Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Možnosti získání vybraných neželezných kovů recyklací kovonosných odpadů.
Possibilities of obtaining selected non-ferous metals by recycling of metal-bearing wastes.

2018 **Hana Rigoulet**

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace

Zadání bakalářské práce

Student: **Hana Rigoulet**

Studijní program: B3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911R033 Recyklace materiálů

Téma: Možnosti získání vybraných neželezných kovů recyklací kovonosných odpadů.
Possibilities of obtaining selected non-ferrous metals by recycling of metal-bearing wastes.

Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíl práce.
2. Vypracování literární rešerše z domácí a zahraniční literatury k dané problematice.
3. Popis známých postupů při recyklaci kovonosných odpadů.
4. Posouzení materiálových a technologických možnosti zpracování odpadů hydrometalurgicky cementací.
5. Závěr – celkové hodnocení, perspektivy.

Seznam doporučené odborné literatury:

[1] NEELAMEGGHAM, N.,R. Rare Metal Technology 2014. Wiley. Canada. 2014. ISBN 978-1-118-88882-7
[2] ŠTOFKO, M., ŠTOFKOVÁ, M. Neželezné kovy. Košice, 2000. ISBN 80-7099-527-0
[3] KOMOROVÁ, L., IMRIŠ, I. Termodynamika v hutnictve. Alfa. 1991. ISBN 80-05-01077-X
[4] Rewas 2008, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. ISBN 978-0-87339-726-1
[5] BABICH, A. et al. Ironmaking (Textbook), RWTH Aachen University, Departm. of Ferrous Metallurgy, Wissenschaftsverlag Mainz in Aachen, 2008. ISBN 3–861130–997–1.
[6] KNEPPER, M. et al. Reaktionskinetic von Reduktionstragern im Hochofen und Schmelzvergaser. Tagungsband 27. Aachener Stahlkolloquium, Eurogress Aachen, 2012, s. 85-96. ISBN 978-3-941704-24-4.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Silvie Brožová, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2017
Datum odevzdání: 07.05.2018

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA Fakulta metalurgie a mat. inženýrství OSTRAVA

prof. Ing. Miroslav Kursa, CSc.
vedoucí katedry

prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

1. Titulní list
2. Originál zadání BP
3. Zásady pro vypracování BP
4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení
5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky
6. Obsah BP
7. Textová část BP
8. Seznam použité literatury
9. Přílohy

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce" následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce" jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právnickými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závarkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků.
Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra . . . . . .

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2017/2018.

Ostrava 13. 11. 2017

Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);

- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);

- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;

- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;

- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);

- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě ...7.5.2018...

...Hana Rigoulet...

podpis (jméno a příjmení studenta)

PODĚKOVÁNÍ

Tato bakalářská práce byla řešena v rámci projektu INTERREG CZ.11.3.119/0.0/0.0/16_013/0000639 a projektu č. LO1203 „Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky a SGS SP 2018/100.

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu práce paní doc. Ing. Silvii Brožové Ph. D. za odborné vedení bakalářské práce a její cenné rady a připomínky. Rovněž bych chtěla poděkovat své rodině za trpělivost a schovívavost po celou dobu mého vysokoškolského studia, jehož primární fázi tato práce uzavírá.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je zaměřena na problematiku možnosti získání vybraných neželezných kovů cestou recyklace kovonosných odpadů.

Věnuje se schématickému roztřídění odpadních materiálů a také rozdělení odpadu s obsahem neželezných kovů. Obsahuje vybrané metody pro zpracování kovonosných odpadů a charakteristiku tří vybraných neželezných kovů – mědi, olova a zinku.

Součástí práce je také praktická část, ve které jsou zdokumentovány možnosti využití hydrometalurgických metod zpracování vybraných kovonosných odpadů, a získání majoritních kovů procesem cementace. Praktická část byla realizována v laboratořích, kterými je vybavena katedra Neželezných kovů, rafinace a recyklace na Vysoké škole báňské – Technické univerzitě v Ostravě.

Klíčová slova: odpad, recyklace, kovy, hydrometalurgie

ABSTRACT

This bachelor thesis focuses on the problematics of obtaining non-ferrous metals through recycling metal-containing waste.

It schematically sorts waste materials and includes clasification of waste containing non-ferrous metals.

The thesis also shows different metalworking methods used for processing metal-containing waste and the characteristics of three selected basic non-ferrous metals - copper, lead and zinc. There is also a practical part of the thesis that documents possibilities of using hydrometallurgical methods to process some kinds of metal-containing waste materials and therefore obtaining major metal through cementation process. The practical part took place at university laboratories provided by the department of non-ferrous metals, refining and recycling.

Key words: waste, recycling, metals, hydrometallurgy

Obsah

Úvod 1
1. Specifikace odpadu dle zákona č. 185/2001 Sb. 2
1.1. Skupiny katalogů odpadů 3
1.2. Nebezpečný odpad 4
1.3. Zastoupení těžkých kovů v odpadech 5
1.4. Význam recyklace odpadových materiálů 7
2. Rozdělení odpadů dle obsahu kovů 8
2.1. Producenti kovonosných odpadů 8
2.2. Rozdělení kovonosných odpadů 9
3. Vybrané neželezné kovy v kovonosných odpadech a jejich charakteristika 11
3.1. Měď 11
3.2. Olovo 13
3.3. Zinek 15
4. Recyklační metody kovonosných odpadů 17
4.1. Kovonosné odpady z výroby železa a oceli 17
4.2. Zpracování odpadů mědi, olova a zinku 19
4.2.1. Odpady s obsahem mědi 20
4.2.2. Odpady s obsahem olova 21
4.2.3. Odpady s obsahem zinku 21
5. Praktická část 22
5.1. Teorie cementace 22
5.2. Analýza chemického složení vzorků kovonosných odpadů 24
5.3. Loužení vzorků vysokopecního odpadu 27
5.4. Cementace výluhu 29
5.5. Analýza chemického složení po procesu cementace 31
5.6. Zobrazení pomocí mikroskopu 32
Závěr 33
Seznam použité literatury a zdrojů 34

Úvod

V rámci Moravskoslezského kraje dochází vzhledem k rozvinutému průmyslu k tvorbě značného množství kovonosného odpadu, který je nutno ekologicky zneškodnit, a také jej opětovně využít ve výrobě. Jeho recyklace nám umožní získat druhotné suroviny.

V celosvětovém měřítku je těžba primárních surovin z dostupných zdrojů technologicky, ekologicky i ekonomicky obtížná. Množství primárních zdrojů je omezené a pokud se do budoucna chceme vyvarovat vyčerpání těchto zdrojů, je nutné se zaměřit na recyklaci kovonosných odpadů a zisku druhotných surovin s obsahem zájmových kovů. Je to i jeden ze strategických cílů Ministerstva životního prostředí.

V současné době jsou již technologie na zpracování druhotných surovin na takové úrovni, aby mohly být plně využity a jsou v popředí zájmu Česká republiky. Trend recyklace kovonosných odpadů a s tím související zisk druhotných surovin s podílem zájmového kovu roste a je zřejmá i podpora v této problematice.
Nespornou výhodou recyklace není pouze hledisko ochrany životního prostředí, ale jedná se i o úsporu energetickou, ekonomickou a materiálovou.

Tato práce se zaměřuje na možnost získání třech vybraných neželezných kovů recyklací odpadů. Jsou to kovy, jejich využití je prokazatelně stále velmi vysoké a ekologické zneškodnění těchto kovů je velkou finanční, ale i procesní a legislativně složitou zátěží pro původce.

1. Specifikace odpadu dle zákona č. 185/2001 Sb.

Pojem odpad je podle zákona každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů.

Podle základních fyzikálních vlastností je členíme na plynné, kapalné, tuhé a směsné. Dále dle původu na výrobní a spotřební a dle využitelnosti na využitelné a nevyužitelné. Z hlediska vlivu na člověka na nebezpečné a ostatní.

Kvůli svým specifickým vlastnostem a různému riziku ohrožení životního prostředí vyžaduje každý tok odpadů specifické nakládání. Základní pravidla pro nakládání s odpady jsou stanovena tímto zákonem o odpadech a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů a jeho prováděcími právními předpisy. Pravidla jsou v souladu s právem Evropské unie. Kovonosné odpady obsahují ve velké míře kovy těžké, které spadají do seznamu nebezpečných odpadů, vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 381/2001 Sb., která stanovuje Katalog odpadů a ucelený seznam nebezpečných odpadů.

V zákoně je rovněž důležitá i vyhláška 27/2015 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady [1].

Vedle odpadů z výrobních procesů vznikají i odpady při těžbě surovin a při spotřebě čehokoliv. Odpady ze spotřeby vznikají při využití výrobků nebo při jejich odstranění po ukončení jejich životnosti. Uzavřené materiálové cykly vyžadují dodávku energie. Vznik odpadů je nevyhnutelný i při 100 % recyklaci, protože proces dodávky energie pro recyklaci produkuje odpad.

Všechny odpady představují potencionální ohrožení prostředí a lidského zdraví. Mnoho odpadů, které nyní vznikají průmyslovými procesy jsou mimořádně nebezpečné. Určité látky v odpadech se nacházející jsou toxické, jak pro člověka, tak pro prostředí. Patří zde nejen těžké kovy, ale i řada organických sloučenin.

Z těchto důsledků nejen výroby musí vycházet moderní přístup k ochraně prostředí a k odpadovému hospodářství, zejména k čistým technologiím, pokud je to jen trochu možné, jejichž hlavním cílem je minimalizace emisí do prostředí [2].

1.1. Skupiny katalogů odpadů

Při zařazování odpadu se postupuje systematicky podle odvětví, oboru či technologického procesu při vzniku odpadu (Tab. č. 1).

Tab. č. 1 Skupiny katalogu odpadů z Vyhlášky 93/2016 Sb. [1]

01	Odpady z geologického průzkumu, těžby, úpravy a dalšího fyzikálního a chemického zpracování nerostů a kamene
02	Odpady z prvovýroby v zemědělství, zahradnictví, myslivosti, rybářství, lesnictví a z výroby a zpracování potravin
03	Odpady ze zpracování dřeva a výroby desek, nábytku, celulózy, papíru a lepenky
04	Odpady z kožedělného, kožešnického a textilního průmyslu
05	Odpady ze zpracování ropy, čištění zemního plynu a z pyrolytického zpracování uhlí
06	Odpady z anorganických chemických procesů
07	Odpady z organických chemických procesů
08	Odpady z výroby, zpracování, distribuce a používání nátěrových hmot (barev, laků a smaltů), lepidel, těsnicích materiálů a tiskařských barev
09	Odpady z fotografického průmyslu
10	Odpady z tepelných procesů
11	Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů a z hydrometalurgie neželezných kovů
12	Odpady z tváření a z fyzikální a mechanické úpravy povrchu kovů a plastů
13	Odpady olejů a odpady kapalných paliv (kromě jedlých olejů a odpadů uvedených ve skupinách 05 a 12)
14	Odpady organických rozpouštědel, chladiv a hnacích médií (kromě odpadů uvedených ve skupinách 07 a 08)
15	Odpadní obaly, absorpční činidla, čisticí tkaniny, filtrační materiály a ochranné oděvy jinak neurčené
16	Odpady v tomto katalogu jinak neurčené
17	Stavební a demoliční odpady (včetně vytěžené zeminy z kontaminovaných míst)
18	Odpady ze zdravotní nebo veterinární péče a /nebo z výzkumu s nimi souvisejícího (s výjimkou kuchyňských odpadů a odpadů ze stravovacích zařízení, které bezprostředně nesouvisejí se zdravotní péčí)
19	Odpady ze zařízení na zpracování (využívání a odstraňování) odpadu, z čistíren odpadních vod pro čištění těchto vod mimo místo jejich vzniku a z výroby vody pro spotřebu lidí a vody pro průmyslové účely
20	Komunální odpady (odpady z domácností a podobné živnostenské, průmyslové odpady a odpady z úřadů) včetně složek z odděleného sběru

1.2. Nebezpečný odpad

Nebezpečným je takový odpad, který dosahuje jednoho a více kritérií nebezpečnosti (vlastností). Definice nebezpečných vlastností je uvedena ve vyhlášce MŽP a MZ – celkově stanovuje 15 bodů – nebezpečných vlastností (Tab. č. 2) [1].

Tab. č. 2 Nebezpečné vlastnosti odpadů z Vyhlášky 94/2016 Sb. [1]

HP1	Výbušné
HP2	Oxidující
HP3	Hořlavé
HP4	Dráždivé – dráždivé pro oči a pro kůži
HP5	Toxicita pro specifické cílové orgány, toxicita při vdechnutí
HP6	Akutní toxicita
HP7	Karcinogenní
HP8	Žíravé
HP9	Infekční
HP10	Toxické pro reprodukci
HP11	Mutagenní
HP12	Uvolňování akutně toxického plynu
HP13	Senzibilující
HP14	Ekotoxické
HP15	Odpad schopný vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl

Odpady s obsahem těžkých kovů spadají do seznamu Nebezpečného odpadu (Obr. č. 1). Tento odpad má určeno vyhláškou specifické nakládání, které může provádět pouze osoba pověřená nakládáním s tímto druhem odpadu a přebírá za něj plnou odpovědnost okamžikem převzetí od původce [1]. V současnosti již existuje elektronický Systém evidence přepravy nebezpečného odpadu (SEPNO) [17].

Obr. č. 1 Nádoby na dočasné uskladnění a převoz nebezpečného odpadu [15]

Přehled zařízení ke skladování nebezpečných odpadů v Moravskoslezském kraji (MS kraj) je znázorněn v Tab. č. 3.

Tab. č. 3 Přehled zařízení ke skládkování nebezpečných odpadů v MS kraji [6]

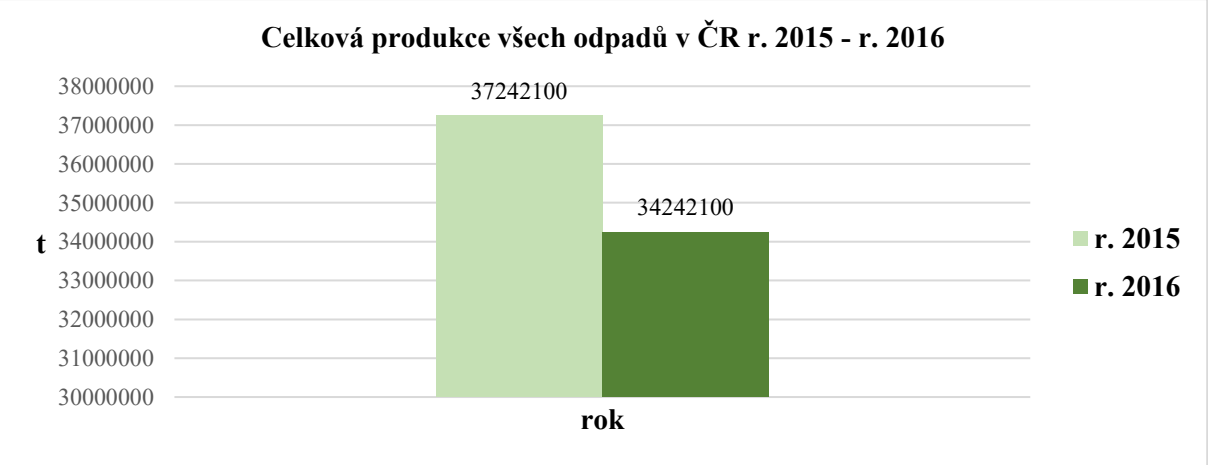
Provozovatel skládky	Obec v MS kraji
MASSAG, a.s.	Kujavy
MS Utilities and services a.s.	Bohumín
Van Gansenwinkel HBSS s.r.o.	Horní Benešov
A.S.A., spol. s r.o.	Řepiště
Talpa – RPF, s.r.o.	Dolní Benešov
EKO – Chlebičov a.s.	Chlebičov
AWT Rekultivace a.s.	Ostrava

1.3. Zastoupení těžkých kovů v odpadech

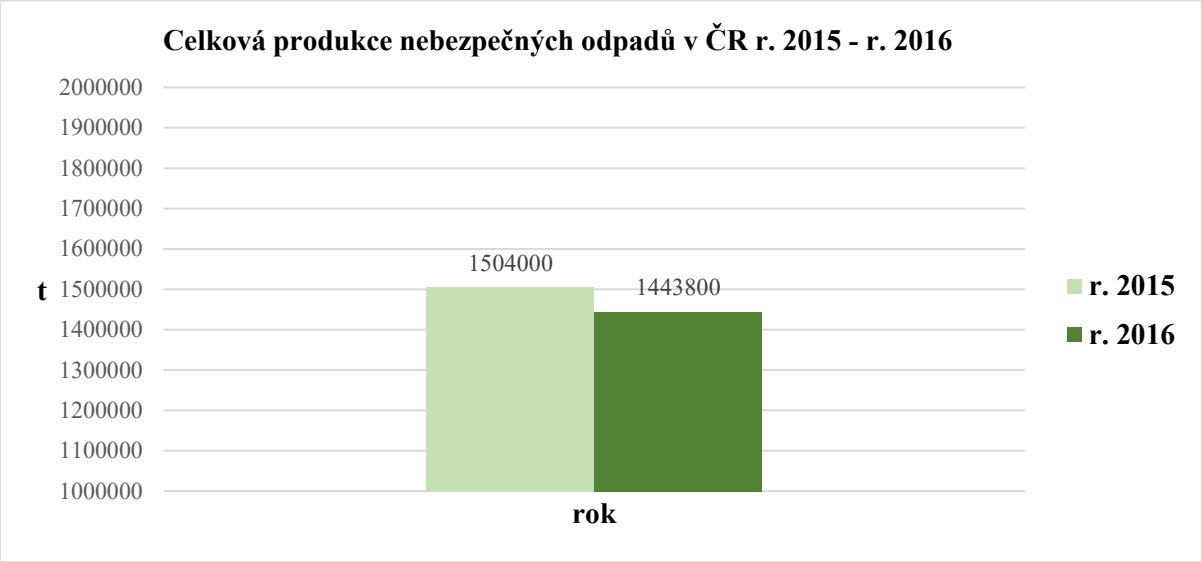
Jedním ze strategických cílů Ministerstva životního prostředí z r. 2015 je maximální využívání odpadů jako náhrady primárních surovin.

Celková produkce odpadů v České republice v období r. 2015-2016 poklesla o 8,3 % z 37 242 100 t v r. 2015 na 34 242 100 t v r. 2016 (Graf č. 1). Nebezpečné odpady představují jen 4,2 % celkové produkce všech odpadů (za r. 2016), které se vyznačují nebezpečnými vlastnostmi. V r. 2016 byla produkce nebezpečného odpadu 1 443 800 t a klesla o 4 % oproti předchozímu roku (Graf č. 2).

Graf č. 1 Celková produkce všech odpadů v České republice v r. 2015 a r. 2016



Graf č. 2 Celková produkce nebezpečných odpadů v České republice v r. 2015 a r. 2016



Produkce odpadů neželezných kovů v letech 2015-2016 dosahovala 235 000 t a z 95 % jsou tyto odpady recyklovány [5].

Hlavními antropogenními zdroji těžkých kovů jsou zpracovatelé kovonosných rud, průmysloví zpracovatelé kovů, spotřeba a spalování fosilních paliv a odpadů všeho druhu, pohonné hmoty a průmyslová hnojiva. V životním prostředí jsou kovy všudypřítomné, a objevují se v různých koncentracích v půdě, ovzduší i vodě. Zvýšená expozice vede ke shromažďování v organismu a zapříčiňuje poruchy funkce orgánů. Některé kovy vykazují vysokou toxicitu (např. rtuť, kadmium či arsen). Kromě úniků do půdy bylo za rok 2013 za všechny látky zařazené do této skupiny podané hlášení do integrovaného registru znečišťování ve všech dalších sledovaných typech úniků a přenosů.

Z hlediska ekonomické činnosti provozoven bylo složení provozoven ohlašujících těžké kovy velice různorodé, avšak nejčetnějšími činnostmi ohlašujícími údaje o těžkých kovech byly činnosti zabývající se shromažďováním, sběrem a odstraňováním odpadů, výrobou a rozvodem elektřiny a dále výrobou a hutním zpracování kovů (po 13 %). Ohlašovací prahy byly často překračovány také v provozovnách zabývajících se slévárenstvím (12 %) a u provozoven, jež se zabývají odpadními vodami (10 %). Další činnosti byly zastoupeny méně než 10 %. Nejčetnější záznamy o ohlášeném množství těžkých kovů pocházely z provozoven v Moravskoslezském kraji. Největší množství z těžkých kovů připadá na **měď** v přenosech v odpadech (přes 13000 tun), **zinek** (přes 7000 tun) a na **olovo** (přes 5000 tun). Nejčetněji byly rovněž ohlášeny měď a olovo [3]. Z tohoto důvodu se bakalářská práce bude v dalších kapitolách zaměřovat na uvedené tři neželezné kovy – měď, olovo a zinek.

1.4. Význam recyklace odpadových materiálů

Recyklace jako taková je ve světě známá již od starověku, nicméně její prudký nárůst nastal v průběhu 70. let minulého století jako důsledek značného vystoupání cen ropy. Podle zveřejněných údajů celosvětové organizace Bureau of International Recycling z r. 2012 se ve světě ročně získá a recykluje 530 000 000 t železného a ocelového šrotu, což při celkovém objemu výroby 1412 mil. t železa a oceli představuje podíl druhotných surovin pouze 38 % na rozdíl od Evropy, ve které je podíl 45,5 %. U vybraných neželezných kovů tvoří recyklované druhotné suroviny u mědi 40 %, u zinku 30 % a u olova 35 %. Druhotné suroviny představuji 40 % všech průmyslově vyráběných materiálů. V r. 2013 činila roční spotřeba kovů v průmyslových zemích na obyvatele 10-15 t. Převážnou většinu, konkrétně 98 %, tvoří pět kovů: železo, hliník, měď, zinek a mangan. Vize do budoucnosti předpokládá recyklaci železa a oceli v 55 %, ostatních kovů 50 %, v současnosti rok od roku stoupá [2].

Recyklace (Obr. č. 2) je tedy významný proces, který je nutno uplatňovat k získávání kovů, které se těží jako primární suroviny.

Obr. č. 2 Znak recyklace [15]

2. Rozdělení odpadů dle obsahu kovů

Z hlediska získávání kovů lze odpady rozdělit na tři velké skupiny podle množství a formy kovů v nich obsažených.

- **odpady kovové** – kovy jsou přítomny v ryzí formě samostatně či ve formě slitiny s malým podílem nekovových složek
- **odpady kovonosné** – kovy jsou přítomny ve formě sloučenin
- **odpady nekovové** – kovy neobsahují vůbec či ve velmi malém množství, které neumožňuje jejich získání [4].

Cílem zpracování nebezpečných neseparovaných odpadů je oddělit či přeměnit nebezpečné složky v nich vhodnými, nejlépe fyzikálními a chemickými postupy a to tak, aby upravené odpady bylo možno plně využít jako druhotné suroviny [2].

2.1. Producenti kovonosných odpadů

Producenty kovonosného odpadu nalezneme v různých typech průmyslu a výroby. Řadíme zde zejména:

- chemický průmysl
- petrochemický průmysl
- výroba a zpracování kovů
- výroba elektrických a elektronických zařízení
- automobilový průmysl
- textilní průmysl
- výroba skla a keramiky
- odpad demoliční

Avšak nejvýznamnější z nich je z hlediska množství kovu obsaženého v odpadu, průmysl výroby a zpracování kovů.
Výroba železa a neželezných kovů jsou zdrojem výskytu velkého množství odpadů. Jedná se o čistě kovový (nevyužitý materiál a šrot železných či neželezných kovů) nebo odpad kovonosný, který obsahuje kovy ve formě sloučenin a další látky účelově přidávané v jednotlivých procesech metalurgické výroby a je nejzávažnějším tokem odpadu nebezpečného.

Většina kovonosných odpadů je zařazena do nebezpečného odpadu vzhledem ke svým vlastnostem – karcinogenitě a toxicitě, ale jsou zároveň významným zdrojem kovů, které je jinak nutno těžit a vyrábět jako primární surovinu. Získáním těchto kovů z odpadů získáváme hodnotnou druhotnou surovinu s menšími energetickými nároky a s menším dopadem na životní prostředí.

Význam je patrný z příkladu získávání některých odpadů z recyklace : 35-45 % Cu, 40-50 % Pb, 10-25 % Zn a úspora energie při jejich zpracování (Tab. č. 4) [2].

Tab. č. 4 Energetická úspora při recyklaci některých kovů [2]

Surovina/materiál	Energie potřebná pro výrobu 1t v prvovýrobě [GJ/t]	Energie potřebná pro výrobu 1t v recyklaci [GJ/t]	Úspora energie v %
Hořčík	378	12,6	97
Hliník	257	12,6	95
Nikl	152	15,8	90
Měď	119	19	84
Zinek	65	19	71
Olovo	28,5	12,6	56
Ocel	15,4	6	61

2.2. Rozdělení kovonosných odpadů

Výrobní o zpracovatelské polotovary mají většinou známý původ a chemické složení. Shromažďují se v místě vzniku. Oproti tomu u spotřebitelských odpadů často neznáme jejich původ a přesné složení.

- **Výrobní odpad** vznikající při výrobě kovů často obsahuje kovy chemicky vázané, ve formě oxidických sloučenin, doprovázené dalšími složkami, které znesnadňují jejich využití. Jsou to zbytky surovin, které vznikly při výrobním procesu (např. při výrobě oceli, ve slévárnách, válcovnách, kovárnách a lisovnách). Jsou zpětně využívány v rámci podniku. Známe u nich přesné složení a vlastnosti. Jedná se o strusky, odpadní kaly, úlet a odpadní vody. Jsou velice škodlivé, nicméně jejich eliminace znamená změnu výrobního procesu, která je mnohdy technologicky nemožná (Obr. č. 3).
- **Zpracovatelský odpad** vzniká při zpracování hutních výrobků obráběním, či odléváním, kováním a lisováním ve výrobních závodech. Často jej lze vrátit zpět do procesu. Jedná se o obrusy, výseky, rafinační stěry, okuje, pokovovací lázně či zmetkové polotovary a výrobky.

- **Spotřebitelský odpad** je součástí komunálního odpadu. Jedná se o použité kabely, plechovky, drobný elektroodpad, baterie, autovraky, ledničky a počítače. Vzhledem k nárůstu spotřeby uvedených spotřebičů obyvatelstvem, narůstá i objem odpadu tohoto charakteru.

Obr. č. 3 Typ kovonosného odpadu [15]

V současné době se v České republice žádná ruda s obsahem neželezný kovů netěží a ani se do budoucna zahájení neplánuje, jsme tedy odkázání na výrobu z druhotných surovin. Neexistuje ani přesná evidence výskytu odpadů neželezných kovů, kde mimo jiné patří měď, hliník, olovo, zinek, nikl, cín, titan.

Zdroje druhotných surovin v České republice tedy jsou ze zpracovatelského odpadu a spotřebitelského odpadu. Je nutné zmínit autovraky (Obr. č. 4) a výrobky s povinností zpětného odběru (baterie, akumulátory), kde lze získat i drahé kovy. Významný je odpad olověných akumulátorů, které zpracovávají Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. [2, 19-21].

Obr. č. 4 Autovraky [15]

3. Vybrané neželezné kovy v kovonosných odpadech a jejich charakteristika

Pro svou bakalářskou práci jsem vybrala následující neželezné kovy – měď, olovo a zinek.

3.1. Měď

Měď – chemické označení **Cu** je ušlechtilý kovový prvek červeno-hnědé barvy, používaný již od starověku, doby bronzové. Její atomová hmotnost je 63,57 a hustota 8,94 g/cm^3.

Vlastnosti, použití a výskyt

Vyznačuje se velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí (téměř 6x vyšší než železo), dobře se mechanicky zpracovává a je odolná proti korozi. Je součástí řady slitin a mimořádně důležitá pro elektrotechniku. Měď je také využívána ve stavitelství, instalacích, při výrobě a dodávkách energie, výrobě motorů a elektronického vybavení, ale rovněž ve všech formách dopravy.

Vyskytuje se v přírodě vzácně jako čistý kov, nejčastěji v sulfidických a oxidických minerálech (Tab. č. 5).

Tab. č. 5 Minerály s obsahem mědi

Sulfidické		Oxidické	
Chalkosin	Cu_2S	Malachit	$CuCO_3.Cu(OH)_2$
Chalkopyrit	$CuFeS_2$	Azurit	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$
Bornit	Cu_3FeS_3	Kuprit	Cu_2O
Kovelin	CuS	Tenorit	CuO

Z 85 % se vyrábí ze sulfidických rud, z toho přibližně polovina z rudy chalkosin (Obr. č. 5). Největší světová ložiska se v současné době nacházejí v Chile (Obr. č. 6), USA a Kanadě [7].

Obr. č. 5 Chalkosin [15]

Slitiny mědi

Měď tvoří slitiny, jejichž hlavními skupinami jsou:

- mosazi

Jsou to slitiny mědi a zinku, kde je obsah zinku proměnlivý v rozmezí 5-40 % Zn. Slitiny s obsahem mědi nad 80 % se nazývají tombaky.

- bronzy

Jsou to slitiny mědi s jiným prvkem, například cínem, hliníkem, beryliem nebo křemíkem. Ke slévárenským účelům se používají speciální červené bronzy (slitiny mědi, cínu, olova a zinku) [8].

Recyklace mědi

Z důvodu stále se zvyšující poptávky po mědi, zejména v elektrotechnickém průmyslu, se stává recyklace mědi účinným způsobem, jak navrátit tento cenný prvek ke znovupoužití. Recyklací šetříme 80-90 % energie oproti primární výrobě a globálně 40 000 000 t CO_2 [9]. Přibližně 55 % vsázky k recyklaci je z kovošrotů či přímo z primární výroby a 45 % z domácností.

Obr. č. 6 Výrobní závod mědi Codelco v Chile [15]

3.2. Olovo

Olovo – chemické označení **Pb** je kovový prvek modro-bílé, lesklé barvy, který je znám již od dob starého Egypta. Atomová hmotnost olova je 207,2 a hustota 11,34 g/cm^3.

Vlastnosti, použití a výskyt

Tento prvek je silně toxický a je špatný vodič elektřiny i tepla. Z běžných kovů je nejměkčí, tažný a proto jej lze dobře válcovat. Využitelné je olovo v chemickém průmyslu, jelikož je odolné kyselině sírové a hraje důležitou roli v podobě ochrany průniku radioaktivního a gama záření v konstrukcích dveří. Je těžké a proto nalézá využití ve výrobě střel a broků do zbraní. Po staletí je známa toxicita olova a jeho sloučenin – jed se kumuluje v kostech a způsobuje celou řadu závažných onemocnění. Jeho zpracování podléhá přísným podmínkám [18].

V přírodě lze olovo nalézt nejčastěji ve formě sloučenin, výskyt elementárního olova je vzácný (Tab. č. 6).

Tab. č. 6 Minerály s obsahem olova

Galenit PbS
Cerusit $PbCO_3$
Anglezit $PbSO_4$

Výroba probíhá nejčastěji z rudy galenit a největší světová ložiska se nacházejí v Kazachstánu, USA a v Číně (Obr. č. 7) [7].

Obr. č. 7 Galenit [15]

Slitiny olova

- tvrdá olova

Jsou to slitina olova s antimonem a používá se převážně na výrobu opláštění zemních kabelů a v chemickém průmyslu

- pájky

Toto jsou slitiny olova s cínem, někdy s přídavkem kadmia, stříbra či mědi.

- ložiskové kovy

Jinak zvané kompozice, slitiny Pb-Sn-Sb. Mají vysokou odolnost proti otěru [8].

Recyklace olova

Olovo je snadno recyklovatelné. Přes 50 % olova ve světě je recyklované a stále trend roste. V naší zemi se touto problematikou získávání olova z odpadu zabývá podnik Kovohutě Příbram nástupnická, a.s., - zpracování technologií VARTA, a to především ze zpětně odebraných akumulátorů, na které se využije 80 % vyrobeného olova. (Obr. č. 8) [2].

Obr. č. 8 Schéma recyklace akumulátorů [15]

3.3. Zinek

Zinek – chemické označení **Zn** je kov modrobílé barvy, kovového lesku, jehož výroba je známa až od 18. století z Anglie. Atomová hmotnost je 65,38 a hustota 7,13 g/cm^3.

Vlastnosti, použití a výskyt

Tento prvek je velmi dobře tvářitelný a slévatelný, ale podléhá korozi. Jeho využití je široké – především na pozinkování plechů a výrobě sloučenin a polotovarů.
V přírodě jej najdeme ve formě sloučenin (Tab. č 7).

Tab. č. 7 Minerály s obsahem zinku

Sfalerit ZnS
Smithsonit $ZnCO_3$
Zinkit ZnO

Ze sfaleritu (Obr. č. 9) probíhá drtivá většina světové výroby (Obr. č. 10) [7].

Obr. č. 9 Sfalerit [15]

Slitiny zinku

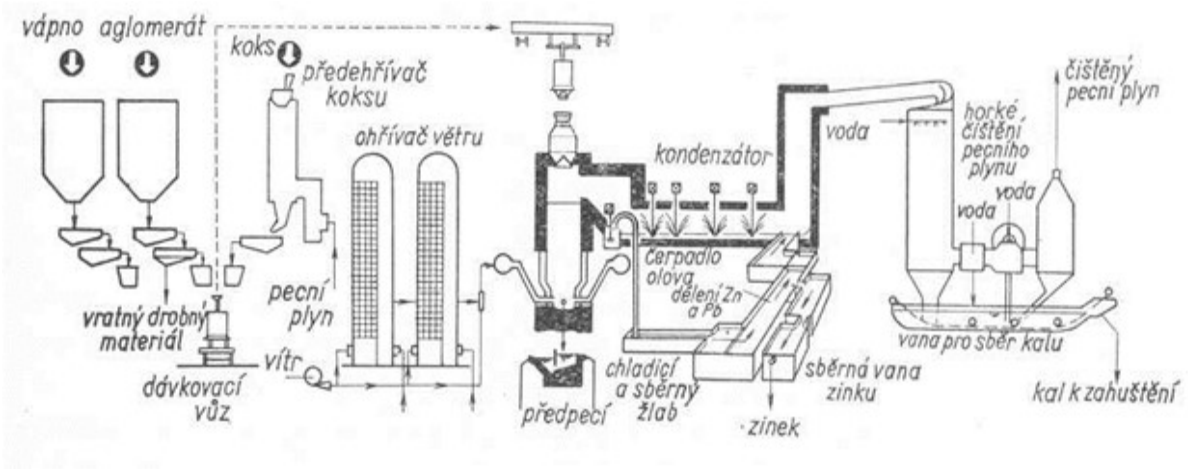
Zinkové slitiny se používají ve slévárenství.

- Slitina Zn-Al

Slitina má obsah Al do 4 %

- Slitina Zn-Al-Cu

Zde je obsah Al do 6 % [8]



Obr. č. 10 IS proces výroby zinku z chudých rud [15]

Recyklace zinku

Zinek se dá získat zpracováním odpadu z jeho výroby slitin, stěrů a popelů.

Důvodem pro recyklaci zinku je jeho vzrůstající spotřeba a rovněž skutečnost, že jeho opakovanou recyklací nedochází ke změně vlastností fyzikálních i chemických.

Vzhledem k dvojnásobnému nárůstu prodeje je nutné zkvalitňovat proces zpracování Zn/MnO_2 baterií, jejichž sběr a výkup je dán zákonem [16].

Zpracováním druhotných surovin zinku se zabývá závod na Slovensku v Bánské Bystrici, který produkuje skalici bílou a elementární katodový zinek [10].

4. Recyklační metody kovonosných odpadů

Zpracovatelské metody se volí dle původu odpadu.

4.1. Kovonosné odpady z výroby železa a oceli

Recyklační procesy pro vysokopecní, jemnozrnné a ocelárenské prachy a kaly probíhají přímou a nepřímou cestou.

Technologie pyrometalurgického zpracování uvedených odpadů:

- *proces Wältz*

Nejrozšířenější proces zpracování materiálů s obsahem zinku (w_{Zn}= 30 %). Probíhá v rotační peci (Obr. č. 11), kdy se za zvýšené teploty (1200 °C) odpařuje oxid zinečnatý. Loužením v H_2SO_4 se zpracovává zinek s následnou elektrolýzou.

- *proces SPM (Sumitomo Pre-reduction Method)*

V tomto procesu jsou odpady nejprve rozděleny na dva díly – s obsahem Zn pod 0,2 % a nad 0,2 %. Podíl s nízkým obsahem se využije v aglomeraci a s vysokým podílem se vysuší, zkusoví peletizací, vsadí do rotační pece k redukci. Zachycený zinkový prach se dále využívá jako vstupní surovina pro výrobu zinku.

- *proces Kawasaki*

Probíhá v šachtové peci s využitím koksu jako redukovadla. Výstupem je Fe-Ni-Cr slitina s struska a kondenzát s obsahem zinku 60 %.

- *proces Fastmet*

Vstupní materiál se míchá s redukovadlem ve formě prášku, peletizuje a vsází do rotační pece, kde se pelety zahřívají na vysokou teplotu (1300 °C) po dobu 10 min. Metalické železo je redukováno. Zachycený prach obsahuje vysoký podíl zinku – až 90 %.

Obr. č. 11 Rotační pec procesu Wältz [15]

Technologie hydrometalurgického zpracování uvedených odpadů:

- *proces Zincex*

Jde o proces získávání zinku z chlorido-síranových roztoků, které obsahují různé Zn-Cl komplexy. Rozpuštěné komplexy jsou extrahovány. zinek se promyje kyselinou sírovou a je vhodný na elektrolytické zpracování. Z roztoku je pak zinek extrahován pomocí DEPHA.

- *proces Ezinex*

Zpracování probíhá v elektrických obloukových pecích. Odpady se míchají s loužidlem na bázi amoniaku a alkalických chloridů a nechávají se odstát po dobu jedné hodiny při teplotě 75 °C. Z roztoku je zinek získán elektrolyticky.

Recyklační procesy pro okuje a okujové kaly

Technologie zpracování uvedených odpadů:

- *injektáž okují do výfučen vysoké pece*

Proces se hodí pouze pro vysoké pece, které jsou vybaveny zařízením na takovou injektáž. Zkušenosti s touto metodou má závod v Německu – EkoStahl.

- *zpracování na aglomeraci*

Recyklační procesy pro vysokopecní a ocelárenské strusky

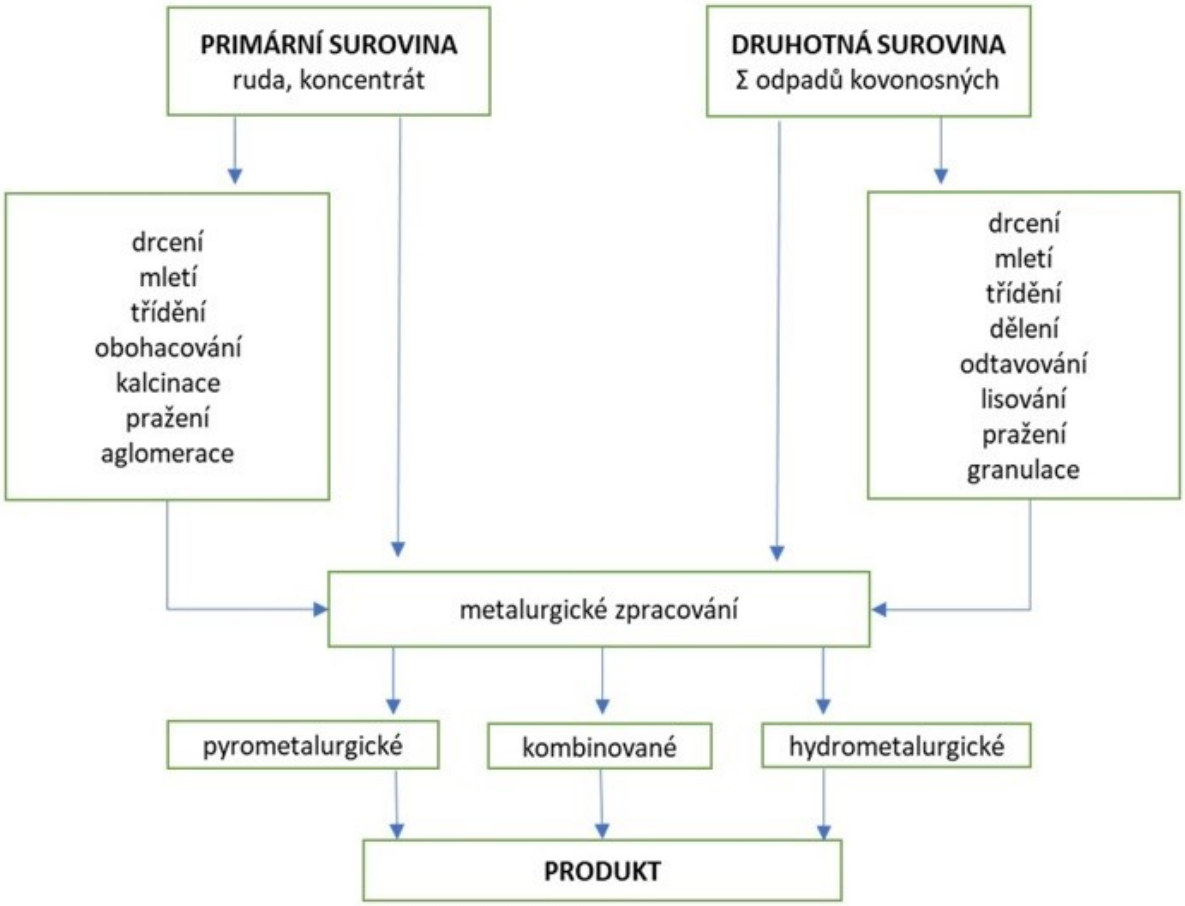
Struska má již v dnešní době využití. Po podrcení a třídění lze magnetickou separací oddělit feritický podíl, který se vrací zpět do výroby a zbytek se hojně využívá ve stavebnictví. Při granulaci strusky se struska vhání do studené vody, kde se roztříští na menší částice, které se rovněž využívají ve stavebnictví. Ocelárenská struska (Obr. č. 13) se využívá jako plnivo do betonu a nachází rovněž využití v silničním stavitelství, ale její kvalita v této oblasti využití není tak dostačující jako vysokopecní (Obr. č. 12) [4].

Obr. č. 12 Vysokopecní struska [15]

Obr. č. 13 Ocelárenská struska [15]

4.2. Zpracování odpadů mědi, olova a zinku

Recyklační postup (technologii) volíme dle druhu odpadu, obsahu zájmového kovu v něm a efektivitě výnosu (Obr. č. 14).



Obr. č. 14 Schéma zpracování primárních i druhotných surovin [10]

4.2.1. Odpady s obsahem mědi

Největší využití mědi v současné době je v elektrotechnice, a jako nejkvalitnější je nyní hodnocen odpad právě z této oblasti.

Recyklace probíhá nejčastěji pyrometalurgicky, zejména pro nevytříděné odpady. Vsázka se nejprve zkusoví peletizací a aglomerací. Při aglomeračním tavení odtěkají některé prvky jako Zn, Pb, As či Bi. Tavení v šachtové peci je redukčním pochodem.
K odpadu se přidává koks, vápenec a křemen. Měď se odpichuje s čistotou cca 85 %. Posléze se černá měď taví v kovertoru společně s tříděným odpad mědi, struskotvornou přísadou a koksem. Produktem je měď o čistotě až 98 % (blistr). Struska se vrací do procesu tavení v šachtové peci. Konvertorové úlety obsahují Zn a Pb a zpracovávají se na slitinu PbZn. Rafinuje se pyrometalurgicky nebo elektrolyticky. Z pyrometalurgické rafinace získáme měď o čistotě 99 % - anodovou. Z elektrolytické rafinace získáme měď o čistotě 3N – katodovou (Obr. č. 15). Anodové kaly z elektrolytické rafinace se dále zpracovávají odměděním, separací Te a Se a separací Ag, Au.

Pokud je použitá tak zvaná mokrá cesta – hydrometalurgická, odpady s obsahem mědi se zbaví oleje a mazadel, posléze se louží v kyselině sírové za vzniku $CuSO_4$ a z roztoku se měď získá cementací železem (postupu se podrobněji věnuje kapitola č. 6.1) [10].

Obr. č. 15 Měděné katody [15]

4.2.2. Odpady s obsahem olova

V České republice se zpracováním odpadů s obsahem olova věnuje primárně závod Kovohutě Příbram nástupnická, a.s. Nejčastěji se recyklují použité akumulátory a to technologií VARTA. Procesy jsou využívány dle předchozí úpravy – rozdružení. Pokud je odpad dokonale rozdružen, podrtí se, proseje a oddělí se kovový podíl od organických látek pomocí těžkých kapalin. Vzniká kovová frakce a nekovová, která se dále zpracovává. Kovová frakce se taví v šachtové peci (ISP pec) na surové olovo, strusku a kamínek. Surové olovo se rafinuje na měkké olovo.

Tento prvek je toxický a tím velice škodlivý, v nadměrné koncentraci v lidském organismu způsobuje otravu [10].

4.2.3. Odpady s obsahem zinku

V naší republice se recyklaci odpadu s obsahem zinku věnuje pouze jedna společnost a to Kovohutě Příbram nástupnická, a.s., která zpracovává použité Zn/MnO_2 baterie, ale pouze jejich část. Technologie vznikla ve spolupráci s Ústavem kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze. Cílem technologie je výroba roztoku $ZnCO_3$ pro přípravu zinkového elektrolytu pro přípravu zinku. Po mechanickém rozdrcení a rozemletí baterie se oddělí nekovové složky. Elektrodová hmota se louží v H_2SO_4, po vyložení se odstraní nečistoty a z čistého výluhu se získává sraženina zinku. Nerozpustné zbytky manganu se dále využívají [16]

Nejčastějším odpadem je zinek ze žárového pozinkování – tvrdý zinek, salmiakové stěry a zinkový popel.

Tvrdý zinek se zpracovává dvoustupňovou rafinací. V prvním kroku se vycezuje a odděluje zinek od železa. V druhém kroku se přidává třetí složka – hliník. Stahují se stěry s obsahem Zn 70 %. Salmiakové stěry se zpracovávají hydrometalurgicky. Nejprve se louží v horké vodě a posléze se zpracovává výluh i louženec. NH_4Cl z výluhu se vrací zpět do procesu zinkování a louženec se suší, drtí a třídí na kovový zinek.

Zinkový popel se drtí, prosévá a louží ve vodě. Vsázka se zkusoví s přídavkem vápna a koksu, a destiluje v retortách redukčně [10].

5. Praktická část

Praktická část je zaměřena na získání mědi z průmyslového odpadu způsobem cementace a byla provedena v laboratořích Katedry neželezných kovů, rafinace a recyklace VŠB – TU Ostrava.

5.1. Teorie cementace

Cementace je jedna z efektivních metod zpracování kovů z průmyslových odpadů.
Tato metoda má výhody, jako je znovuzískávání kovů v relativně čisté formě, jednoduché požadavky na správný průběh a spotřebu energie, a je to obecně proces s nízkými náklady.
Hlavní nevýhoda této techniky je nadměrná spotřeba kovového odpadu [11].
Drahé kovy jako zlato, stříbro, platina a palladium, které se nyní v hojné míře využívají v mnoha oborech (elektronika, zdravotnictví), tvoří skupinu žádaných materiálů a vzniká po nich velká poptávka. V návaznosti na to vzniká i poptávka po recyklovaných formách a s tím spojený vývoj recyklačních technologií, mezi které spadá i cementace [12].
Cementace je proces vyloučení kovu z roztoku jeho solí jiným, méně ušlechtilým kovem.

Obecná rovnice cementace (1) [11]:

$$\mathbf{mNm^{++} + nM \rightarrow nMm^{++} + mN} \qquad \mathbf{(1)}$$

kde N představuje vzácný kov a M kov redukční. Kov, který má zápornější potenciál, vytěsní z roztoku kov s potenciálem kladnějším, ale sám při tom přechází do roztoku (Obr. č. 16) [11].

Rovnice cementace v případě mědi ve styku se železem (2) [13]:

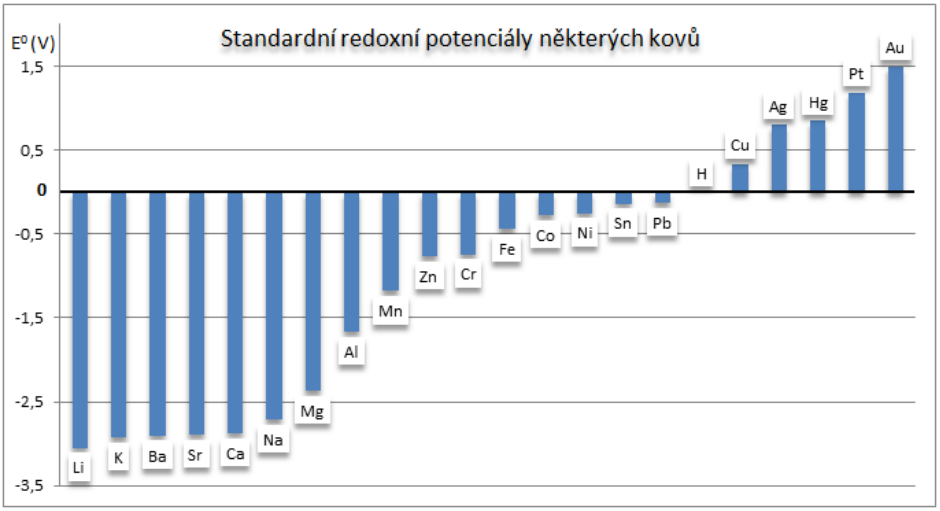
$$\mathbf{Cu^{++} + Fe^{0} \rightarrow Fe^{++} + Cu^{0}} \qquad \mathbf{(2)}$$

Rychlost reakce nahrazování je určována rychlostí, s níž přecházejí elektrony z jedné elektrody a jsou předávány druhé. Čím menší je rozdíl potenciálů, tím menší je rychlost cementace. Zvýšením teploty se cementační pochody zintenzivňují [13].

Vztah mezi potenciálem elektrody a koncentrací jeho iontů v roztoku se vyjadřuje Nerstovou rovnicí (3):

$$\boldsymbol{E = E_0 + \frac{RT}{nF} * ln_{a_{Cu^{2+}}}} \qquad \mathbf{(3)}$$

E…..elektrodový potenciál odpovídající dané koncentraci iontů v roztoku, E_0 …..normální elektrodový potenciál Obr. č. 15), n….počet vyměněných elektronů, F….Faradayova konstanta, R….molární plynová konstanta, T…teplota v Kelvinech, a….aktivita Cu



Obr. č. 16 Elektrochemická řada napětí kovů [15]

Popis procesu cementace mědi:

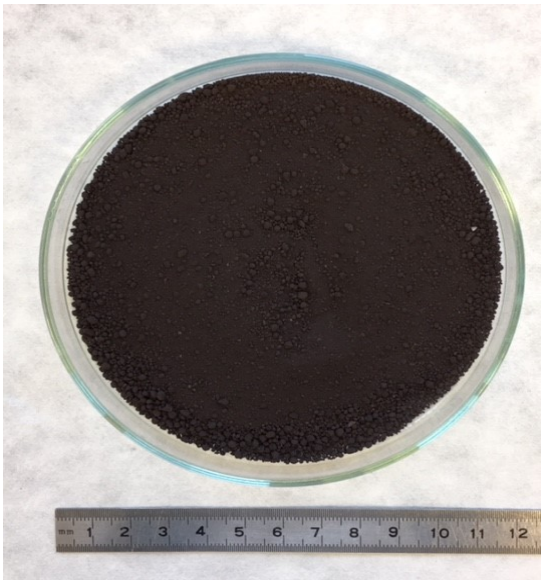
Při ponoření kovu cementátoru do roztoku s obsahem vylučovaného kovu dochází k elektrochemické reakci v důsledku, které se tvoří povrchy pokryté cementovaným kovem – katodové plošky. V rámci zachování rovnováhy vznikají anodové plošky, na kterých dochází k opačnému procesu – ionizace atomů vytěsňovaného kovu. Atomy na povrchu kovu jsou energeticky nerovnocenné. Rozdíly vznikají následkem působení silových polí sousedních atomů v tuhém roztoku, strukturními poruchami apod. Katodové plošky vznikají převážně na těch površích, kde je vyšší elektrodový potenciál. Katodové a anodové plošky jsou navzájem vodivé a elektrony tečou z anodových na katodové, kde nastává srážka iontů vylučovaného kovu. Pokud roztok obsahuje Cu^{2+}, potom aktivita iontů mědi klesá a aktivita iontů železa stoupá z nulové hodnoty, pokud probíhá výměnná reakce. Po vyrovnání elektrodových potenciálů obou kovů, se aktivitní koeficient rovná $4*10^{-27}$, to znamená, že všechny ionty mědi jsou vysrážené (Obr. č. 17) [14].

Obr. č. 17 Měděný prášek z cementace [15]

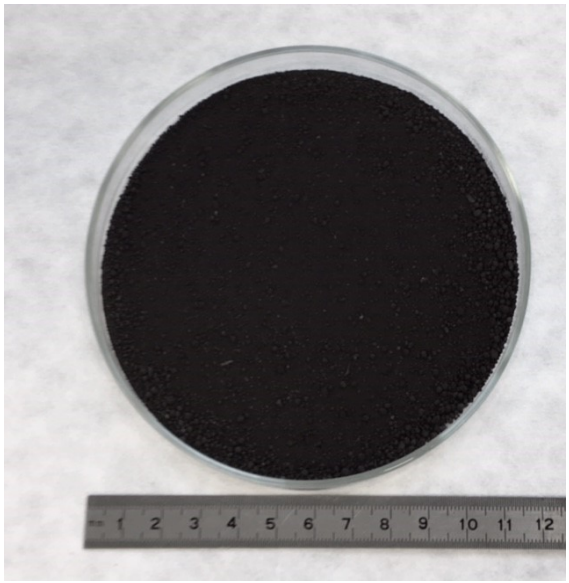
5.2. Analýza chemického složení vzorků kovonosných odpadů

K praktické části práce byly využity dva vzorky vysokopecních okují a kalů (obr. č. 18, 19). V primární části této práce se stanovilo složení obou vzorků.

Analýza chemického složení se prováděla ručním spektrometrem DELTA od výrobce Olympus (metodou ED-XRF), kterým je vybavena katedra Neželezných kovů, rafinace a recyklace. Měřilo se od každého typu vzorku 5 sáčků naplněných přibližně 40g odpadu. Spektrometr uvádí chemické složení v % nebo pokud je obsah prvku velmi nízký, v jednotce ppm. V Tab. č. 8 a 9 jsou obsahy jednotlivých prvků uvedeny pro větší přehlednost a jednotnost v %. Položka LE označuje ostatní prvky, které se neměří. V obou tabulkách je uvedeno i průměrné chemické složení a k tomu je vytvořen i Graf č. 3 a Graf č. 4. Ze zjištěného chemického složení je zřejmé, že vzorek vysokopecních okují obsahuje navíc i zinek ve velmi malém množství. Z analýzy nám rovněž vychází, že hmotnostní podíl mědi v obou vzorcích je významný a provedení cementace bude probíhat podle teoretických předpokladů.



Obr. č. 18 Vzorek vysokopecních kalů



Obr. č. 19 Vzorek vysokopecních okují

Tab. č. 8 Spektrometrická analýza chemického složení vzorku vysokopecních kalů

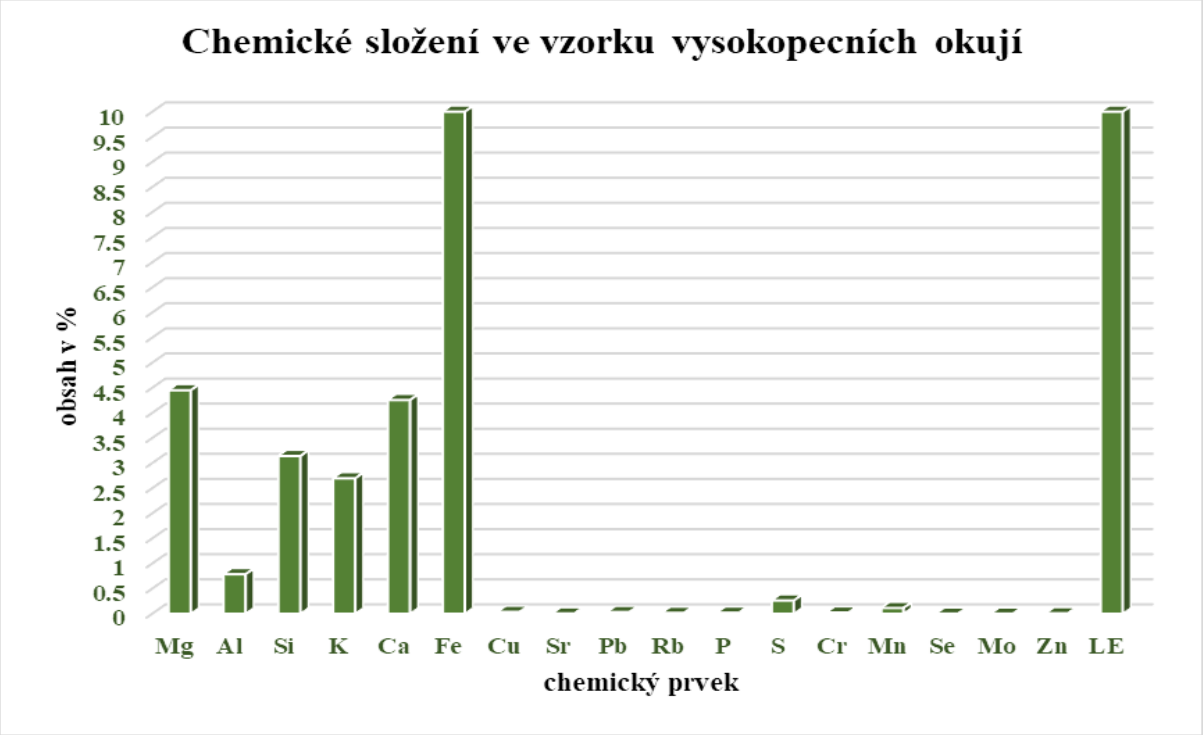
prvek	Obsah 1. sáčku [%]	Obsah 2. sáčku [%]	Obsah 3. sáčku [%]	Obsah 4. sáčku [%]	Obsah 5. sáčku [%]	Průměrný obsah ve vzorku [%]
Mg	1,25	nenaměřeno	nenaměřeno	1,13	1,72	**1,36667**
Al	0,7968	0,8255	0,7476	0,8498	0,7931	**0,80256**
Si	1,78	1,77	1,73	1,78	1,79	**1,77**
K	2,77	2,78	2,83	2,88	2,77	**2,806**
Ca	4,09	4,13	4,15	4,18	4,23	**4,156**
Fe	50,89	52,02	52,33	51,75	51,38	**51,674**
Cu	0,188	0,201	0,199	0,207	0,203	**0,1996**
Sr	0,0032	0,0028	0,0035	0,0033	0,0037	**0,0033**
Pb	0,0299	0,0328	0,0311	0,0299	0,0254	**0,02982**
Rb	0,0173	0,0171	0,0171	0,0163	0,0155	**0,01666**
P	0,0209	0,0239	0,0200	0,0245	0,0303	**0,02392**
S	0,2358	0,2505	0,2453	0,2639	0,2589	**0,25088**
Cr	0,0235	0,0252	0,0235	0,0304	0,0232	**0,02516**
Mn	0,0958	0,0889	0,1038	0,1057	0,0938	**0,0976**
Se	nenaměřeno	0,0010	0,0010	nenaměřeno	0,0009	**0,00097**
Mo	nenaměřeno	0,0008	0,0012	0,0009	0,0008	**0,00093**
LE	13,66	13,49	12,72	10,99	12,43	**12,658**

Graf č. 3 Chemické složení ve vzorku vysokopecních kalů

Tab. č. 9 Spektrometrická analýza chemického složení vzorku vysokopecních okují

Prvek	Obsah 1. sáčku [%]	Obsah 2. sáčku [%]	Obsah 3. sáčku [%]	Obsah 4. sáčku [%]	Obsah 5. sáčku [%]	Průměrný obsah ve vzorku [%]
Mg	3,83	3,86	4,18	6,23	4,15	**4,45**
Al	0,7955	0,7915	0,8350	0,6239	0,8791	**0,785**
Si	3,13	2,84	3,08	3,79	2,86	**3,14**
K	2,73	2,84	2,71	2,39	2,81	**2,696**
Ca	4,36	4,25	4,29	4,12	4,26	**4,256**
Fe	52,73	52,83	51,2	43,78	51,88	**50,484**
Cu	0,447	0,320	0,319	0,297	0,338	**0,3442**
Sr	0,0031	0,0031	0,0034	0,0050	0,0032	**0,00356**
Pb	0,0296	0,0347	0,0312	0,0282	0,0317	**0,03108**
Rb	0,0163	0,0171	0,0175	0,0175	0,0177	**0,01722**
P	0,0192	0,0166	0,0149	0,0147	0,0251	**0,0181**
S	0,2708	0,2737	0,2697	0,2164	0,2801	**0,26214**
Cr	0,0253	0,0181	0,0265	0,0158	0,0248	**0,0221**
Mn	0,0907	0,1330	0,1153	0,0945	0,1297	**0,11264**
Se	0,0010	0,0010	0,0014	0,0009	0,0012	**0,0011**
Mo	0,0013	nenaměřeno	0,0008	0,0008	0,0009	**0,00095**
Zn	0,0067	nenaměřeno	0,0026	0,0079	nenaměřeno	**0,005733**
LE	8	6,83	9,51	17,97	7,8	**10,022**

Graf č. 4 Chemické složení ve vzorku vysokopecních okují



5.3. *Loužení vzorků vysokopecního odpadu*

Jako optimální počet vzorků k získání relevantního výsledku jsem zvolila 4 ks. Dva vzorky (č. 1 a č. 2) z vysokopecních kalů a dva vzorky z vysokopecních okují (č. 3 a č. 4)

Uvedený kovonosný odpad bylo nutné nejprve přesít na sítu k získání přibližně stejné granulace všech vzorků a vyluhovat ve slabém roztoku kyseliny sírové. Zvolen byl roztok 15 % kyseliny sírové, který jsem získala naředěním koncentrované 96 % kyseliny sírové, a to dle výpočtu podle rovnic 4. a 5.

$$M_{H_2SO_4} = \frac{M\,(C-B)}{A-B}\ [ml] \qquad (4)$$

$$M_{H_2SO_4} = \frac{1000(15-0)}{96-0} = 156,25\ ml$$

$$M_{H_2O} = \frac{M\,(C-B)}{A-B}\ [ml] \qquad (5)$$

$$M_{H_2O} = \frac{1000(96-15)}{96-B} = 843,75\ ml$$

M…..objem zásobního roztoku, A…....koncentrovaná kyselina sírová B….koncentrace vody, C….výsledná koncentrace kyseliny sírové

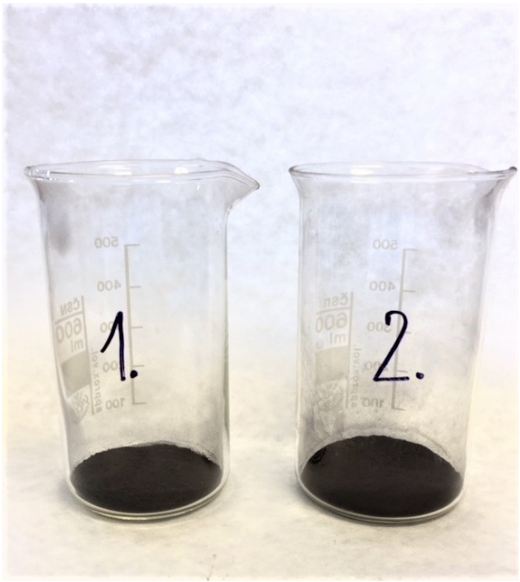
Poměr roztoku 15 % kyseliny sírové ku vzorku je 5:1 to znamená, že jsem k namíchání použila **250 ml roztoku a přibližně 50 g vzorku**. Daný poměr jsem zvolila z doporučení odborné literatury.

Odvážený odpad vysokopecních kalů a okují je vyobrazen na obr. č. 22 a 23.

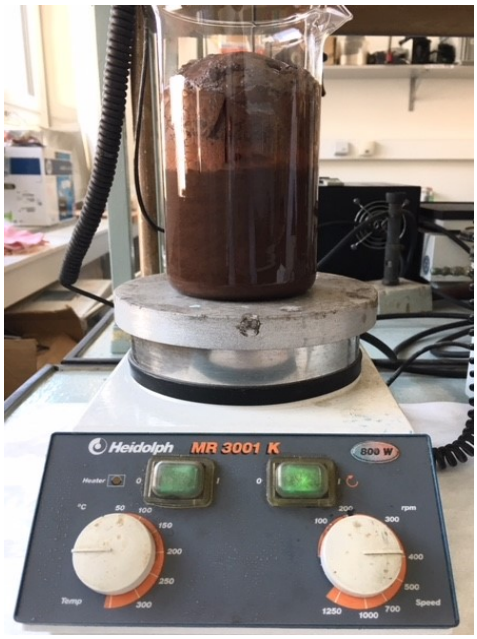
Navážený vzorek odpadu se smíchal s odměřeným množstvím roztoku. Toto jsem opakovala se všemi čtyřmi vzorky. Posléze se položil vzorek na automatické míchadlo zn. Heildolph MR 3001K (výbava laboratoře katedry Neželezných kovů, rafinace a recyklace) a nechala míchat s 400 ot./min. po dobu 60 minut (Tab. č. 10). Samotné loužení probíhá po tuto dobu a stejnoměrné míchání jej zitenzivňuje (Obr. č. 24). Toto jsem opakovala se všemi čtyřmi vzorky. Teplota byla stanovena na teplotu okolí.

Tab. č. 10 Údaje potřebné k loužení vzorků

	Pevný podíl [g]	Kapalný podíl [ml]	Rychlost otáček míchadla [ot./min.]	Teplota v laboratoři [°C]	Doba míchání [min.]
Vzorek č. 1	50,13	250	400	20	60
Vzorek č. 2	50,06	250	400	20	60
Vzorek č. 3	50,01	250	400	20	60
Vzorek č. 4	50,03	250	400	20	60



Obr. č. 22 a 23 Navážený pevný podíl vysokopecních odpadů k loužení



Obr. č. 24 Míchání pevného podílu s kapalným vzorku č. 1

Po uplynutí doby míchání, tz. 60 minut, jsem všechny 4 vzorky sňala z automatických míchadel a přefiltrovala k získání výluhu (Obr. č. 25), který se v pozdějším kroku použije k cementaci.

Obr. č. 25 Výluh vzorku č. 2

Obr. č. 26 Vysušený louženec vzorku č. 2

Po ukončení filtrace jsem louženec umístila do sušárny v laboratoři, s nastavenou teplotou 60°C a sušila po dobu 191 h (všechny čtyři vzorky). Loužence vzorků (Obr. č. 26) se zvážily (Tab. č. 11).

Tab. č. 11 Výsledky loužení

	Výluh [ml]	Louženec [g]
Vzorek č. 1	320	34,54
Vzorek č. 2	310	28,32
Vzorek č. 3	310	33,27
Vzorek č. 4	325	36,5

5.4. Cementace výluhu

Pro provedení cemetace jsem zvolila výluh ze vzorku č. 3 (získán z vysokopecních okují), který jsem naředila destilovanou vodou na množství 400 ml. Roztok jsem v kádince zahřívala (Obr. č. 27) nad kahanem po dobu 15 min. Po uplynutí této doby jsem do zahřátého výluhu pomalu přisypala práškové železo (Obr. č. 28). Za stálého míchání a zahřívání se pomalu vysrážely částečky mědi (Obr. č. 29). Roztok se nadále zahříval a po vyvaření roztoku jsem do kádinky přilila 100 ml 10 % kyseliny sírové. Po jejím vyvaření jsem částečky mědi odfiltrovala a měď na filtru (Obr. č. 30) umístila do sušárny, která je nastavena na teplotu 60 °C, a sušila po dobu 192 h. Posléze vyňala ze sušárny.

Obr. č. 27 Zahřívání výluhu

Obr. č. 28 Práškové železo

Obr. č. 29 Vysrážená měď v roztoku

Obr. č. 30 Měď z cementace před sušením

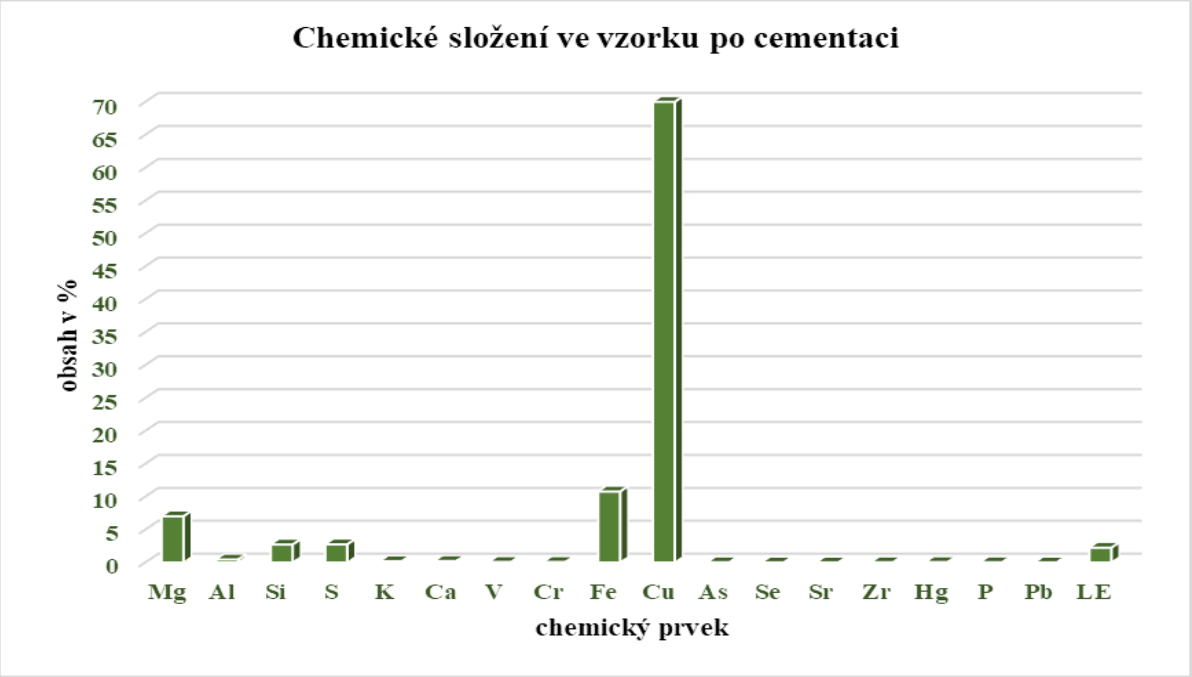
5.5. *Analýza chemického složení po procesu cementace*

Vysušený vzorek mědi z cementace jsem podrobila stejné spektrometrické analýze, jako před cementací. Výsledky jsou obsahem tabulky č. 12 (Graf č. 5). Měď se ve vzorku nachází v obsahu přibližně 70 %.

Tab. č. 12 Spektrometrická analýza vzorku po cementaci

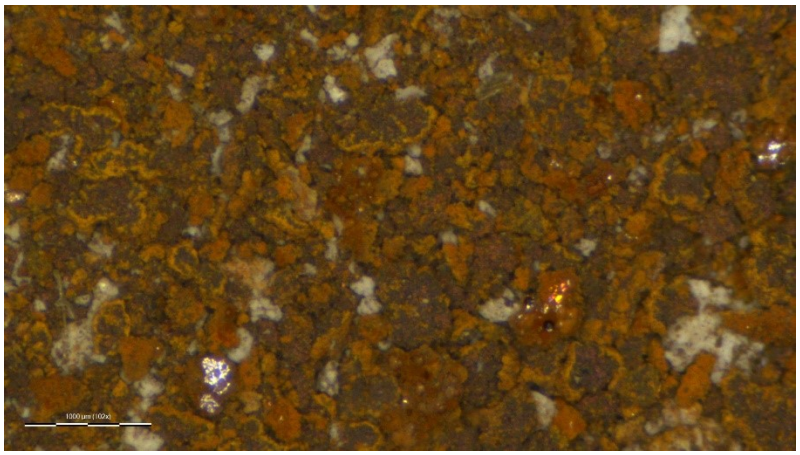
Prvek	1. měření [%]	2. měření [%]	3. měření [%]	Průměrný obsah [%]
Mg	7,35	7,24	6,45	**7,013333**
Al	0,4199	0,4935	0,4193	**0,444233**
Si	2,76	2,71	2,68	**2,716667**
S	2,69	2,67	2,85	**2,736667**
K	0,1935	0,1782	0,153	**0,1749**
Ca	0,2202	0,2039	0,2012	**0,208433**
V	0,0642	0,0592	0,0482	**0,0572**
Cr	0,0625	0,0743	0,0714	**0,0694**
Fe	10,01	11,17	11,14	**10,77333**
Cu	71,14	69,61	69,21	**69,98667**
As	0,0204	0,0183	0,0184	**0,019033**
Se	0,0039	0,0033	0,0033	**0,0035**
Sr	0,005	0,0047	0,0034	**0,004367**
Zr	0,0254	0,0232	0,0193	**0,022633**
Hg	0,0509	0,0495	0,0473	**0,049233**
P	nenaměřeno	0,025	nenaměřeno	**0,025**
Pb	nenaměřeno	0,004	nenaměřeno	**0,004**
LE	nenaměřeno	nenaměřeno	2,24	**2,24**

Graf č. 5 Chemické složení ve vzorku po cementaci

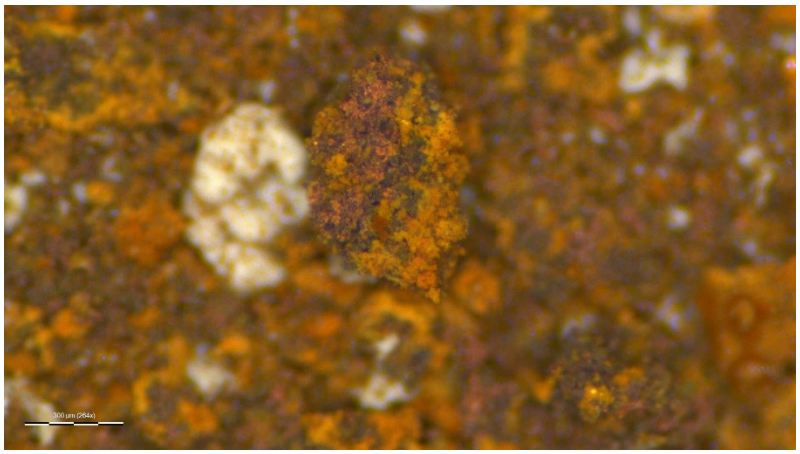


5.6. Zobrazení pomocí mikroskopu

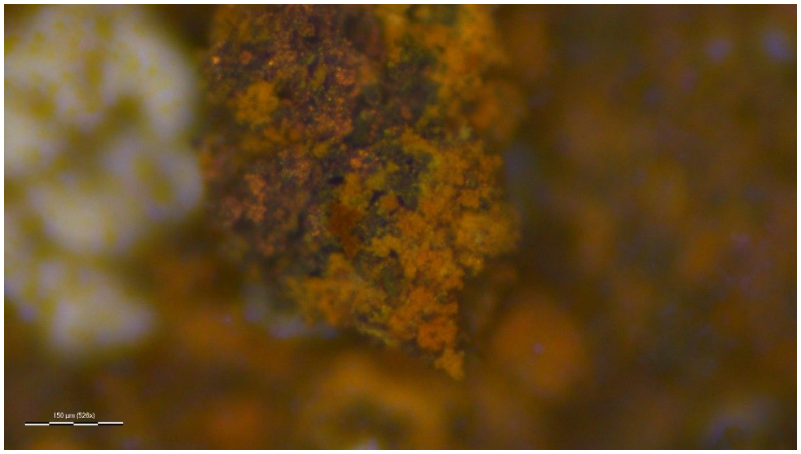
Vysušený vzorek mědi po cementaci jsem rovněž zobrazila pomocí mikroskopu MICROPTIK LabRobot Top – Eye P4/P5, kterým je vybavena Katedra neželezných kovů, rafinace a recyklace, ve zvětšeních přibližně 100x, 260x a 500x (Obr. č. 31-33).



Obr. č. 31 Zvětšení vzorku 100x



Obr. č. 32 Zvětšení vzorku 260x



Obr. č. 33 Zvětšení vzorku 500x

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo zhodnocení problematiky získání neželezných kovů recyklací kovonosných odpadů.

Vzhledem k množství kovů, které se nacházejí v různých typech kovonosného odpadu a nejčetnějším záznamům o ohlašování množství těžkých kovů, které pocházejí z provozoven Moravskoslezského kraje, se práce zaměřila na tři kovy a to měď, olovo a zinek a na jejich získání z různých typů odpadů. Uvedené kovy se v odpadech nacházejí nejčastěji. Z důvodu energetických úspor, které jsou velké oproti primární výrobě, je recyklace odpadů s obsahem výše uvedených prvků žádoucí. V této práci jsou popsány technologické postupy, jak jednotlivé prvky z odpadů získat a ušetřit tak nejen energii a materiál, ale i životní prostředí, které je primární těžbou negativně zasahováno a v řadě těžebních oblastí bez rekultivace prostředí. Zejména u mědi je úspora dosahující až 85 %. Vzhledem k faktu, že v současnosti se v České republice žádný z uvedených kovů netěží a ani se do budoucna těžit neplánuje, je recyklace jedinou cestou jak jinak můžeme tyto kovy získat vyjma nákupu primární suroviny.

Praktickou částí této práce bylo získání mědi z kovonosných odpadů – kalů a okují a to způsobem cementace. Po získání výluhu z obou typů odpadů byl pro samotný proces vytěsnění mědi z roztoku práškovým železem zvolen výluh z vysopecních okují. Měď se v tomto typu odpadu nenacházela v příliš velkém množství nicméně se laboratorně dala cementací získat.
Oba typy odpadů byly podrobeny spektrometrické analýze chemického složení metodou ED–XRF ručním přístrojem k tomu určeným, Delta Professional, před započetím cementace a vycementovanou měď z vysokopecních okují po procesu cementace. Vzorek po cementaci rovněž mikroskopickému zobrazení na přístroji MICROPTIK LabRobot Top – Eye P4/P5.
Zejména spektrometrická analýza velmi usnadňuje volbu typu recyklace, pokud nám od původce nebylo sděleno, jaké chemické složení daný typ odpadu má.

Uvedená bakalářská práce - teoretická i praktická část dopomohla k rozšíření mých znalostí v oblasti recyklace kovonosného odpadu a potvrdila správnost volby oboru Recyklace materiálů na této vysoké škole, který je pro mne velmi zajímavým a jistě perspektivním. Ráda bych se této oblasti studia věnovala i nadále a podrobněji.

Seznam použité literatury a zdrojů

[1] *Zákony pro lidi.cz* [online]. [cit. 2018-01-12]. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185

[2] KURAŠ, Mečislav. *Odpady a jejich zpracování 1. vydání*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s. r., 2014. ISBN 978-80-86832-80-7.

[3] Integrovaný registr znečišťování. *Souhrnná zpráva za r. 2013*. Praha, 2015. [online]. [cit. str. 65-67, 2018-01-03]. Dostupné z: http://www.irz.cz/

[4] BOTULA, Jiří. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných 1. vydání*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0495-6.

[5] Ministerstvo životního prostředí. *Zpráva o plnění cílů Plánu odpadového hospodářství České republiky za období 2015-2016.* 1. hodnotící zpráva, Praha, 2017.[online]. [cit. 2018-12-30]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/plneni_narizeni_vlady/$FILE/OODP-Zprava_o_plneni_POH_CR_2015_2016_20170105.pdf

[6] Moravskoslezský kraj. Plán odpadového hospodářství Moravskoslezského kraje pro období 2016-2026. Analytická část, Ostrava, 2016.[online]. [cit. 2018-01-21]. Dostupné z: https://www.msk.cz/assets/zivotni_prostredi/poh-msk-analyticka-cast.pdf

[7] KADLEC, Ferdinand, PENDLÍK, Miroslav, BARTOŠ, Jiří, MÜLLER, Zdeněk. *Výroby těžkých neželezných kovů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1964.

[8] KADLEC, Ferdinand. *Výroby neželezných kovů*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971.

[9] International Copper Association. *Copper recycling.* [online]. [cit. 2018-01-24]. Dostupné z: http://copperalliance.org/

[10] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-248-0485-9.

[11] NASSEF, Pehssan. *Removal of Copper From Wastewater By Cementation From Simulated Leach Liquors*, Chemical Engeneering and Proces Technology, 2015.

[12] UMEDA, Hisayoshi. *Recovery and Concentration of Precious Metals.* The Japan Institute of Metal, 2011.

[13] PLAKSIN, I.N., JUCHTANOV, D.M. *Hydrometalurgie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1953.

[14] HAVLÍK, Tomáš. *Hydrometalurgia*. Košice: Emilena Košice, 2005. ISBN 80-8073-337-6.

[15] Obrázky Google [online]. Dostupné z: https://images.google.com/?gws_rd=ssl Obr. č. 1-13, 15, 16, 17

[16] FORMÁNEK, Jiří. *Studium pochodů hydrometalurgické recyklace Zn/MnO_2 baterií*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2016.

[17] RÝPALOVÁ, P., POLČÁKOVÁ, M. Systém elektronické evidence přepravy nebezpečného odpadu – aktuální informace. *Odpadové fórum.* 2018, roč. 19, č. 1, s. 10-11. ISSN 1212-7779.

[18] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Kovy a životní prostředí*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2005. ISBN 80-248-0740-8.

[19] PUSTĚJOVSKÁ, P., KARDAS, E. *Energetické využití odpadů s ohledem na životní prostředí /Odzysk energii w odniesieniu do środowiska*. Monografie. VŠB-TU Ostrava, Centrum ENET, Ostrava: AMOS repro, spol. s. r.o., 2014, 100 s. ISBN 978-80-248-3383-5.

[20] BROŽOVÁ, S., KONSTANCIAK, A., VÁŇOVÁ, P., a další**.** *Možnosti recyklace vybraných materiálů /Możliwość recyklingu wybranych materiałów.* Monografie. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014, 100 s. ISBN 978-80-7204-880-9.

[21] BROŽOVÁ, S. a další. *Elektroodpad – analýza a možnosti využití.* Monografie. VŠB-TU Ostrava, FMMI, Ostrava: Gep Arts s.r.o., 2008, 99 s. ISBN 978-80-248-1867-2.