.



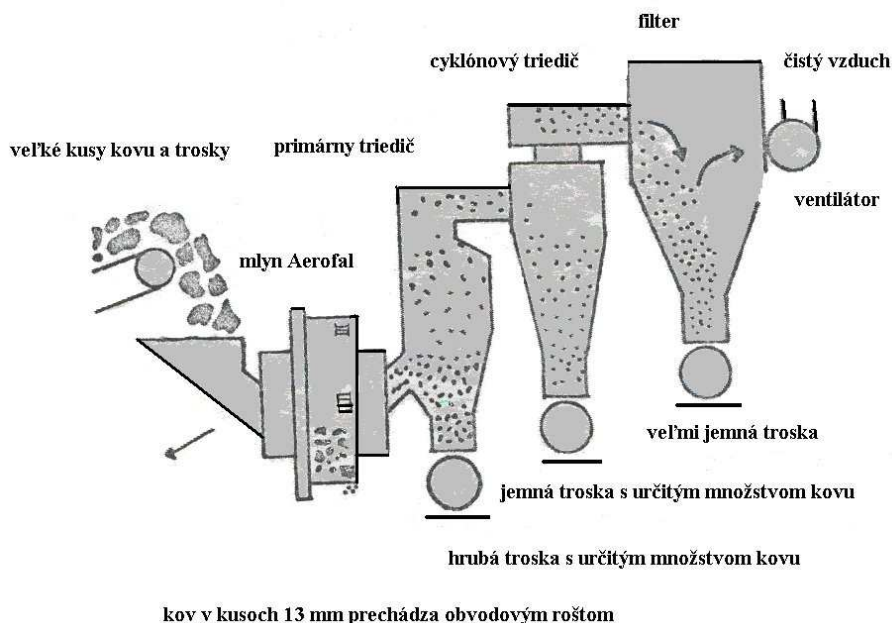
**Obr. 5.19:** Princíp lisovania hliníkových sterov



**Obr. 5.20:** Lisovanie a chladenie sterov v zariadení TARDIS

## Mechanická úprava sterov

Zariadenie AEROFAL je drviaci systém, kde je zaradený ešte vzdušný separátor. Guľový mlyn je plnený stermi, o granulometrii do 300 mm. Jemné prachové častice sú unášané vzduchom, ktorý je privádzaný do mlyna. Rozomletý materiál sa dopravuje na vibračné sito na triedenie. Kovové častice sa podrobujú magnetickej separácii. Výrobnosť zariadenia je asi 2.6 t sterov/hod., obsah hliníka v produkte je najmenej 80 %. Pri tejto technológii nastáva problém čo s jemnozrnným podielom, ktorý sa len uskladňuje na skládkach. Schéma zariadenia AEROFAL je na **obr. 5.21**.



**Obr. 5.21:** Schéma zariadenia AEROFAL

Iným systémom na úpravu hliníkových sterov je Tumbler alebo AROS. V zariadení AROS sa stiahnutý horúci ster chladí, drví a situje na požadované frakcie. Zariadenie môže spracovať aj studené stery. Ster sa následne podrobí autogénnemu drveniu a mletiu v mlecí bubne, ktorý koncentricky obklopuje chladiaci bubon. Prach vznikajúci pri úprave sa zachytáva na filtroch. Výsledkom procesu je teda získanie hrubozrnej frakcie

kovového hliníka, ktorý sa môže pretaviť a odseparovaných jemnozrnných frakcií sterov a prachu, ktorý sa skládkuje alebo z časti využije.

## **Pyrometalurgické procesy spracovania hrubozrnných podielov hliníkových sterov**

### **Rotačné pece na tavenie sterov**

K najčastejšie využívaným spôsobom tavenia sterov patrí tavenie v rotačnej peci. Na takomto princípe pracuje aj proces ALUREC, vyvinutý firmou Hoogovens, Nemecko. Stery sú spolu so soľou vsádzané do rotačnej pece, obr.19, kde sa vsádzka taví pomocou keramického horáka na kyslík a zemný plyn. Tekutý Al sa oddeľuje od oxidu a soli v dôsledku rozdielnej hustoty. Najprv sa tekutý hliník vypúšťa do oceľových foriem a roztavená troska (oxidy a soľ) sa vypúšťa do troskových foriem. Použitím tejto metódy sa zvýšil priemerný nárast rýchlosti tavenia, priemerné úspory paliva a priemerný nárast produkcie. Ďalšími výhodami sú zníženie hluku a emisií CO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub>. Na **obr. 5.22** je znázornený proces odlievania hliníka zo sklopnej rotačnej pece.



**Obr. 5.22:** Odlievania hliníka zo sklopnej rotačnej pece

### **Technológia tavenia v oblúkovej peci - proces DROSCAR**

Spoločnosť Hydro – Quebec vyvinula a patentovala bezsolnú technológiu tavenia hliníkových sterov použitím rotačnej pece, vyhrievanej priamym elektrickým oblúkom medzi dvoma grafitovými elektródami. Rotáciou pece sa zabráňuje skorému opotrebeniu výmurovky a zároveň sa dosiahne optimálny prenos tepelnej energie. Výstupom je kov a pevný zvyšok – sivý prášok. Tavenie sa realizuje v argónovej atmosfére.

### **Proces tavenia v inertnej atmosfére – proces DROSRITE**

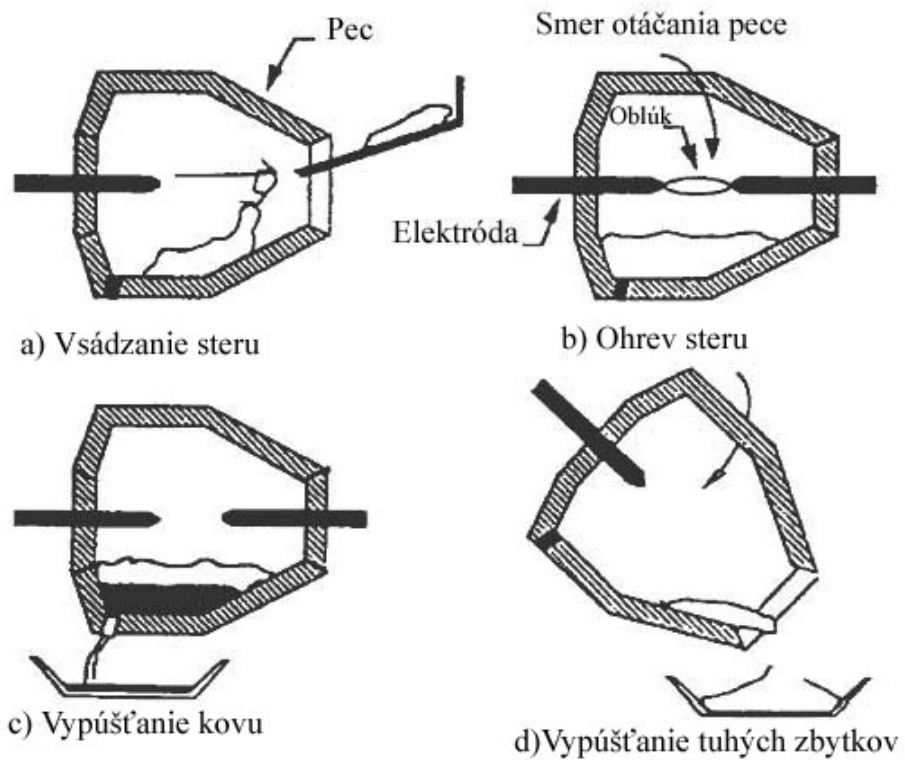
Proces DROSRITE, vyvinutý firmou PyroGenesis, je ďalšou technológiou, ktorá nepoužíva soľ pri spracovaní steru. Pri tomto procese sa horúci ster vsádza do rotačnej pece ihneď po jeho stiahnutí z taveniny hliníka z taviaco-udržiavacej pece. Pec DROSRITE je uzavretá a proces prebieha v argónovej atmosfére. Pec sa otáča, čím sa zabezpečí jemné premiešavanie vsádzky. Vypúšťacím otvorom sa kov vylieva do nádob alebo panvy. Následne sa do pece injektuje kyslík za účelom zhorenia kovového hliníka obsiahnutého vo zvyšku, ktorý už nie je možné získať pretavením. Po dosiahnutí požadovanej teploty v rozmedzí 800-900°C, sa injektáž kyslíka zastaví. Zvyšok z procesu DROSRITE sa následne z pece odstráni za použitia atmosféry argónu a je čistý. Jednotlivé fázy procesu DROSRITE sú znázornené na **obr. 5.23**.

### **Odstred'ovanie hliníkových sterov – proces ECOCENT**

Priame odstred'ovanie horúcich sterov na mieste ich vzniku je nová technológia, ktorú vyvinula firma FOCON, Rakúsko. Postup spočíva v myšlienke spracovať horúce stery tak rýchlo, aby sa zabránilo stratám oxidáciou, zbytočnej manipulácií s nimi a ich skladovanie a aby sa znížila spotreba energie na minimum.

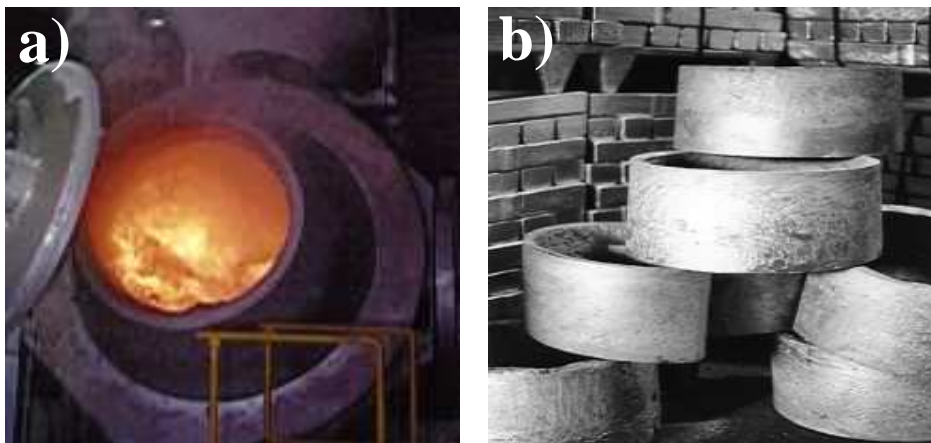
Horúce stery sa bez akéhokoľvek pridania tavidiel naplnia čo najrýchlejšie do konvertora. V konvertore sa horákom ohrejú a po homogenizácií a dosiahnutí teploty spracovania sa stery nalejú do odstredivky. V panve alebo kovovej forme odstredivky sa odstredivou silou

oddelia kvapôčky kovu od oxidických častí. Oddelený čistý kov sa odoberá buď v tekutej forme (použitie panvy) alebo pevnej (použitie kovovej formy). Získaný tekutý kov sa buď pridá k materskej tavenine, alebo sa odlieva do bločkov. Druhá možnosť spočíva v tom, že odlúčený kov stuhne v kovovej forme odstredivky na kompaktný prstenec. Zvyšky sa od prstenca oddelia automaticky na vytriasavacom rošte. Na **obr. 5. 24** je znázornený konvertor a vzniknuté prstence hliníka.



**Obr. 5.23:** Schéma procesu DROSCAR





**Obr. 5.24:** a) tavenie; b) prstence odliateho hliníka

### **Plazmové spracovanie**

Pre znovuzískanie hliníka zo sterov bol firmou ALCAN, Kanada vyvinutý proces, ktorý využíva plazmovú technológiu spracovania. Tento proces je čistý a nevyžaduje si pridávanie žiadnych zlúčenín, akou je napr. soľ. Týmto procesom sa dosiahne vyššiu výťažnosť hliníka, pretože počas procesu nedochádza ku oxidácii hliníka. Stery sa v argónovej atmosfére ochladia a neskôr sa ohrievajú v konvertore plazmovým horákom vysoko nad bodom tavenia hliníka. Získaný kov sa odoberá v tekutej forme. Veľkou nevýhodou tohto postupu sú vysoké investičné a prevádzkové náklady. Z hľadiska ekologickej nezávadnosti zvyškových látok tento postup prevyšuje všetky ostatné, ak sa pracuje s argónovou plazmou.

Predchádzajúce technológie uplatňované v praxi predstavovali možnosti suchej úpravy alebo spracovania sterov ako celku alebo ich hrubozrnných frakcií za účelom získania hliníka alebo jeho zliatin. Na druhej strane pri tomto spôsobe (mechanický a termický) spracovania nedôjde zväčša ku komplexnému spracovaniu sterov a navyše môže dochádzať k ďalšiemu vzniku odpadu, nakoľko hliník nie je prakticky možné spracovať bezo zvyšku akýmkoľvek termickým spôsobom. Minimalizáciu odpadu pri tomto spôsobe však možno dosiahnuť pri procese, kde sa zabezpečí dokonalá

kontrola atmosféry pece a mimopecného priestoru, kde sa manipuluje s roztaveným kovom.

### **Možnosti spracovania jemnozrnných podielov hliníkových sterov**

Pre spracovateľov sterov zostáva problémom práve jemnozrnný podiel, nakoľko obsahuje len malé množstvo kovu a z väčšej časti len soli, oxidy hliníka, kremíka, horčíka, karbidy, nitrídy a ďalšie zložky. Za jemnozrnné frakcie sterov možno považovať zrnitosti pod 1 – 2 mm, často tiež desatiny milimetra. Tento jemnozrnný podiel sa bežne vyváža na skládky alebo nachádza z časti využitie pri príprave dezoxidačných zmesí alebo na zníženie viskozity trosky pre výrobu ocele alebo ako odsírovacie činidlo. Stery slúžili pri odsírení ako zdroj hliníka a oxidu hlinitého, pričom ich obsah v zmesi sa môže pohybovať od 10 do 50 %. S obsahom 12 % hliníkových sterov v zmesi sa dosiahlo odsírenie z hodnoty 0.153 % S na 0.001 % S.

Jemnozrnné stery sa vyskúšali aj v zlievniach ako izotermický zásyp horúcich hláv a na prípravu exotermických zásypov. Optimálne množstvo sterov v exotermickej zmesi pre odlievanie železa sa pohybovalo od 10 do 20 hmot. %, pričom toto množstvo je limitované najmä obsahom fluoridov v stere (limit 0.1 – 0.5 %). Výsledky testov ukázali dobré výsledky v sledovaných parametroch trvania exotermickej reakcie, dobu potrebnú na zapálenie zmesi a pod., ktoré boli porovnateľné alebo lepšie ako v prípade použitia klasických exotermických zmesí bez použitia hliníkových sterov.

Komerčné procesy komplexného využitia sterov alebo spracovania jemnozrnej frakcie nie sú stále vo svete rozšírené a hľadajú sa účelné a ekonomické spôsoby ich spracovania alebo aplikácie. Pri väčšine známych spôsoboch spracovania sterov sú oxid hlinitý a soli iba balastným materiálom, hoci obe tieto látky sú cennou surovinou pri elektrolytickej výrobe hliníka. Pokusy s priamym dávkovaním prachovej časti sterov do elektrolyzérov pri výrobe hliníka neboli úspešné, pretože karbidy a nitrídy hliníka nepriaznivo ovplyvňovali technologický stav elektrolyzérov aj kvalitu vyrábaného hliníka. Navyše jemnozrnný hliník pri dávkovaní prachov horel na povrchu roztaveného elektrolytu. Východiskom by mohla byť v prvom rade vhodná technika chladenia sterov na elimináciu nitrídov a vhodná

kompaktizácia a úprava sterov pred dávkovaním do elektrolytu. Na druhej strane však zloženie sterov je natoľko premenlivé a závisí od mnohých faktorov, čo by skomplikovalo chod a riadenie elektrolýzy.

Získavaniu výrobkov (peliet) pre oceliarne a recyklovaných solí kombinovaným mechanicko – hydrometalurgickým spôsobom zo sterov sa v prevádzkovom meradle venovala spoločnosť KVS Ekodivize, Horní Benešov, Česko. Prvou operáciou je mechanické triedenie vstupov na niekoľko frakcií. Najhrubšie kovnaté frakcie sa predávajú na metalurgické použitie. Stredné frakcie sa domelú a znovu roztriedia. Najjemnejšia frakcia sa použije na vlastnú úpravu vstupu. Táto úprava spočíva v katalytickom rozklade vstupného materiálu za vyššej teploty a tlaku vodou v miešacích niekoľkostupňových vyhrievaných reaktoroch. Vznikajúce plynné produkty s obsahom vodíka, metánu, amoniaku sú odvádzané do spaľovacej komory a vzniknuté teplo z tohto procesu je požívané na dohrievanie rozkladného procesu alebo na odparovanie vody zo soľaniek. Soľanka sa získa z oddelenia pevnej a kvapalnej fázy produkovaného rmutu z rozkladných reaktorov. Ďalej sa pevná fáza viacnásobne perie a tým sa zbavuje zostatkových vo vode rozpustných látok na požadovanú hodnotu. Rozkladom vstupného materiálu a dodatočným práním sa získa inertný produkt zbavený nebezpečných vlastností s obsahom oxidov hliníka, hydroxidov hliníka, oxihydroxidov hliníka, oxidov sprievodných prvkov (kremík, horčík, vápnik, železo). Inertný materiál sa mieša s pojivovým materiálom a prídavnými surovinami a uskutoční sa jeho peletizácia. Pelety sa dosušia na požadovanú minimálnu vlhkosť, od triedi sa prachový podiel a výsledný produkt sa expeduje. Kvapalná fáza s obsahom vo vode rozpustných solí sa odparuje. Chladením odvádzanej pary sa získava voda pre pranie a koncová pracia voda sa použije na rozkladovú vodu do reaktorov. Zahustené roztoky soľanky sa podrobia kryštalizácii. Vzniknuté kryštály sa dosušia, zmiešajú sa s potrebnými komponentmi a výsledkom sú krycie alebo rafinačné soli používané v hutníctve hliníka.

Technológia sa zameriava na využitie všetkých odpadových látok s cieľom dosiahnutia máloodpadovej technológie. Pevná fáza sa používa na výrobky, ktoré je možné použiť ako náhradu kazivca pre hutníctvo železa. Kvapalná fáza sa využije na získanie druhotnej suroviny, ktoré sú využívané

v hutníctve hliníka. Plynná fáza sa používa na získanie tepla a tu vznikajú jediné odpady v podobe pary, oxidu uhličitého a dusíka (prípadne oxid dusíka). Na **obr. 5.25** sú uvedené možné výrobky komplexným spracovaním hliníkových sterov.



**Obr. 5.25:** Produkty zo sterov: a) Recyklovaný koncentrát pre tavenie; b) Prášok (deox); c) NMP; d) recyklovaná soľ – granulát (Promet, CZ)

Hliníkové stery možno tiež využiť pri výrobe keramických a žiaruvzdorných materiálov, napr. spinelu ( $MgAl_2O_4$ ), hlinitanu vápenatého, cementovej malty, žiarobetónov, SiAlONu alebo nitridovej keramiky, pórovitého izolačného stavebného materiálu, pri výrobe hliníkových kompozitných materiálov spevnených  $Al_2O_3/SiC$  a podobne. Tieto procesy však vyžadujú prvotné odstránenie solí zo sterov pred ich spracovaním.

## **Hydrometalurgické metódy spracovania hliníkových sterov**

Hydrometalurgické spôsoby spracovania najmä jemnozrnných hliníkových sterov môžu zaistiť vysokú výťažnosť resp. až komplexné využitie cenných zložiek sterov, no na druhej strane je potrebné zvládnuť zachytávanie a využitie vzniknutých výbušných plynov v procese spracovania napríklad odsávaním a ich ďalším energetickým zhodnotením. Preferuje sa názor, že mokré procesy sú vhodné na spracovanie jemnozrnných sterov, ktoré obsahujú 2 – 5 % hliníka. Takýmto spracovaním sa dajú vyrobiť vhodné suroviny, ktoré sa môžu využiť opäť v procese výroby hliníka alebo v ďalších priemyselných odvetviach. Lúhovaním vo vode a následným odparovaním a kryštalizáciou, elektrodialýzou prípadne iným spôsobom je možné získať zo sterov rozpustné soli na opätovné použitie ako tavidiel.

Lúhovaním vo vode alebo v hydroxide draselnom je možné odstrániť uhlík a dusík viazaný na hliník vo forme plynov  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  a môže sa vyrobiť  $\text{Al}(\text{OH})_3$  alebo  $\text{AlO}(\text{OH})$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stery sa najprv podrobia atmosférickému alebo tlakovému lúhovaniu v roztoku  $\text{NaOH}$  a prídavkom  $\text{CaO}$ . Z lúhovacieho roztoku a následne odstránia desilikačné produkty a precipitáciou pomocou činidiel  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $[(\text{NH}_4\text{H})\text{CO}_3]$ ,  $\text{NH}_4[(\text{Al}(\text{SO}_4)_2]$  sa získal boehmit  $\text{AlO}(\text{OH})$  alebo gibbsit  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Následnou kalcináciou sa získal oxid hlinitý, pričom najväčší merný povrch  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o hodnote  $252 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  sa získal použitím  $\text{H}_2\text{O}_2$  ako precipitačného činidla z kalcinovaného boehmitu. Takto vyrobený oxid hlinitý je možné použiť pri výrobe katalyzátorov pri rozkladných reakciách napr. v automobiloch, pri syntézach amoniaku pri čistení fosílnych palív a podobne.

Použitím hliníkových sterov sa dajú získať tiež zeolity. Keďže v steroch je zväčša prítomný  $\text{AlN}$ , dajú sa vyrobiť zeolity typu –  $\text{NH}_3$ . Zeolity sa pripravili namiešaním odpadov s obsahom kremíka a hliníka vo vhodnom pomere a podrobením alkalického spracovaniu v roztoku hydroxidu sodného pri atmosférickom tlaku a teplote  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  počas 4 hodín. Pre zlepšenie syntézy zeolitu sa k zmesi pridalo tiež 10 % kryštalického minerálu komerčne dostupného zeolitu. Najvyššia sorpčná kapacita sa dosiahla pri použití pomeru kremíka ku hliníku rovnému 3, a koncentrácii 3N roztoku

NaOH a použitím 10 % komerčného zeolitu faujasitu. Z práce však nevyplýva, aký a za akých presných podmienok sa pripraví zeolit použitím hliníkového steru. To by mohlo byť tiež predmetom ďalších výskumov.

Zaujímavé riešenie ponúka spracovanie sterov s cieľom získať sírany hlinité, ktoré majú široké uplatnenie. Lúhovaním jemného hliníkového steru v kyseline sírovej a následnou kryštalizáciou síranov hlinitých z roztoku sa podarilo vyrobiť dva typy hlinitanov:  $[Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O]$  a  $[(NH_4)_2SO_4 Al_2(SO_4) \cdot 24H_2O]$ . Vyrobené sírany hlinité nachádzajú využitie hlavne v papierenskom priemysle, pri výrobe celulózy, v garbiarstve, pri čistení vôd ako koagulátor/flokulátor, filtračný materiál alebo katalyzátor.

Problematika spracovania sterov je vysoko aktuálna nielen vo svete ale aj na Slovensku, nakoľko svetová produkcia hliníka má rastúcu tendenciu a aj u nás pribúdajú subjekty, ktoré vyrábajú alebo spracúvajú hliník a jeho zliatiny. Vysoká reaktivnosť hliníka spôsobuje, že hliníkové stery budú stálym sprievodným vedľajším produktom pri tavení hliníka. Obmedziť tvorbu sterov by bolo možné len v prípade, že by sa tavenie realizovalo v atmosfére inertného plynu, čo je však veľmi technicky náročnejšie a neekonomické. Na druhej strane pribúda čoraz viac použitých hliníkových výrobkov, šrotu. Z toho plynie orientácia na sekundárnu výrobu hliníka a zvládnutie problematických čiernych sterov a soľných trosiek, ktoré sa zatiaľ hromadia na skládkach. Silnejúca potreba recyklácie hliníka a potreba využívania druhotných surovín však bude nútiť k hľadaniu vhodných spracovateľských technológií aj pre stery. Analýza literárneho prehľadu nasvedčuje tomu, že sa vyvíja a existuje množstvo zaujímavých aplikácií sterov a možností ich prepracovania na využiteľné produkty. Nevýhodou spracovania hliníkových sterov a trosiek je najmä ich nehomogenita a nestálosť v čase, čo komplikuje proces spracovania. Na Slovensku zatiaľ neexistuje komplexný spracovateľ hliníkových sterov.

## **5.5 Odpady z povrchovej úpravy v lisovniach hliníka**

### **5.5.1 Eloxané kaly a kaly s obsahom chrómu**

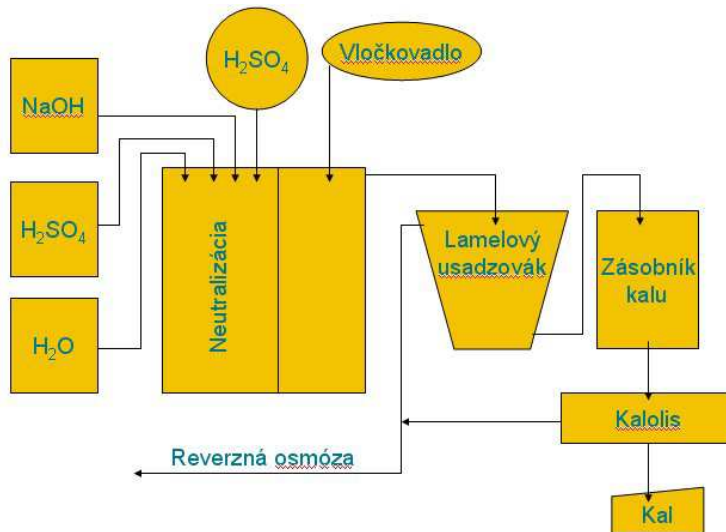
Pri výrobe výrobkov z hliníka a jeho zliatin napríklad v procese tvarovania – prietlačným lisovaním je potrebné konštrukčné výrobky, napr. profily pre stavebný priemysel, ošetriť na zvýšenie odolnosti voči korózii a výrobky povrchovo upraviť. Pod pojmom povrchová úprava kovov sa označuje technologický postup, ktorého cieľom je skvalitniť povrch kovových materiálov. Povrchovou úpravou sa materiály stávajú odolnejšie proti korózii, poveternostným vplyvom, zvyšuje sa ich povrchová tvrdosť, elektrická vodivosť a dosiahne sa estetickjší vzhľad výrobku. Priemysel povrchových úprav kovov je veľkým producentom odpadových vôd. Zloženie odpadových vôd závisí predovšetkým od chemického zloženia kúpeľa a použitej technológie povrchovej úpravy. Odpadová voda sa následne upravuje bežnými fyzikálnymi a fyzikálno-chemickými metódami, výsledkom čoho je vznik neutralizačného kalu.

Existuje niekoľko spôsobov povrchovej úpravy hliníkových výrobkov. Medzi ne patrí anodická oxidácia (eloxovanie), ktorá slúži hlavne na zhrubnutie prirodzene vytvorenej oxidickej vrstvy, potom je to nanášanie chemických povlakov, kde sa zaraďuje fosfátovanie a chromátovanie, ktoré sa používajú ako podklad pre organické ochranné vrstvy, organické povlaky (práškové nanášanie), smaltovanie určené na ochranné a dekoratívne účely a nakoniec nanášanie kovových povlakov.

Z uvedených technológií povrchovej úpravy hliníka má dominantné postavenie povrchová úprava anodickou oxidáciou, ktorá zahŕňa jednotlivé kroky operácií ako odmasťovanie povrchu, morenie a vyjasňovanie v zásadách alebo v kyselinách, oplachovanie po každej operácii, samotná anodická oxidácia v elektrolyte, utesňovanie pórov vytvorenej oxidickej vrstvy, prípadné vyfarbovanie a sušenie.

V procese anodickej oxidácie hliníka a jeho zliatin vznikajú odpadové vody kyslého a zásaditého charakteru, ktoré sú následne spracované v neutralizačnej linke, kde sú upravované na predpísanú hodnotu pridávaním čistých chemikálií a koncentrátov. Eloxané kaly (anodizačné kaly),

vyzrážané pri neutralizácii sú z environmentálneho pohľadu bezpečné (zaradené ako ostatný odpad, vid' **tab. 5.9**), zatiaľ čo pri technológii chromátovania vznikajú potenciálne environmentálne rizikové zlúčeniny s obsahom  $\text{Cr}^{6+}$ , ktoré sa vhodnými metódami upravujú na menej rizikové zlúčeniny s obsahom  $\text{Cr}^{3+}$ . Na **obr. 5.26** je znázornená schéma vzniku eloxačného kalu a na **obr. 5.27** je pohľad na tento kal v kontajneri.



Obr. 5.26: Schéma vzniku eloxačného kalu



Obr. 5.27: Kal vznikajúci v procese anodickej oxidácie hliníka



Vzniknuté kaly z anodickej oxidácie hliníka v podstate predstavujú hydratovaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oxidy Na, Fe, Si, Ca, vyskytujúce sa v desatinách percenta a ťažké kovy Cr, Ni, Cd, Pb, Cu, nachádzajúce sa v stopových množstvách, **tab. 5.9**. Vyššie sú však obsahy sodíka a síranov. Čo sa týka mineralogického zloženia kalu, rtg difrakčnou fázovou analýzou sa nepreukázala prítomnosť kryštalických fází. Jemný precipitát však pravdepodobne obsahuje istú formu hydroxidu hliníka (napr.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

**Tab. 5.9:** Chemická analýza eloxačného kalu

Zložka kalu	Obsah [%]	Zložka kalu	Obsah [%]
$\text{SiO}_2$	0.54	ZnO	0.0024
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.15	$\text{MnO}_2$	0.012
$\text{Na}_2\text{O}$	3.50	$\text{Al}_2\text{O}_3$	57.5
CaO	0.29	$\text{SO}_3$	11.3
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.0049	SŽ	30.5

Pretože sa jedná o využiteľný odpad s vysokým obsahom  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a s nízkym obsahom znečisťujúcich zložiek, ktorý je na spracovanie nenáročný, je na škodu, že trendom nakladania s takýmto odpadom je deponovanie na priemyselných skládkach, ktoré nerieši problém produkovaného odpadu, ale ho len odkladá. Z tohto dôvodu je preto opodstatnené venovať sa tejto problematike, či už z pohľadu množstva vznikajúceho odpadu alebo z hľadiska jeho relatívne jednoduchého spracovania, ktoré vyplýva z chemického zloženia odpadu alebo z ekonomického pohľadu, ktorý súvisí so skládkovaním odpadu a ziskom z predaja získaných využiteľných produktov.

Kaly vznikajúce v procese anodickej oxidácie hliníka sú charakteristické bielym až bledo šedým sfarbením a kašovitou konzistenciou

o hustote  $1.094 \text{ g.m}^{-3}$ . Aj napriek relatívnemu malému znečisteniu kalu, nenašiel širšie využitie v iných spotrebiteľských prostrediach (napr. zdravotníctvo, keramika), okrem jeho použitia v priemysle čistenia odpadových vôd.

V posledných rokoch sa do popredia dostáva technológia povrchovej úpravy hliníka a jeho zliatin práškovým nanášaním hmôt (PNH) , ktorá umožňuje širšiu paletu dekorácie povrchov s vysokou odolnosťou v korozívnych prostrediach, nachádzajúca uplatnenie hlavne v stavebníctve.

Povrchová úprava nanášania práškových farieb sa robí na hliníkových polotovaroach a to hlavne na lisovaných profiloch, rúrkach, tyčiach, odliatkoch a rôzne tvarovaných polotovarov. V dôsledku čiastočného kopírovania vád na základnom materiáli náterovými povlakmi, nesmie byť na povrchu základného materiálu zvýšená drsnosť. Predúpravné operácie povrchov sa zaisťujú odmastením a morením materiálu. Následne sa vytvára konverzná vrstva chromátovaním, ktorá zaisťuje dokonalú príľnavosť náterovej vrstvy k základnému materiálu a zároveň zvyšuje jeho koróznou odolnosť. Vytváranie vlastného povlaku sa robí elektrokinetickým nanášaním, ktorý zaisťuje tvorbu rovnomerného povlaku v jednej vrstve. Vrstva prášku vytvorí prechodom cez vypaľovacu pec súvislý ochranný - dekoračný povlak, ktorý zaisťuje koróznou ochranu aj pre náročné vonkajšie prostredie.

Vzhľadom k tomu, že sa v procese PNH používajú zlúčeniny  $\text{Cr}^{6+}$  je v neutralizačnom cykle zapojené dechromatizačné zariadenie, ktoré slúži na kontinuálne čistenie chrómových oplachových vôd po chromátovaní. Čistenie sa zaisťuje cez ionomeničové zariadenie využívajúce princíp výmeny iónov. Chróm je zachytávaný v kationovom (katex) a aniónovom (anex) filtri a pri regenerácii ionomeničových zariadení eluovaný (vymývaný) v koncentrovanej forme. Znečistená voda je odvádzaná z hornej časti kationového filtra a pri prechode cez kationovú masu sa katióny  $\text{Cr}^{6+}$  zachytávajú a nahrádzajú iónmi  $\text{H}^+$ . Zo spodnej časti kationového filtra je voda odvádzaná do hornej časti aniónového filtra. Pri prechode cez aniónový filter sú zachytávané chrómany a anióny a nahradené hydroxidovým aniónom  $\text{OH}^-$ .

Pri regenerácii katexu a anexu dochádza k opačnému procesu, t.j. do katexového filtra je protiprúdne privádzaný regeneračný roztok kyseliny sírovej a do anexového filtra roztok hydroxidu sodného. Pri regeneračnom procese dochádza k nahradeniu zachytených katiónov vodíkovým iónom  $H^+$  a v aniónovom filtri k nahradeniu aniónov hydroxidovým iónom  $OH^-$ . Vzniknutý eluát z katexu aj anexu sa odvádza do eluačných nádrží na neutralizáciu.

Zrážacie zariadenie slúži na zachytávanie eluátov obsahujúcich  $Cr^{6+}$  z regeneračného zariadenia s následnou redukciou  $Cr^{6+}$  na  $Cr^{3+}$ , ktorý sa vyzráža ako zrazenina  $Cr(OH)_3$ . Po jeho usadení v eluačných nádržiach sa zrazenina oddeľuje v kalolise. Po oddelení filtrát odchádza do kanalizácie a zrazenina sa skladuje na vopred určených priestoroch.

Zneškodňovanie  $Cr^{6+}$  v eluáte pozostáva z dokonalého premiešania roztoku. Po úprave pH roztoku do kyslej oblasti sa za stáleho miešania pridáva redukčné činidlo  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  (prípadne  $Na_2SO_3$  alebo  $Na_2S_2O_5$ ) za účelom redukcie  $Cr^{6+}$  na  $Cr^{3+}$ . Prevedením roztoku do alkalickej oblasti dochádza k vyzrážaniu  $Cr^{3+}$  vo forme  $Cr(OH)_3$ . Zrazenina sa oddelí a upravený filtrát je prečerpávaný do kanalizačnej siete po analýze, ktorou sa určuje množstvo Cr vo vode (nesmie presiahnuť 1 mg/l). Zrazenina, filtračný kal sa uskladňuje vo vopred pripravenej nádrži na určenom bezpečnom mieste a likviduje sa v zmysle platných legislatívnych noriem. Možnosti využitia tohto kalu nie sú veľmi známe, ale pravdepodobne by ho bolo možné využiť v priemysle farbív alebo po istej úprave opäť pre účely povrchovej úpravy hliníka alebo v garbiarstve.

Možnosti spracovania a využitia eloxačných kalov sú relatívne jednoduché, pretože analýza kalu napovedá, že sa jedná o monozložku hydratovaného oxidu hlinitého s minimálnym množstvom znečisťujúcich zložiek, ktoré neprekračujú povolené koncentračné limity.

Vo väčšine prípadov závody riešia problematiku eloxačných kalov z povrchovej úpravy hliníka a jeho zliatin anodickou oxidáciou iba deponáciou na priemyselných skládkach. Efektným riešením z hľadiska environmentálneho a ekonomického by bolo maximálne využitie odpadu pri nulovej deponácii.

Eloxačné kaly sa využili napríklad pri výrobe portlandského cementu, kde prídavok do 4 % priaznivo pôsobil na pevnosť v tlaku a ohybe a zvýšil tiež rýchlosť tuhnutia. Prídavok kalu je teda vhodné použiť pre cementy, kde sa vyžaduje rýchle tuhnutie a zvýšená pevnosť.

Kaly z anodickej oxidácie je možné využiť napríklad ako flokulanty pri čistení odpadových vôd. Kaly sa stabilizujú horúcim vzduchom pri teplote do 75 °C a následne sa pomelú na zrnitosť menšiu ako 100 µm. Získaný prášok sa pridával do znečistenej vody v dávkach v rozmedzí 25 až 75 g.l<sup>-1</sup>, čím sa vytvorila kašovitá zmes s 10% obsahom sušiny, ktorá sa premiešala a nechala stáť po dobu 30 minút. Pred stabilizovaním sa kal môže modifikovať kyselinou sírovou v množstve, ktoré je menšie ako stechiometrické množstvo Al(OH)<sub>3</sub>. Pridaním potrebného množstva hydroxidu sodného sa upravila hodnota pH modifikovaného roztoku. Okrem zníženia zakalenosti roztoku, stabilizovaný resp. modifikovaný kal znížil koncentráciu znečisťujúcich častíc najmä z hľadiska chemickej spotreby kyslíka o viac ako 90 %. Takéto kaly sa využívajú hlavne v papierenskom priemysle a v závodoch na výrobu farbív pri čistení odpadových vôd.

Inú možnosť využitia kalu ponúka odstraňovanie fluoridov z vodného roztoku sulfátu zinočnatého. Miešaním síranového roztoku s vopred určeným množstvom kalu z anodickej oxidácie hliníka a následnou separáciou sa získa čistý síranový roztok a fluoridový kal. Účinnosť odstránenia fluoridu závisí od formy hydroxidu hlinitého. Ukázalo sa, že pre odstránenie fluoridu (chemisorpciou) je potrebná prítomnosť amorfného Al(OH)<sub>3</sub>. Zaujímavým zistením bolo, že upravené kaly sa môžu použiť na odstránenie fluoridu zo zinkového elektrolytu aj v prípade 70 – 80 % obsahu vlhkosti a že anodický kal je stále efektívny aj po niekoľkých mesiacoch skladovania. Kal je tiež účinný, keď sa vysuší pri teplote 120 až 140 °C a pred použitím podrví. Fluoridový kal je možné zneškodniť v taviarni olova.

Inou možnosťou je využitie kalov na prípravu zeolitov. Bola vyvinutá dvojkroková metóda extrakcie kremíka z teplárenského popolčeka s následnou syntézou čistých zeolitov pridaním odpadového roztoku s obsahom hliníka z povrchovej úpravy hliníka a jeho zliatin anodickou oxidáciou. Zmiešané roztoky sa podrobili syntéze za atmosférických podmienok a aj pri vyššom tlaku. Výmenná kationová kapacita takýchto

zeolitov je však nižšia (30 – 65 %) v porovnaní s čistými zeolitmi a navyše použitie popolčeka nesie so sebou nebezpečenstvo zvýšeného obsahu lúhovateľných škodlivín ako sú B, Mo, As, V, Cr a Se.

Ďalšou možnosťou je využitie odpadového lúhovacieho roztoku s obsahom hliníka, používaného pri povrchových úpravách výrobkov z hliníka, pri výrobe katalyzátorov ako nosiča. Dôležitou podmienkou pre výrobu keramického nosiča katalyzátora je získanie boehmitu s veľkým merným povrchom z roztoku riadenou kryštalizáciou. Proces vyzrážania boehmitu prebieha najlepšie pri hodnotách pH 8 – 12 a v teplotnom intervale 50 – 90 °C resp. 70 – 85 °C. Vyzrážaný boehmit sa zbavuje vlhkosti lisovaním a následne vysuší vo fluidných sušiarňach.

Kaly z anodickej oxidácie hliníka je možné použiť na prípravu síranu hlinitého  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Tento proces spočíva v jednoduchom rozpustení hydroxidu hlinitého v kyseline sírovej, pričom vzniká roztok sulfátu hlinitého, ktorý sa môže použiť ako anorganické koagulačné činidlo na úpravu pitnej vody, vôd pre plavárne a na čistenie komunálnych a priemyselných odpadových vôd. Okrem toho je možné využiť priamo odpadové roztoky z anodickej oxidácie na prípravu síranu hlinito-amónneho.

Je zrejmé, že aj keď kal neobsahuje veľa nečistôt, nie je ho vhodné priamo použiť pre prípravu oxidu hlinitého pre výrobu primárneho hliníka najmä kvôli zvýšenému obsahu síranov, kremíka a železa. Sírany by bolo možné odstrániť vysokoteplotnou kalcináciou, avšak problémom by zostal obsah kremíka a železa. Tieto by bolo možné odstrániť len mokrou cestou. To je zatiaľ neekonomické, nakoľko v súčasnosti je dostatok relatívne čistejšej primárnej suroviny. Najelegantnejšie riešenie v tomto ohľade ponúka príprava síranov pre účely čistenia vôd.

Okrem zhodnocovania eloxačného kalu je možné pozorovať aj snahy o regeneráciu a využitie roztokov NaOH, ktoré sa používajú v predúprave hliníka a jeho zliatin v procese anodickej oxidácie. Spotrebované roztoky  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ktoré sa používajú ako elektrolyt pri tvorbe oxidickej vrstvy s vyšším obsahom Al, sa navrhli pre použitie v čistiarňach odpadových vôd ako flokulačné činidlo na redukciu fosfátov. Tieto roztoky sú po istom čase v procese anodickej oxidácie už nepoužiteľné v dôsledku vysokého obsahu hliníka a putujú do neutralizačnej stanice, zatiaľ čo je vhodné ich využiť

v čistiarňach odpadových vôd. Tieto roztoky sú pre účely čistenia odpadových vôd vhodné, nakoľko obsahujú hliník v rozpustnej forme (1g Al vyvráža 1g P) a dokáže absorbovať fosfáty a zlepšuje aj flokulačné procesy.

Z uvedeného prehľadu vyplýva, že existujú možnosti na využitie nielen samotného eloxačného kalu z neutralizácie, ale aj priamo samotných odpadových kyslých či zásaditých roztokov. Bolo by preto vhodné zvoliť komplexnejší prístup výrobných prevádzok k riešeniu výskytu vedľajších produktov v procese a od počiatku dbať na uzavretý cyklus výroby a nepresúvať tento problém na ďalšie subjekty. Problematika odpadových vôd z povrchových úprav kovov je veľmi široká a využitie kalov z operácií povrchových úprav rôznych kovov nie je doteraz vôbec zvládnuté.

## **5.6 Odpady vznikajúce pri výrobe odliatkov**

Pri spracovaní hliníka a zliatin (druhovýrobe) a finalizácii pre ďalšie použitie a konkrétne pri výrobe odliatkov zo zlievarenských zliatin hliníka a výrobe výliskov zo zliatin pre tvárnenie vznikajú emisie a významná skupina tuhých odpadov ako sú zlievarenské piesky a kaly z povrchovej úpravy lisovaných výrobkov. Použitie zlievarenské piesky tvoria približne 70-80 % všetkých odpadov vznikajúcich v zlievarniach.

### **5.6.1 Emisie v zlievarniach**

Zlievarenské procesy využívajúce najmä organicky viazané zlievarenské zmesi pre jadrá vyžadujú v dôsledku zvýšených nárokov na ochranu ŽP a zdravia intenzívne (a ekonomicky náročné) odsávanie a filtráciu výparov pri procese. Používanie anorganicky viazaných zmesí síce nemajú také vysoké nároky na filtráciu a odsávanie avšak pri úprave a čistení týchto anorganických zmesí je potrebné používať na zachytenie tuhých častíc odlučovače a zariadenia produkujúce prach musia byť zakrytované.

Plynné prchavé produkty reakcií a prebytočné reagenty sú emitované do ovzdušia. **Tab. 5.10** poukazuje prehľad emisií a ostatných dopadov na životné prostredie počas miešania, vytvrdzovania a skladovania foriem a jadier.

Pri úprave bentonitových zlievarenských zmesí sitovaním a pri procese chladenia vznikajú emisie tuhých častíc. Pri inštalácii odlučovača sa musí počítať s rosným bodom odsávaného vzduchu a typom častíc. Odsávaný vzduch z úpravne bentonitovej formovacej zmesi je nasýtený vodou a preto sú najvhodnejšie mokré systémy odlučovania tuhých znečisťujúcich látok (často nízkotlakého typu). Na druhej strane, mokrý spôsob sa nevyužíva, nakoľko suché odlučovanie poskytuje výhodu v možnosti čiastočnej recirkulácie častíc a eliminácie manipulovania s odpadovými vodami. Pri použití tkaninového filtra sa musí zabrániť problémom s kondenzáciou a následným upchávaním tkaniny. Po triedení častíc podľa veľkosti je potom možné vracať do etapy prípravy zmesi hrubú frakciu a časť jemnej frakcie.

Okrem zachytávania emisií prachu zo zlievarní sa pozornosť venuje tiež znižovaniu zápachu. Emisie pachu sú spojené hlavne s procesmi zahrňujúcimi pojivá piesku. Produkty pyrolýzy (rozkladu organických pojív v zmesi pri odlievaní bez prítomnosti vzduchu) sa môžu rôzniť podľa typu použitého systému, ale fenolový rozpad produktov, t.j. kresolov a xylénov je najbežnejším zdrojom zápachu kvôli nízkej hladine deketovateľnosti pachu. Použitie anorganických pojív, ako je kremičitan sodný, môže podstatne znížiť tieto emisie. Zatiaľ nie je známa účinná metóda eliminácie pachov zo zlievarní, avšak je možný spôsob adsorpcie, dospaľovanie produktov rozkladu, mokré odlučovanie a biofiltre.

V **tab. 5.11** sú uvedené charakteristiky mokrých a suchých odlučovačov používaných v zlievarniach a **tab. 5.12** je uvedené porovnanie investičných nákladov a spotrieb energie pre rôzne systémy odlučovania.

## Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I

*Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

**Tab. 5.10:** Prehľad emisií a dopadov na životné prostredie pri narábaní s formami a jadrami

Názov systému a zložky zmesi	Metóda vytvrdzovania a relatívny požiadaviek na energiu	Emisie do ovzdušia behom miešania a vytvrdzovania	Ďalšie účinky na životné prostredie
BENTONITOVÁ ZMES íl, uhoľný prach alebo jeho náhrada, voda	tlak – nízky	vylučovanie pevných častíc – žiadne podstatné emisie do životného prostredia	Je nutné vyhnúť sa prepadu zmesi okolo dopravníka, aby sa znížili emisie prchavých látok. Zníženie emisií pri miešaní nie je podstatné.
ŠKRUPINOVÁ ZMES fenol- formaldehydová živica (Novalak)	teplo – vysoký	formaldehyd, čpavok, fenol, aromatické látky, HCN	Problémom môže byť zápach, pretože ho stroje vypúšťajú do vzduchu.
ALKALICKÉ REZOLY alkalický rezol, formaldehydová živica 1. tvrdené plynom (alkalický fenolitický cold-box)  2. samotvrdnúce zmesi (alkalický fenolitický rezol)	tvrdené metylformiatovými parami – nízky  vytvrdené za studena pomocou esterov - nízky	formaldehyd, fenol, metylformiát  formaldehyd, fenol, estery	
FENOLICKÉ URETÁNY 1. tvrdené plynom: Cold-box 2. samotvrdnúce zmesi (fenolitické, uretán, nespekané)	pary amínu – nízky  samotvrdnúci s derivátom pyridínu – nízky	izokyanát (MDI), amín, formaldehyd, fenol  izokyanát (MDI), formaldehyd, fenol	Problémom je často zápach, kde sa používa amín (TEA, DMEA, DMIA), vzniká zápach a požaduje sa jeho zníženie. To sa deje spaľovaním alebo praním pomocou kyselín.
FURÁNOVÉ ZMESI kombinácia živice: fenol, furfurylalkohol, formaldehyd	vytvrdenie za studena s kyselinami - nízky	formaldehyd, fenol, furfurylalkohol, hydrosiričitan, pary kyseliny	Živice a kyseliny musia byť skladované oddelene, sú prudko exotermické.
HOT-BOX ZMESI kombinácia živice: fenol, močovina	teplo - vysoký	formaldehyd, kyseliny, furfurylalkohol	Problémom môže byť zápach, pretože ho stroje vypúšťajú do vzduchu.



**Tab. 5.11:** Vlastnosti mokrých a suchých systémov v zlievniach

Postup znižovania	Suché systémy		Mokré systémy	
	Multi cyklón	Tkaninový filter	Prúdový odlučovač	Dezintegrátor
Hladina emisie mokrých častíc	100 – 200 mg/Nm <sup>3</sup>	< 5 – 20 mg/Nm <sup>3</sup>	50 – 150 mg/Nm <sup>3</sup>	50 – 150 mg/Nm <sup>3</sup>
Investičné náklady	nízke	vysoké	nízke	stredné
Spotreba energie	nízka	nízka – stredná	vysoká	vysoká
Výhody			čiastočné zachytenie SO <sub>2</sub> . Nízke riziko spätnej syntézy	kompaktná inštalácia Nízke riziko spätnej syntézy
Nevýhody	Nízka účinnosť v prípade porušenia prúdenia (blokovanie prachu v pridelovači)	Riziko horenia, veľký objem, nebezpečie kondenzácie	Mokrú brečka, úprava odpadových vôd, strata účinnosti opotrebovaním.	Vysoká potreba energie, opotrebenie, mokrá brečka, úprava vody

**Tab. 5.12:** Údaje o investíciách a spotrebe energie pre rôzne systémy odlučovania

Odlučovač	Investičné náklady [€/Nm <sup>3</sup> ]	Spotreba energie [kW/1000 Nm <sup>3</sup> ]
Tkaninový odlučovač	2.5 – 5	1 – 3
Mokrý odlučovač	1.5 – 5	1 – 3
Biodlučovač	7.5 – 30	

Ako už bolo spomenuté, druh emisií zo zlievarní, kde sa využívajú organicky viazané zmesi, určuje najmä druh použitého pojiva a tvrdidla. Plyny z výroby jadier s chemickými pojivami obsahujú väčšinou zmes organických rozpúšťadiel. Emisie fenolu, formaldehydu alebo čpavku atď. sú omnoho nižšie. Odsávaný plyn obsahuje prchavé organické uhlíkové látky, fenoly, formaldehydy, rôzne amíny, čpavok alebo kyanovodík. Emisie vznikajú jednak pri miešaní, sušení, vstreľovaní jadier, pri vytvrdzovaní a jednak pri vytĺkaní, chladení a čistení piesku. Emisie z procesov vytvrdzovania zmesí za studena môžu byť nasledovné:

- fenolické: pary formaldehydu a fenolu; emisie sú však nevýznamné,
- furány: pary formaldehydu, fenolu, furfurylalkoholu a alkoholov; emisie sú nepodstatné,
- polyuretán: pary formaldehydu, fenolu, izokyanátu a aromatických rozpúšťadiel; emisie sú nepodstatné,
- rezol – ester: živica obsahuje nezreagovaný fenol a formaldehyd; emisie sú extrémne nízke a pre životné prostredie bezvýznamné (vo formovniach môže obťažovať zápach)
- alkydový olej: počas výroby foriem a jadier nie sú žiadne problémy s emisiami (problémy so zápachom),
- zmes vodné sklo – ester: tento proces netvorí žiadne emisné problémy.

V prípade procesov kde sa vytvrdzuje plynom, sa môžu vyskytovať emisie a pary formaldehydu, fenolu, izokyanátu a aromatických riedidiel, metylformiátu (menej toxický, nezapácha a jeho expozičná hodnota je relatívne vysoká) a oxidu siričitého. Pri procesoch vytvrdzovaných za horúca sa vyskytujú emisie fenolu, čpavku, formaldehydu a monoizokyanátov (ak živica obsahuje dusík), prachové organické zlúčeniny (VOC).

### **5.6.2 Tuhé odpady zo zlievarní**

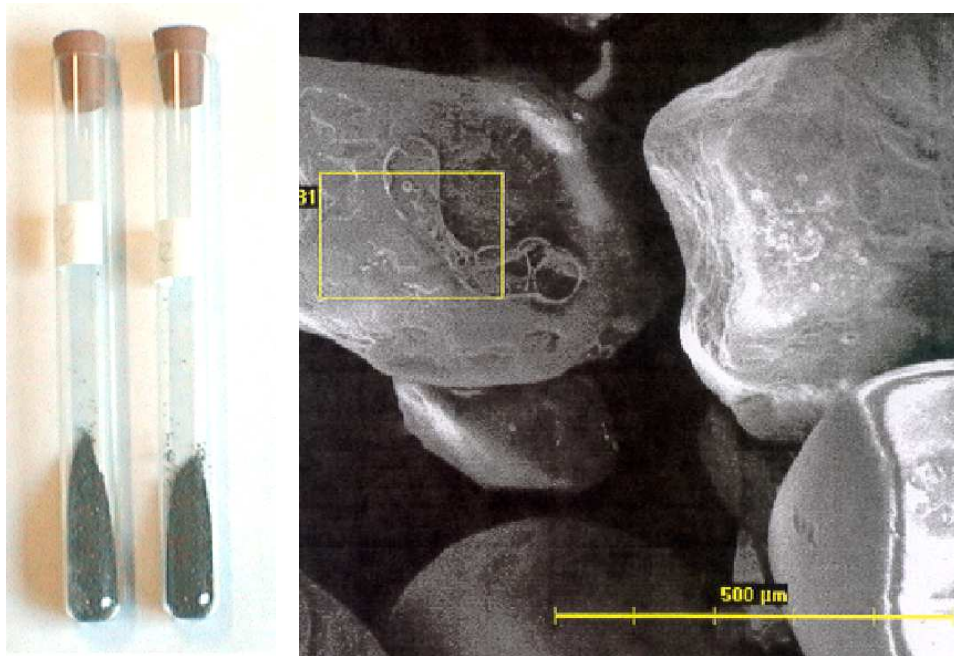
#### **Použité zlievarenské piesky**

Problematika odpadu zo zlievarní je známa už pomerne dlho, no intenzívne sa ňou zlievarne začali zaoberať až začiatkom 80-tych rokov. Táto potreba vznikla hlavne na základe ekonomických, ekologických a technických opatrení a požiadaviek. V prvom rade je to snaha o úspornejšie využitie zásob kremenného piesku a rastúce náklady na získavanie vysokokvalitných nových pieskov, snaha o zníženie nákladov na transport a uskladňovanie použitých pieskov a úspora energie a v neposlednom rade je to tendencia sprísňovania opatrení na ochranu životného prostredia.

V USA sa vyprodukuje ročne okolo 100 mil. ton zlievarenských pieskov zo zlievarní železa a neželezných kovov, pričom na svete je to asi dvojnásobok. Použité piesky sa v USA recyklujú znovu do procesu na výrobu foriem až z cca 90 %, asi 1 mil. ton na iný účel a 9 až 13 mil. ton sa však stále skládkuje. Na Slovensku sa odhaduje za rok produkcia 4000 – 5000 t použitých zlievarenských pieskov len z odlievania napr. hliníka. Prax v zlievarniach je však často taká, že opätovné použitie zmesí je relatívne nízke. Navyše, pri vysokých nárokoch na kvalitu odliatkov (pre automobilový priemysel) najmä pri použití formovacích zmesí na organickej báze je regenerácia zlievarenských pieskov zatiaľ skôr ojedinelá.

Keďže na Slovensku je tento odpad zaradovaný ako ostatný, problematika riešenia sa oddiaľuje riešenie tohto problému a tým chýba motivácia.

**Obr. 5.28** ilustruje vzhľad a detaily zlievarenských pieskov.



**Obr. 5.28:** Použitý zlievarenský piesok (vľavo organicky viazané zmesi a vpravo pohľad na mikroštruktúru použitej zmesi)

Procesy odlievania výrobkov z hliníka (podobne aj železa a iných kovov) zahŕňajú aj použitie množstva zlievarenských pieskov, anorganických a organických pojív a iných aditív. Zlievarne následne generujú odpady ako sú použité piesky so zvyškami odlievaných kovov a zlúčenín z pojív a aditív.

Prirodzené zlievarenské piesky sa vzhľadom na svoju variabilitu čoraz častejšie nahrádzajú kremennými pieskami, do ktorých sa vmiešava určené množstvo väznej prímеси (pojiva), spravidla bentonitu. Okrem toho sa používajú tiež organické pojivá na báze živíc. Zlievarenské piesky sa spravidla členia na zlievarenské piesky do foriem na oceľové odliatky, na oceľoliatinu a na piesky na sivú zliatinu a odliatky z neželezných kovov. Zlievarenský piesok je tvorený veľmi čistým kremenným pieskom o obsahu  $\text{SiO}_2$  napr. 99.8 %, poprípade zirkoničitým pieskom na odlievanie špeciálnych zliatin. Zvyšok formovacej zmesi tvoria rôzne aditíva v množstve cca 2 %. Aditíva predstavujú látky ako spojivá, tvrdidlá alebo ustáľovače. **Pojivá**, napríklad pre použitie pri odlievaní neželezných kovov (hliníka), môžu byť na báze močovínovo furánovej živice s obsahom

furfurylalkoholu a formaldehydu. V kyslom prostredí je silne exotermické a uvoľňuje formaldehyd. Ako *tvrdidlá* sa môžu využívať látky na báze dusičnanu amónneho, močoviny a ako aditíva sa používajú látky na báze síry. V spojení s hydroxidmi sa v tomto prípade tvorí amoniak a uvoľňujú sa oxidy dusíka a síry. V roli *ustal'ovača* pôsobia látky na báze roztoku síranového dechtu v benzíne a v tomto prípade sú nebezpečné reakcie so silnými oxidantami.

Primárnym zdrojom organických škodlivín v zlievarenských prieskoch sú pojivá a tvrdidlá. Medzi možné škodliviny patria látky uvedené v **tab. 5.13**, medzi ktorými je množstvo aromatických zlúčenín. Nebezpečná pri používaní organických pojív je možnosť zmeny zloženia zložiek organického pojíva v závislosti od procesu vytvrdzovania zmesí a technológie odlievania. Reaktívne organické zlúčeniny môžu vytvoriť nové nebezpečné látky vplyvom nedokonalého spaľovania v procese odlievania. Analýzy pieskov však nepreukázali prítomnosť významných množstiev týchto reaktívnych zlúčenín. Na druhej strane nižšie teploty odlievania v prípade hliníka a jeho zliatin zvyšujú riziko vyšších množstiev zvyškových organických látok v týchto pieskoch.

V jednotlivých zlievarniach sa používajú rôzne procesy odlievania, odlievajú sa rôzne kovy a zliatiny a používajú sa aj rozdielne formovacie a jadrové zmesi. Tieto znovu obsahujú rôzne prímеси, ktoré môžu byť potenciálne rozličným spôsobom škodlivé.

Hoci sa v zlievarenskom priemysle hliníka v celosvetovom meradle používa mnoho procesov, obvyčajne sú to techniky tzv. zelených pieskov, pieskov na báze furan / kyselina, fenol/ester a pieskov s obsahom kremičitanu sodného. Najstarším a v súčasnosti najpopulárnejším vo svete je systém so zeleným pieskom. Tento systém je určený na formovanie do piesku použitím prírodných zmesí a v literatúre sa označuje ako „green sand“, zelený piesok. Táto piesková zmes obecné obsahuje 85 – 90 % prírodného piesku, 4 – 10 % ílu, 2 – 5 % vody a 2 – 10 % uhlíkatých materiálov ako uhoľný prach, vratný uhoľný prach, škroby, obilniny, ostrivo, drevnú múčku a oxidy železa. Väzobná sila je tvorená hydratáciou ílu.

**Tab. 5.13:** Používané formovacie zmesi a možné prítomné škodliviny

Typ piesku	Možné škodliviny
<b>Zelené piesky</b>  <i>Použitie:</i> odlievania ocele odlievania železa odlievania hliníkových zliatin	Fenol Formaldehyd Izoformid izokyanát Difenylnitrid izokyanát Kovy (z chromitého piesku) Minerálne oleje Polymetyl – siloxán, heptán Difenylnitrid – 4,4' – diizokyanát a aromatické uhľovodíky 3,4,4 – trimetyl – 2 – cyklohexén – 1 – ton Izopropylalkohol Dimetylisopropylamín Trietylamin Hexamín
<b>Piesok + Furán / kyselina</b>  <i>Použitie:</i> odlievania ocele odlievania železa odlievania hliníkových zliatin	Furfurylalkohol Formaldehyd Fenol Toluén sulfonová kyselina Kovy (z chromitého piesku) Močovino – formaldehydová živica Benzén sulfónová kyselina p – coluenesulfónová kyselina Kyselina sírová Xylénesulfónová kyselina Kremičitan sodný
<b>Piesok + Fenol /ester</b>  <i>Použitie:</i> odlievania ocele odlievania železa odlievania hliníkových zliatin odlievania zliatin medi	Formaldehyd Fenol 4,4' – izopropylidenefenol Prolylenkarbonát Etyleneglykolmonofenyléter Metanol Metylformát Difenylnitrid – 4,4' – diisokyanát N,N' – dimetyletylamin Hexamín Kryolit Izopropanol

Pieskové zmesi na báze furán / kyselina sa najčastejšie používajú pri procesoch tvorby zlievarenských jadier. V komerčnom meradle sa používajú tri typy reakcie za studena furánovej živice obsahujúcej furfurylalkohol v rozmedzí 30 % až 90 %.

Podľa chemického zloženia možno klasifikovať živicu nasledovne:

- močovina - formaldehyd / furfurylalkohol,
- fenol - formaldehyd / furfurylalkohol,
- močovina – formaldehyd / fenol – formaldehyd / furfurylalkohol.

Piesky obsahujú množstvo organických látok, medzi inými aj polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU). Medzi najnebezpečnejšie patria naftalén a chryzenetrifenylén. Celkové množstvo zložiek PAU závisí od druhu použitého piesku a druhu odlievania. V pieskoch na báze furán / kyselina používaných pri odlievaní ocele a hliníka sa nenašla prítomnosť chryzenetrifenylénu.

Množstvo PAU zložiek z odlievania hliníka je vyššie, než z odlievania ocele. Možný dôvod je vo vyššej odlievacej teplote a menšom množstve aditív vo formovacích pieskoch pri odlievaní ocele.

### **Možnosti spracovania použitých zlievarenských pieskov**

Ako už bolo povedané, problematika odpadu zo zlievarní je známa už pomerne dlho, no intenzívne sa ňou zlievarne začali zaoberať až začiatkom osemdesiatych rokov minulého storočia. Táto potreba vznikla hlavne na základe ekonomických, ekologických a technických opatrení a požiadaviek. V prvom rade je to snaha o úspornejšie využitie zásob kremenného piesku a rastúce náklady na získavanie vysokokvalitných nových pieskov, snaha o zníženie nákladov na transport a uskladňovanie použitých pieskov, úspora energie a v neposlednom rade je to tendencia sprísňovania opatrení na ochranu životného prostredia.

Tieto požiadavky vedú v silnejúcej miere k využívaniu málo odpadových technológií, a pokračujú v podstate až k uzatvorenému kolobehu materiálov aj v rámci zlievarenského závodu.

Za škodliviny v použitých zlievarenských pieskoch možno považovať najmä prítomné organické látky, pochádzajúce z aditív, pridávaných do formovacích zmesí za účelom spevnenia a vytvrdenia. Obsah organických zložiek sa v použitých zlievarenských pieskoch mení v závislosti od druhu

použitého zlievarenského piesku, pričom obsahujú malé množstvo fenolov a polyaromatických uhľovodíkov, v ktorých je najvýznamnejšou zložkou naftalén.

Z tohto hľadiska je dôležité rozlišovať studené a horúce použité zlievarenské piesky. Studené piesky sú tvorené použitým pieskom, do ktorého sa neodlievalo, ako sú zlomky jadier, zvyšky piesku jadrovne, neodliate formy a iné. Obsah organických látok v týchto pieskoch je podstatne vyšší, ako v horúcich pieskoch, do ktorých sa odlievalo, pretože podstatná časť organických látok z takéhoto piesku sa rozložila a/alebo prešla termickou degradáciou na inertný elementárny uhlík.

Za ďalšie potenciálne škodlivé zložky možno v použitých zlievarenských pieskoch považovať ťažké kovy, ktoré by mohli pri skládkovaní postupne prechádzať do pôdy a kontaminovať spodné vody. Ich druh a zastúpenie silne závisí od druhu použitého piesku a najmä od druhu odlievaných zliatin.

Známe postupy spracovania použitých zlievarenských pieskov sa členia buď na spracovanie v rámci závodu, alebo na využitie mimo závodu. V rámci závodu možno uvažovať s nasledovnými postupmi:

- regenerácia použitých pieskov,
- recyklácia,
- deponovanie na špeciálnych skládkach.

Vyvinulo a odskúšalo sa niekoľko metód regenerácie takýchto pieskov, ako:

- mechanická (otĺkanie, odieranie, vibrovanie, obrusovanie),
- pneumatická (narážanie),
- tepelná (vo fluidnej vrstve, vo vibračnom reaktore, v rotačnej peci a pod.),
- mokrá cesta,
- mnohostranná kombinácia jednotlivých regeneračných metód.



Jednotlivé typy regenerácie použitých zlievarenských pieskov možno opísať nasledovne:

Pri suchej mechanickej regenerácii sa zvyšky obálok pojiva jednotlivých pieskových zŕn rozrušia udieraním a trením. Uvoľnené zvyšky pojiva, jemné podiely a iné škodliviny sa postupne odsávajú. Z pohľadu vlastného princípu je suchá mechanická regenerácia univerzálna, čo znamená, že ju možno použiť ako pre zmesi s organickými, tak aj s anorganickými pojivami. S ohľadom na konštrukčnú jednoduchosť použitia jednotlivých stupňov suchej regenerácie je tento typ investične aj prevádzkovo menej nákladný ako ostatné postupy. Pri príprave nových zmesí s anorganickým pojivom možno použiť až 50 % mechanicke regenerovaného piesku a u zmesí s organickým pojivom až 70 % tohto piesku. Toto rozdielne využitie regenerátu vyplýva z rozdielných adhézných síl pojiva k povrchu kremenného zrna. Organické pojivá s veľmi nízkou adhéznou pevnosťou sa ľahko odstraňujú z povrchu kremenného zrna, a preto je tento postup regenerácie pre furánové a fenolové zmesi ekonomicky najvýhodnejší.

Suchá mechanická regenerácia sa často považuje za výhodnejšiu ako je tepelná, pretože vnútorný povrch po mechanickej regenerácii ostáva z veľkej časti zablokovaný zvyškami pojiva, čím klesá nasiakavosť zrna a aj spotreba pojiva pre prípravu zmesi pri zachovaní rovnakej hrúbky obálky a pevnosti. Zvyšky pojiva taktiež umožňujú vyšší stupeň voľnosti pri tepelnej dilatácii zŕn a klesá tak výskyt zlievarenských vŕad.

Pri suchej pneumatickej regenerácii sa, podobne ako pri mechanickej, rozrušia zvyšky obálok zrna v prúde stlačeného vzduchu vzájomným trením a oterom o liatinový tanier. Využitie regenerátu do nových zmesí je pri pneumatickej regenerácii o niečo vyššie ako pri mechanickom postupe. Intenzívnym oterom u ostrív pri suchej regenerácii taktiež dochádza k zaobľovaniu zŕn. Pneumatická regenerácia prináša najlepšie výsledky u furánovej zmesi, kde sa dosiahlo najväčšie zníženie škodlivých podielov v regeneráte a obsah zvyškového organického pojiva klesol na jednu tretinu až jednu štvrtinu pôvodného množstva. Napríklad, účinnosť regeneračnej jednotky POLKO je bez ohľadu na druh pojiva vyššia ako 80 %, čo znamená, že zo 100 t vratného materiálu vzniklo 80 t kvalitného regenerátu. Preto sa pneumatická regenerácia zaraďuje medzi ekonomické a univerzálne postupy.

Princíp mokrej regenerácia spočíva v prevedení zvyškov pojív do roztoku a ich odstránenie praním. Pri tomto spôsobe regenerácie sa vratná zmes prepiera prúdom vody v pračkách, čím sa z povrchu zrn ostriava odstráni povlak oxidov a zároveň prach, takže zostatok je čisté kremičité ostriavo. Po praní je potrebné ostriavo sušiť. Mokrú regeneráciu je ekonomická hlavne tam, kde tvorí komplex s pieskovým a čistiarenským hospodárstvom, t.j. realizuje sa čistenie odliatok tlakovou vodou.

Pri tepelnej regenerácii prebieha spaľovanie pojíva v prebytku vzduchu pri teplotách 700 – 900 °C v regeneračnej jednotke, ktorá sa vykuruje napríklad zemným plynom. Menej účinné organické pojíva, ktoré musia mať v zmesi vyššiu koncentráciu, spaľovaním uvoľňujú toľko tepla za priebehu exotermickej reakcie, že príkon horákov sa môže podstatne znížiť. Súčasťou zariadenia, mimo intenzívneho odsávania, je sušenie piesku a neutralizácia všetkých plynných splodín, takže z regeneračnej jednotky neunikajú žiadne exhaláty. Zariadenie je nákladné, vhodné výlučne pre spáliteľné organické pojíva. Pre prípravu nových zmesí je možné použiť viac než 90 % regenerátu, bez toho aby tento podiel nepriaznivo ovplyvnil mechanické a technologické vlastnosti zmesi. Rovnako dochádza k zníženiu plynatosti novo pripravenej zmesi a zníženie obsahu dusíka, čo vedie k zamedzeniu vzniku exogénnych bublín.

Chemická regenerácia sa realizuje pomocou organických rozpúšťadiel, ktoré rozpúšťajú zvyšky pojív. Tento postup je veľmi účinný, avšak veľmi neekonomický, a preto má zatiaľ iba teoretickú hodnotu. Pre regeneráciu ostriava z furánovej zmesi je možno použiť napríklad rozpúšťanie v etanole.

Určiť druh regeneračného postupu nie je problematické, ak sa pracuje s jednotnou zmesou. V praxi sa však často možno stretnúť so zmesami náhodného zloženia niekoľkých pojívočných anorganických aj organických systémov. Potom je dôležité rozhodnúť, pre aký druh zmesi bude regenerát použitý a stanoviť ekonomický podiel regenerátu v novej zmesi a pomocou overovacích prevádzkových skúšok určiť najvhodnejšie zariadenie aj skutočné optimálne zloženie zmesi.

Využitie použitých zlievarenských pieskov mimo zlievarne zahŕňa niekoľko možností s niektorými menšími obmedzeniami, ako:

## Environmentálne aspekty výroby ťažkých kovov I

### *Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

---

- v maltách a betónoch, pokiaľ sa ako pojivo použilo vodné sklo,
- ako zálievkové zmesi a injektážne malty, ak obsahujú bentonit,
- pri úprave zdevastovaných plôch, pri profilovaní terénu a výstavbe telies komunikácií – využívajú sa hlavne bentonitové zmesi,
- zavážky skládok komunálneho odpadu – najvýhodnejšie sú zmesi s vodným sklom,
- ako korekčná surovina pri výrobe portlandského cementu – vhodné sú piesky bez obsahu ťažkých kovov a alkálií, napr. zvyšky jadier a nepoužitých organických pojív,
- ako minerálna prísada do asfaltových zmesí – neregenerované zmesi so živicovými pojivami,
- substráty pre poľnohospodárstvo a záhradníctvo,
- využitie ako krycie vrstvy na skládkach,
- použitie pri postupoch kompostovania,
- pri výrobe minerálnej vlny.

V každom prípade je potrebné každý konkrétny použitý zlievarenský piesok podrobiť testovaniu na vhodnosť toho - ktorého použitia, spracovania, či regenerácie vzhľadom na jeho konkrétne zloženie a charakteristiky.

Výber a vhodnosť zvolenej regeneračnej metódy sú dané typom pojiva v zlievarenskom piesku. Ekonomika regeneračného procesu je prísne špecifická pre každý zlievarenský závod a závisí v prvom rade od množstva produkovaného použitého piesku. Recyklácia závisí od mnohých faktorov a vyžaduje množstvo experimentálnych overení pre dané regenerované a aktuálne používané formovacie systémy. Deponovanie použitých pieskov sa stáva čoraz ekonomicky nevýhodnejšie a z ekologického hľadiska, a teda ochrany životného prostredia je potrebné v oblasti ich spracovania uvažovať v širších dimenziách do budúcnosti.

## **5.7 Zhrnutie environmentálnych aspektov výroby hliníka**

Každá výrobná činnosť so sebou prináša problém vzniku odpadov a vedľajších produktov rôzneho charakteru. Výnimkou nie je ani priemysel hliníka. Celý cyklus výroby primárneho hliníka pozostáva z viacerých principiálne samostatných blokov, v ktorých v každom vzniká typický druh odpadu. Aj keď technika napreduje míľovými krokmi a modernizácia technológií je už každodenným trendom, nemožno povedať že sa intenzívne približujeme k preferovaným bezodpadovým technológiám. Tieto sú zatiaľ viac želaním, ako realitou, hoci systematickým výskumom a vývojom sa postupne uplatňujú prvky maloodpadových technológií a stále viac a viac sa znižujú množstvá a výskyt environmentálne škodlivých odpadov, najmä v plynnej forme. Tento trend je tiež podporovaný neustále sprísňujúcou sa legislatívou. Techniky zachytávania a čistenia spalín sú v súčasnosti pomerne dobre zvládnuté, zatiaľ čo spracovanie kvapalných a najmä tuhých odpadov sú vzhľadom na svoju rozmanitosť chemických, fyzikálnych, fyzikálno-chemických, mineralogických, štruktúrnych vlastností a tiež z hľadiska kvantitatívneho nie úplne zvládnuté. Tieto vyžadujú stále sofistikovanejšie prístupy a prispôsobovanie sa súčasným trendom techniky, najmä vzhľadom na rýchle zmeny požiadaviek trhu na kvalitu výrobkov.

Vzhľadom na rozmanitosť odpadov z tejto výroby sa pozornosť zameriavala prevažne na najviac problémové tuhé odpady vznikajúce v základných štyroch etapách výroby hliníka:

- výroba oxidu hlinitého,
- elektrolýza hliníka,
- tavenie, rafinácia hliníka a príprava zliatin,
- spracovanie hliníka do polotovarov – druhovýroba.

Významné, čo do množstva a nebezpečnosti sú červený kal z výroby oxidu hlinitého, vybúrané katódové bloky z elektrolýzy hliníka a hliníkové stery a soľné trosky z operácií tavenia a rafinácie hliníka a jeho zliatin. Nebezpečnými sú aj ďalšie odpady ako dechty, uhlíkové prachy a žiaruvzdorné hmoty znečistené nebezpečnými látkami, kal hydroxidu

chromitého z povrchovej úpravy hliníkových výrobkov, ktorých množstvo nie je tak vysoké, prípadne majú svoje využitie a venuje sa im menšia pozornosť. Medzi ďalšie tuhé odpady, ktorými sa je potrebné zaoberať, hoci nemajú charakter nebezpečného odpadu, ale sú kritické najmä z hľadiska produkovaného množstva sú použité zlievarenské piesky a kaly hydroxidu hlinitého z anodickej oxidácie.

Nebezpečné sú tiež emisie zlúčenín na báze fluóru a chlóru, organických látok, CO, SO<sub>2</sub> a iných, okrem toho kyslé, zásadité roztoky, oplachové a chladiace vody s obsahom organických znečisťujúcich látok alebo s obsahom ťažkých kovov. Avšak je nutné povedať, že limity emisií a najvyššie prípustné koncentrácie (NPK) pre odpadové vody sú dané zákonom a závody musia tieto nariadenia rešpektovať a fungovanie výroby je podmienené plnením týchto kritérií. Z toho vyplýva aj trend vyvíjať čo najúčinnnejšie metódy zachytávania a čistenia spalín a odpadových vôd. Tak je to aj v prípade emisií a odpadových vôd pri výrobe hliníka. Na druhej strane u tuhých odpadov nie sú v pravom slova zmysle stanovené limity ani na ich zloženie ani na množstvo a charakter. Jediné, čím sú spoločnosti postihované, sú vyššie poplatky za skládkovanie alebo bezpečné zneškodňovanie nebezpečných odpadov. Tento spôsob však nie je dostatočne účinný a trendom, nielen na Slovensku, je zväčša skládkovanie väčšiny tuhých odpadov. Tým dochádza k lokálnemu hromadeniu odpadov a potenciálnemu ohrozovaniu životného prostredia nielen v rámci krajiny, ale aj v globálnejšom meradle.

Situácia v oblasti spracovania najmä tuhých odpadov aj na Slovensku je vážna a existuje málo relevantných informácií a povedomia širšej najmä odbornej verejnosti o množstve a charaktere odpadov, vznikajúcich v priemyselnej výrobe. Zároveň systém zaraďovania jednotlivých odpadov do skupín a kategórií nie je jednoznačný a zrozumiteľný a vytvára priestor pre isté nezrovnalosti a dokonca špekulácie.

Na druhej strane možno však pozorovať zlepšenie celkovej situácie v oblasti nakladania s odpadmi v priemyselnom sektore. Tento trend a vytváranie spoločných európskych noriem je tiež podnetom okrem iného k presadzovaniu jednotného spôsobu nakladania s odpadmi a k zvýšeniu záujmu o ochranu životného prostredia uplatňovaním systému integrovanej

## **Environmentálne aspekty výroby ťahkých kovov I**

### *Výroba hliníka, výskyt a možnosti spracovania odpadov vznikajúcich pri výrobe hliníka*

---

prevencie a kontroly znečistenia životného prostredia a presadzovaním zavádzania BAT („Best Available Technology“), resp. BPT („Best Practicable Technology“) vo výrobných prevádzkach a znižovania škodlivých vplyvov najmä na ovzdušie a vody, nakoľko tieto môžu priamym spôsobom ohroziť život. Tieto tendencie by mali tiež smerovať k prevencii tvorby nebezpečných druhov tuhých odpadov, čo sa v podstate deje už v prípade elektronického a elektrotechnického odpadu.

## **Zoznam použitej a odporúčanej literatúry**

- [1] MICHNA Š. a kol. 2005. Encyklopedie hliníku. Alcan Děčín Extrusions, s.r.o. Děčín. Adin, s.r.o Prešov. s. 699. ISBN 80-89041-88-4.
- [2] MIŠKUFOVÁ A., HAVLÍK T. 2013. Spracovanie a recyklácia hliníkových odpadov. Košice. Vydavateľstvo Equilibria. s. 386.
- [3] KAFKA, R., ČAMBÁLOVÁ, L. 2001. Z dejín výroby hliníka na Slovensku. Vydavateľstvo Geografie. Martin. ISBN 80-88892-39-2
- [4] DANĚK, V., CHRENKOVÁ, M., SILNÝ, A. 1997. Elektrolytická výroba hliníka. Ústav anorganickej chémie SAV Bratislava. Slovalco, a.s., Žiar nad Hronom.
- [5] KVANDE H. 2008. Development of aluminium production capacity in the Middle East and Siberia Light Metals. Ed. By David H. DeYoung, TMS 2008.
- [6] REUTER M. A. a kol. 2005. The metrics of material and metal ecology: Harmonizing the resource, technology and environmental cycles, Developments in Mineral Processing, Elsevier. ISBN: 978-0-444-51137-9.
- [7] BELJAJEV A. I. 1954. Hutnictví lehkých kovů. SNTL. Praha.
- [8] POLMEAR I. J. 1995. Light Alloys: Metallurgy of the Light Metals. John Wiley Sons.
- [9] ALTENPOHL D. 1994. Aluminium von Innen – Das Profil eines modernen Metalles. 5. Auflage. Aluminium – Verlag. Duesseldorf. s. 433. ISBN 3-87017-235-5.
- [10] CHOATE W. T, GREEN J. A. S. 2003. U.S. Energy Requirements for Aluminum Production: Historical Perspective. Theoretical Limits a New Opportunities. [online]. [cit. 2006-10-15]. Dostupné na internete: <[http://www.sacat.net/docs/resources/US\\_Energy\\_Requirements\\_for\\_Aluminum\\_Production.pdf](http://www.sacat.net/docs/resources/US_Energy_Requirements_for_Aluminum_Production.pdf)>.
- [11] LEHNERT W. a kol. 1996. Aluminium – Taschenbuch. Aluminium – Verlag. Duesseldorf. s. 654. ISBN 3-87017-242-8.
- [12] TAKÁČOVÁ Z., MIŠKUFOVÁ A. 2011. Základné informácie o odpadoch. Vydavateľstvo Equilibria. s. 236.

- [13] MIŠKUFOVÁ A. 2008. Získavanie využiteľných látok spracovaním odpadov z výroby hliníka – hliníkových sterov. Zborník z odborného seminára pri príležitosti životného jubilea prof. Ing. M. Štofka, CSc., „Moderné trendy v spracovaní druhotných zdrojov neželezných kovov“. Herľany. s. 82 – 87. ISBN 978-80-8073-966-9.
- [14] Integrovaná prevence a kontrola znečistení. Referenční materiál nejlepších dostupných technik pro kovárny a slévárny. Květen 2005. BREF – Kovárny a slévárny. [online]. [cit. 2008-11-12]. Dostupné na internete: <[http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/\\$pid/CENMSFLZ5WY4/\\$FILE/BREF\\_ECM\\_PRILOHY\\_13\\_15.pdf](http://www.cenia.cz/web/www/web-pub2.nsf/$pid/CENMSFLZ5WY4/$FILE/BREF_ECM_PRILOHY_13_15.pdf)>.
- [15] Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC) Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industrie. 2001. Documents of European Commission. [online]. [cit. 2009-06-14]. Dostupné na internete: <<http://www.prtr-es.es/data/images/bref%20metalurgia%20no%20f%C3%A9rrea%20i-4cde805e16d2361f.pdf>>.
- [16] Primary Aluminium Production. [online]. [cit. 2013-11-03]. Dostupné na internete: <<http://www.world-aluminium.org/statistics/>>.
- [17] ZHENG L. SORIA A. 2007. Prospective Study of the World Aluminium Industry. [online]. [cit. 2012-04-08]. Dostupné na internete: <<ftp://ftp.jrc.es/pub/EURdoc/JRC40221.pdf>>.
- [18] Zákon NR SR č. 223/2001 Z.z., o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [19] Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z.z. ktorou sa ustanovuje katalóg odpadov.
- [20] Vyhláška MŽP SR č. 706/2002 Z. z. o zdrojoch znečisťovania ovzdušia, o emisných limitoch, o technických požiadavkách a všeobecných podmienkach prevádzkovania, o zozname znečisťujúcich látok, o kategorizácii zdrojov znečisťovania ovzdušia a o požiadavkách zabezpečenia rozptylu emisií znečisťujúcich látok (zákon o ovzduší)
- [21] Zákon NR SR č. 245/2003 Z. z., o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov, z 19 júna 2003.



- [22] ENVIROPORTAL: informačný portál rezortu MŽP SR, Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2011. [online] [cit. 2013-02-12]. Dostupné na internete: <<http://www1.enviroportal.sk/spravy-zp/detail?stav=52>>.
- [23] CIRCABC – Communication and Information Resource Centre for Administrations, Businesses and Citizens. [online]. [cit. 2013-01-07]. Dostupné na internete: <<https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>>.
- [24] Best Available Techniques (BAT). Reference Document for the Non – Ferrous Metal Industries. [online] [cit. 2013-03-19]. Dostupné na internete: <[http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/NFMbw\\_17\\_04-03-2013.pdf](http://eippcb.jrc.es/reference/BREF/NFMbw_17_04-03-2013.pdf)>.
- [25] STN EN ISO 14001:2004 Systémy environmentálneho manažérstva. Požiadavky s pokynmi na použitie, Jún 2005
- [26] GANGULY. D. Environmental Aspects. [online]. [cit. 2013-03-19]. Dostupné na internete: <<http://www.ars.usda.gov/SP2UserFiles/Place/53060000/EMS/EnvironmentalAspectsTheBasics.pdf>>.
- [27] Ochrana ovzdušia. [online]. [cit. 2013-02-09]. Dostupné na internete: <<http://portal.gov.sk/Portal/sk/Default.aspx?CatID=41&etype=2&aid=409>>.
- [28] International Aluminium Institute. 2010. Global Aluminium Industry Sustainability Scorecard 2009 [online]. [cit. 2010-01-10]. Dostupné na internete: <<http://www.world-aluminium.org/cache/fl0000399.pdf>>.
- [29] WELCH B. J. 1999. Aluminium Production Paths in the New Millennium. JOM 51 (5). s. 24 – 28. [online]. [cit. 2009-06-11]. Dostupné na internete: <<http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9905/Welch-9905.html>>.
- [30] Primary Aluminium Production. [online]. [cit. 2011-05-12]. Dostupné na internete: <<http://www.world-aluminium.org/Statistics/Current+statistics>>.
- [31] U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey. 2011. Mineral Commodity summaries 2011. [online]. ISBN 978–1–4113–3083–2, [cit. 2011-07-10] Dostupné na: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf>>.

- [32] RAMSELL P. 1998. Reducing the environmental impact of meeting processes for Aluminium casting production. *Foundryman* 91 (4). s. 132 – 137.
- [33] PAWLEK R. P. 1999. Spent Potlining: an Update, Proceedings – Al symposium. [online]. [cit. 2010-03-19]. Dostupné na internete: <<http://my.alacd.com/tms/2012/1313.pdf>>.
- [34] Portland Aluminium Project: Spent Potlining (SPL) Recycling Process, Publik. 2002. [online]. [cit. 2005-09-12]. Dostupné na internete: <<http://www.environment.deh.gov.au>>.
- [35] BRUNORI C. a kol. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials B117*. s. 55–63
- [36] MANFREDI O. a kol. 1997. Characterizing the Physical and Chemical Properties of Aluminum Dross. *JOM*. s. 48 – 51.
- [37] Sector Strategies Division. U.S. Environmental Protection Agency. Washington. DC: Beneficial reuse of foundry sand: A review of state practice and regulations. December 2002. s. 1 – 35.
- [38] BRANDŠTETR J., RUSÍN K. 2000. Využití odpadních formovacích směsí v různých odvětvích průmyslu z hlediska odběratele. *Slévarenství* 7 – 8. s. 320 – 323.
- [39] ORKAS J. 2000. Environmentální a technické požadavky na využití použitých slévarenských směsí. *Slévarenství* 7 – 8. s. 326 – 329.
- [40] FILOMENA B. a kol. 1999. Use of aluminium hydroxide sludges from anodising plants as a flocculant in the purification of wastewater. In: Patent No. ES2133127.
- [41] MIŠKUFOVÁ A., KRIŠTOFOVÁ S. 2002. Spracovanie neutralizačných kalov z galvanického pokovovania. Zb. „Recyklace odpadu VI“. Košice. s. 165 – 170.