

Zneškodnění odpadu s obsahem olova

Bc. Ondřej Hrubý

Diplomová práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej HRUBÝ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Téma práce: **Zneškodnění odpadu s obsahem olova**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární studii o způsobech zneškodnění anebo recyklace odpadů obsahujících olovo, případně další těžké kovy.
2. Provedte kritické srovnání a zhodnocení nalezených informací o možnostech stabilizace odpadů obsahujících těžké kovy pomocí geopolymery.
3. Provedte laboratorní experimentální studii odstranění olova ze zadaného vzorku odpadu.
4. Provedte laboratorní experimentální studii stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu po odstranění olova
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a navrhnete optimální postup

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

19. února 2008

Termín odevzdání diplomové práce:

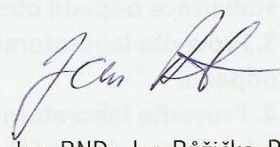
16. května 2008

Ve Zlíně dne 19. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.

pověřený ředitel ústavu

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zpracováním nebezpečného odpadu vznikajícího v zařízení na čištění zplodin výbuchové komory při likvidaci munice. Byl vyvinut optimální postup pro odstranění olova z odpadu loužením hydroxidem sodným a také optimální postup pro získání olova z výluhu pomocí oxidace ozonem. Dále byla provedena orientační studie stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu po odstranění olova. Cílem práce bylo vyvinutí nejlepšího pracovního postupu pro zneškodnění odpadu pomocí loužení hydroxidem sodným a následnou stabilizací/solidifikací pomocí geopolymerizace.

Klíčová slova:

olovo, stabilizace/solidifikace, těžké kovy, geopolymer, loužení, nebezpečný odpad recyklace, ozon

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the processing of hazardous waste generated in the equipment for the purification of gases from explosion chamber for liquidation of old munitions. It was developed an optimal procedure for the removal of lead from waste by leaching with solution of sodium hydroxide and the best procedure for obtaining lead from the leach using ozone oxidation. Furthermore, an orientation study of stabilization / solidification of residual waste after lead removal has been carried out. The goal was to develop the best working procedure for disposal of waste using sodium hydroxide and subsequent of stabilization / solidification using geopolymerization.

Keywords:

lead, stabilisation / solidification, heavy metals, geopolymer, leaching, hazardous waste, recovery, ozone

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, PhD. za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky při realizaci mé diplomové práce. Dále děkuji všem pracovníkům analytické laboratoře za ochotu a pomoc při řešení experimentálních problémů a vytvoření velmi dobré pracovní atmosféry.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně 16.5.2008

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 TĚŽKÉ KOVY	10
1.1 OLOVO	10
1.1.1 Olovo v životním prostředí	10
1.1.2 Dopady na zdraví člověka	11
1.2 RTUŤ	11
1.2.1 Dopady na zdraví člověka	11
1.3 KADMÍUM.....	12
1.3.1 Dopady na zdraví člověka	12
2 ODPADY S OBSAHEM OLOVA A JINÝCH TĚŽKÝCH KOVŮ	13
2.1 RECYKLACE OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ.....	13
2.1.1 Likvidace akumulátorů v Kovohutích Příbram	14
2.1.2 Recyklace dalších odpadů v Kovohutích Příbram a.s.	15
2.2 RECYKLACE BATERÍ	15
2.3 PRACHY A KALY S OBSAHEM OLOVA	16
2.3.1 Úlety z kovohutí	16
2.3.2 Bioloužení kovohutnického kamínku	18
2.3.3 Kaly z galvanoven	20
3 GEOPOLYMERACE ODPADŮ OBSAHUJÍCÍ TĚŽKÉ KOVY	21
3.1 GEOPOLYMERY	21
3.2 FIXACE TĚŽKÝCH KOVŮ V MATRICI GEOPOLYMERU.....	21
3.2.1 Provedené pokusy.....	22
3.2.2 Zhodnocení.....	22
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	25
4.1.1 Odpad	25
4.1.2 Kaolinický jíl.....	26
4.1.3 Struska.....	26
4.1.4 Vodní sklo	26
4.1.5 Další chemikálie.....	27
4.2 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	27
4.3 POUŽITÉ METODY	27
4.3.1 Vyluhování odpadu	27
4.3.2 Oxidace výluhu ozonem.....	28
4.3.3 Stanovení množství ozonu	29
4.3.4 Stanovení koncentrace NaOH	29
4.3.5 Vícenásobné vyluhování odpadu.....	30

4.3.6	Analýza odpadu na rentgenovém fluorescenčním spektrometru.....	30
4.3.7	Příprava geopolymerních těles	30
4.3.8	Vyluhovací test.....	30
4.3.9	Stanovení obsahu vybraných kovů.....	31
5	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	32
5.1.1	Stanovení optimální koncentrace hydroxidu sodného pro vyluhování olova.....	32
5.1.2	Stanovení potřebné doby vyluhování odpadu	34
5.1.3	Stanovení optimální doby oxidace ozonem	35
5.1.4	Stanovení úbytku NaOH	36
5.1.5	Vícenásobné loužení	36
5.1.6	XRF analýza vylouženého odpadu.....	38
5.2	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU GEOPOLYMERIZACÍ.....	38
	ZÁVĚR	41
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	42
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	45
	SEZNAM OBRÁZKŮ	46
	SEZNAM TABULEK.....	47

ÚVOD

Omezení vzniku odpadu a jeho ekonomicky výhodné, enviromentálně přijatelné a hlavně bezpečné zneškodnění patří k nejpálčivějším problémům dnešního světa. U velkého množství odpadů je možná jejich recyklace, avšak u mnoha odpadů nezbyvá nic jiného než sládkovat. V řadě odvětvích průmyslové sféry vzniká také velké množství nebezpečných odpadů. Část těchto odpadů je možno recyklovat, ale část je nutno před jejich skládkováním upravit. Jednou z možností je stabilizace/solidifikace odpadu do geopolymerní matrice. Pokud je však obsah nebezpečné složky odpadu již tak vysoký, že ani stabilizace/solidifikace dostatečně nesníží jeho nebezpečnost, je možné nebezpečnou složku z odpadu odstranit různými chemicko-fyzikálními postupy.

Předložená diplomové práce se zabývá zpracováním odpadu vznikajícího ve Vojenském technickém ústavu výzbroje a munice ve Slavičíně při likvidaci vyřazené vojenské munice. Tento odpad obsahuje mnoho těžkých kovů: mangan, měď, zinek, rtuť, kadmium, ale nejvíce olova. Úkolem mé práce bylo optimalizovat proces odstranění olova z odpadu pomocí loužení hydroxidem sodným a také optimalizovat proces následného získávání olova z výluhu. Dalším úkolem bylo provést orientační studii stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu do geopolymerní matrice.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TĚŽKÉ KOVY

Podle jedné z definic jsou těžké kovy skupinou prvků mezi mědí a olovem v periodické tabulce prvků. Živé organismy vyžadují stopová množství některých těžkých kovů, zahrnující kobalt, měď, mangan, molybden, vanad, stroncium a zinek, ale jejich nadměrné množství může být pro organismus škodlivé. Jiné těžké kovy jako olovo, rtuť a kadmium mají škodlivý účinek na organismy a jejich akumulace v tělech může způsobit vážné zdravotní komplikace. [2,5]

1.1 Olovo

Olovo je prvek s protonovým číslem 82. V čistém stavu se jedná o lesklý, měkký, stříbrošedý kov s velkou odolností vůči korozi. Je velmi kujný a tažný a špatně vede elektřinu. Má poměrně velkou hustotu ($11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Taje již při teplotě $327,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Do sloučenin olovo vstupuje s oxidačním číslem 2 nebo 4. Sloučeniny s oxidačním číslem 2 jsou stářejší. [10, 11]

1.1.1 Olovo v životním prostředí

Olovo je jedním z nejdéle a nejlépe známých prvků patřících do skupiny těžkých kovů. Je pátým nejvíce používaným kovem po železu, mědi, hliníku a zinku. Z této skutečnosti vyplývá nebezpečí zatížení životního prostředí tímto prvkem, který má výrazné toxické účinky na člověka i na ostatní biotické složky ekosystémů. V přírodě je olovo součástí řady minerálů, jako je např. galenit - sirič olovnatý, lanarkit - oxid olovnatý, cerrusit - uhličitan olovnatý, anglesit - síran olovnatý nebo různých polymetalických rud spolu s dalšími kovy (např. zinkem, mědí, stříbrem, arsenem, antimonem). Průměrný obsah olova v komerčně využívaných minerálech a rudách je 30-80 g/kg. Protože minerály a rudy jsou obecně málo rozpustné, vstupují pohyblivé kationty olova do životního prostředí většinou z antropogenních zdrojů, které jsou z hlediska obsahu tohoto kovu přibližně stokrát vydatnější než zdroje přírodní. Využitelné světové zásoby olova se odhadují na sto milionů tun. Průměrný obsah olova v zemské kůře je 12,5 mg/kg a v půdách 10-20 mg/kg sušiny. [12]

1.1.2 Dopady na zdraví člověka

Olovo má celou řadu dopadů na zdraví lidského organismu. Většina se do těla dostane potravou (asi 60%), přibližně 30 % je vdechnuto. Příjem potravou je zodpovědný za přibližně 60% olova, dalších 10% se do těla dostane s pitnou vodou. V krvi olovo zůstává 28 – 36 dní. Poločas setrvání olova v kostech je řádově desítky let. Depozice v kostech je potenciálním zdrojem nebezpečí, protože z kostí olovo snadno přechází zpět do krve – zejména při změně fyziologického stavu (těhotenství, laktace, chronická onemocnění). Expozice olovem vede k poškození celé řady orgánů: ledvin a jater, nervového systému, červených krvinek, cév a svalstva. Akutní poškození nervové soustavy nastává při koncentraci olova v krvi v rozsahu $0,5\text{--}3\text{ mg.l}^{-1}$. Poškození nervové soustavy se projevuje podrážděností, poruchami pozornosti a paměti, bolestmi hlavy, svalovým třesem, halucinacemi, prodloužením reakčního času, poklesem IQ a rychlosti vedení nervového vzruchu. U dětí může být koncentrace olova v krvi nad $0,8\text{ mg.l}^{-1}$ příčinou akutní encefalopatie a v krajním případě může způsobit i smrt. Při velkých expozicích dochází k oslepnutí, poškození mozku, křečím i ke smrti.

Olovo negativně zasahuje do vývoje plodu a patrně ovlivňuje i jeho životaschopnost. Expozice plodu nízkými dávkami olova se projevuje poklesem porodní váhy, předčasnými porody, zpožděním vývoje a změnami chování dítěte. Expozice mužů olovu způsobuje velký pokles počtu spermií. Je pravděpodobné, že olovo nepříznivě ovlivňuje imunitní systém. Olovo je klasifikováno jako pravděpodobný lidský karcinogen plic a ledvin. [2,12]

1.2 Rtuť

Rtuť je prvek s protonovým číslem 80. V čistém stavu se jedná o kapalný kov se stříbřitou bílou barvou. Je nápadně těžká, neboť její hustota je $13,534\text{ g.cm}^{-3}$. Taje již při teplotě $-38,83\text{ °C}$. Ve sloučeninách se vyskytuje v s oxidační číslem 1 (kovalentní vazba rtuť-rtuť) a 2, přičemž vlastnosti sloučenin rtuťných se podobají sloučeninám stříbrným, zatímco rtuťnaté soli připomínají spíše sloučeniny měďnaté. [2,14]

1.2.1 Dopady na zdraví člověka

Rtuť patří mezi prvky, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Je kumulativním jedem, z organismu se vylučuje jen velmi pozvolna. Koncentruje se především v ledvinách a v menší míře v játrech a slezině.

V ledvinách může setrvat až desítky let. Právě ty jsou při chronické otravě rtuť nejvíce ohroženy. Projevy chronické otravy bývají často nespecifické – od studených končetin, vypadávání vlasů, přes zažívací poruchy, různé neurologické a psychické potíže až po závažné stavy jako např. chudokrevnost, revmatické choroby či poškození ledvin. Chronická expozice také může způsobovat vypadávání zubů, vyrážky, svalový třes, ztrátu paměti, změny v chování a poškození mozku a centrální nervové soustavy. Při jednorázové vysoké dávce rtuti se dostávají bolesti břicha, průjemy a zvracení.

Rtuť může mít také vliv na plodnost. Organické sloučeniny rtuti způsobují poškození mozku a nervové soustavy. Nejohroženější skupinou jsou kojenci a nenarozené děti. Příznaky otravy jsou následující: poruchy řeči, sluchu, chůze a periferního vidění, narušení koordinace pohybů a svalová slabost. Akutní expozice parám rtuti může způsobit zánět plic, poškození ledvin a zvýšení krevního tlaku. [14]

1.3 Kadmium

Kadmium je prvek s protonovým číslem 48. V čistém stavu se jedná o typický kov se stříbritou bílou barvou. Jeho hustota je $8,65 \text{ g.cm}^{-3}$. Taje již při teplotě $321,07 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve sloučeninách se vyskytuje téměř jen s oxidačním číslem 2, neboť sloučeniny s Cd^{1+} jsou silně nestabilní [2,13]

1.3.1 Dopady na zdraví člověka

Kadmium je velmi toxický prvek výrazně poškozující ledviny. Má velmi vysoký akumulační koeficient, detoxikace je proto pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Podle klasifikace EPA je zařazeno jako pravděpodobný lidský karcinogen, může způsobovat rakovinu plic a prostaty. Je teratogenní. Z dalších účinků je významné poškození jater, kostí, plic a gastrointestinálního traktu. Chronické expozice mohou také způsobovat poškození srdce a imunitního systému. Kromě toho zesiluje toxické účinky jiných kovů, například zinku a mědi. [2,13]

2 ODPADY S OBSAHEM OLOVA A JINÝCH TĚŽKÝCH KOVŮ

Olovo se využívá pro řadu aplikací. Jedná se o olověné akumulátory, pigmenty do barev a laků na bázi olova, smalty, nátěrové hmoty a tmely obsahující olovo, olověné pájky, olověnou municí (kulky a broky), olověné trubky, ochranné štíty proti radiačnímu záření, tiskařské práce zahrnující používání olova a některé druhy sklářského a keramického zboží, zejména glazury keramiky a olovnatý křišťál. Použití olova jako přídavku do glazur keramického zboží má dlouhou tradici a bylo používáno již ve starověkém Egyptě a Římě. Všechny tyto výrobky se po ukončení své životnosti stávají odpadem. Navíc ještě musíme uvažovat o odpadech, které vznikají při výrobě těchto výrobků. Jedná se převážně o různé prachy, písky, úletové popílký, strusky a kaly s obsahem olova ale i dalších těžkých kovů jako arsen, zinek, kadmium a chrom. [10, 11, 16]

2.1 Recyklace olověných akumulátorů

Asi 70 % vyrobeného olova je použito pro výrobu olověných akumulátorů do automobilů. Olověný akumulátor je nebezpečným odpadem. Jedná se o heterogenní systém obsahující metalické olovo, sloučeniny olova (sířany, oxidy), organické hmoty (mj. ebonit, polypropylén, PVC), železo a zředěnou kyselinu sírovou.

Technologie zpracování vyřazených olověných akumulátorů v celosvětovém měřítku zahrnují řadu modifikací, které vycházejí ze dvou základních variant. První spočívá v úplném rozdělení akumulátorů a v následném oddělení jednotlivých konstrukčních materiálů. Získávají se tak olověné slitiny kovové mřížky, olověné pasty z její výplně, akumulátorová kyselina a organické součásti baterií polypropylén, ebonit, PVC, papír, apod. Kovonosný materiál je díky jemnému charakteru zpracovatelný obvykle pouze v krátkých bubnových pecích. Organická frakce je vzhledem ke své nehomogenitě a obsahu olova obtížně recyklovatelná, a proto je většinou skládkována nebo spalována.

Druhou základní metodou zpracování olověných akumulátorů je využití klasické technologie výroby používané pro dřívější systém zpracování olověného aglomerátu kusového charakteru v šachtové peci. Velkou nevýhodou tohoto procesu je vysoká náročnost na vodní hospodářství. Tato technologie byla využita při recyklaci olověných akumulátorů v ČR v podniku Kovohutě Příbram a.s. [1, 7, 17, 21]

2.1.1 Likvidace akumulátorů v Kovohutích Příbram

Olovené akumulátory jsou dodávány do podniku převážně celé, včetně kyseliny. Jednoduchým rozbitím je z akumulátorů oddělena kyselina, která se používá k neutralizaci alkalických vod. Poté jsou akumulátory míchány s ostatními olovenými odpady, vratnou silikátovou struskou, struskotvornými a kamínkotvornými přísadami a koksem. Získaná směs je dávkována kontinuálně do šachtové pece.

Podmínky tavby a její průběh mají obdobný charakter jako výroba surového železa ve vysoké peci. Hořením koksu a ostatních organických komponent vsázky jsou taveny a redukovány kovové podíly. Vznikající tekuté olovo z pece vytéká plynule spodní výpustí, zatímco struska s kamínkem, což je směs sulfidů a oxidů olova, železa, mědi, křemíku a vápníku, je periodicky odpichována. Jelikož kamínek je těžší než struska, tuhne v samostatné vrstvě v kokile, do které je se struskou odpichován. To umožňuje jeho následné 100% mechanické oddělení a samostatné skládkování.

Surové olovo je dále zpracováváno v rafinaci a dolegováním na požadované slitiny nebo po úplné rafinaci na čisté olovo (99,97 %), které je prodáváno především znovu pro výrobu akumulátorů.

Protože plyny vystupující z šachtové pece obsahují oxid uhelnatý a organické látky, jsou vedeny do dopalovací komory, kde jsou hořlavé komponenty podrobeny termické destrukci při teplotách nad 900 °C. Při tom plyny nuceně procházejí přes třístupňovou dohořivací komoru, kde je iniciováno zapálení plynů a při dostatečně dlouhé prodlevě (6 .sekund) a dostatku kyslíku (nad 6 %) je zajištěno dokonalé dohoření obsažených organických látek. Následuje filtrace tuhých emisí v rukávovém filtru. Zachycené tuhé úlety s vysokým obsahem olova a chloru jsou dále taveny se sodou a uhlíkem v krátkých bubnových pecích.

Protože akumulátory byly v dřívější době v naší republice vyráběny převážně s PVC separátory, a úlety z pece tedy obsahují chloridy, je nutno provést následně rychlé zchlazení plynů z teplot spalovací komory kolem až 1000 °C na teplotu možné filtrace (190 °C). To je zajištěno smícháním technologických plynů s relativně studenými odtahy netechnologických plynů. Plyny jsou poté filtrovány a zachycené úlety recyklovány.

Realizovaná technologie zaručuje u všech sledovaných škodlivých analytů velmi nízké emisní parametry a plní obecné emisní limity platné pro obdobné technologie v

zemích EU. Technologie produkuje na jednu tunu získaného olova 1160 g CO, 1819 g NO_x (vyjádřeno jako NO₂), 11 250 SO₂, 260 g HCl, 63 g tuhých znečišťujících látek, 24 g olova a 55 g celkových organických látek (vyjádřených jako organický uhlík). [15, 18,17,21,]

2.1.2 Recyklace dalších odpadů v Kovohutích Příbram a.s.

Recyklace akumulátorů tvoří asi jen 80 % podílu materiálu v Kovohutích Příbram a.s. Další odpady tvoří například kusové olovo, olovené trubky, staniční a trakční baterie a prachové materiály s obsahem olova. [17]

2.2 Recyklace baterií

Baterie jsou podobným typem odpadu jako akumulátory. Jejich recyklaci však stěžuje značné množství typů, ale i elektronických systémů, které jsou na trhu. Patří sem suché alkalické a Lecanchéovy články, rtuťové, hořčíkové stříbro zinkové a mnoho dalších. V zásadě existují dva způsoby recyklace baterií.

První typ spočívá v rozemletí baterií v kulových nebo tříštivých mlýnech bez ohledu na typ a druh. Vzniklá směs se potom vytřídí na sítích a dalších pomocných separačních zařízeních. Z finální směsi se nakonec chemickou a elektrochemickou cestou získávají kovové i nekovové suroviny. Tento způsob zpracování ztěžuje zejména skutečnost, že odběratelé recyklovaných materiálů mají vysoké požadavky na jejich kvalitu, zejména z hlediska obsahu rtuti a kadmia. Například zinek, aby se stal prodejným, musí mít maximální obsah nečistot 0,4 %.

Druhý způsob se zakládá na důsledném roztřídění podle elektrochemického systému, typu, rozměru výrobce a obsahu nebezpečných látek v baterii. Následuje individuální demontáž spojená se separací jednotlivých frakcí systému galvanických článků. Při zpracování se získává mimo jiné zinek čistoty 99,7 %, uhlíkové tyčinky, burel, lepenka, pocínovaná ocel, plasty a mnoho dalších materiálů. Takto lze recyklovat, také knoflíkové baterie. Postup je sice náročnější na podíl ruční práce, ale tento fakt se promítne do kvality výsledných produktů do nižší energetické náročnosti provozu. [1, 7]

2.3 Prachy a kaly s obsahem olova

Větší problém pro likvidaci představují úletové popílky, prachy a kaly s obsahem olova. Tento odpad vzniká při zpracování olovnatých rud, zpracování olověného odpadu a při výrobě různých výrobků obsahujících olovo. Většina těchto odpadů se v ČR odstraňuje skládkováním, přičemž jen některé odpady lze ukládat na skládku bez předběžné úpravy. Odpady obsahující nadlimitní koncentrace olova však musí být upraveny stabilizací, která zamezí možnosti reakce s jinými složkami v prostředí skládky a zajistí, že nebudou překročeny limitní hodnoty koncentrací ve vodných výluzích. Jednou z možných metod zneškodnění je stabilizace/solidifikace odpadu, při které se sice nesníží obsah nebezpečných látek, ale výrazně poklesne koncentrace škodlivin ve vodném výluhu a zlepší se mechanické vlastnosti takto upraveného odpadu. Z důvodů ekonomických je však třeba považovat tuto metodu za mezní řešení nakládání s odpady. [3]

2.3.1 Úlety z kovohutí

Při recyklaci a výrobě olova v kovohutích se zachycují úlety z bubnových pecí. Poté se vážou pomocí uhličitanu sodného a vzniklá sodná struska, která má vysokou hodnotu pH (12 až 14), je nestabilní ve vodném prostředí a její výluh obsahuje těžké kovy a soli. Parametry jsou shrnuty v Tab. 1. Jedná se tedy o nebezpečný odpad s nadlimitním obsahem těžkých kovů, zejména olova, cínu, arsenu a mědi. Pro její zneškodnění byla proto testována možnost stabilizace/solidifikace. Jako pojivový materiál byl použit vápenný hydrát a jako aditivum odpadní popílek.

Tab. 1: *Obsah těžkých kovů ve výluzích vzorku strusky* [5]

Těžký kov	Pb	As	Sb	Cu
Typ výluhu	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Voda	1,75	14,9	1,28	67,4
Kyselina sírová a dusičná	1,46	13,0	1,32	66,0
Kyselina octová	0,69	0,48	0,94	335

Odpad byl při teplotě 40 °C vysušen, rozdrcen a smíchán s pojivem a aditivem v různých hmotnostních poměrech. Kvalita připravených solidifikátů byla posuzována

pomocí testů vyluhovatelnosti. Vedle normovaného vyluhovacího testu destilovanou vodou byly použity i kyselé výluhy, a to jak s využitím směsi anorganických kyselin (kyselina sírová a kyselina dusičná v poměru 3:2 o hodnotě pH = 3) odpovídající působení kyselých dešťů, tak i roztoku organické kyseliny (kyselina octová rovněž o hodnotě pH = 3) simulující prostředí ve skládkách ve fázi kyselinotvorného kvašení. [5]

Tab. 2: *Obsah těžkých kovů ve výluzích solidifikátů obsahujících strusku cement a popílek [6]*

Struska: cement: popílek	Těžký kov	Pb [mg/l]	As [mg/l]	Cu [mg/l]	pH
	Typ výluhu				
1:3:1	Voda	0,44	0,040	0,019	12,43
	Kyselina sírová a dusičná	0,44	0,032	0,013	12,44
	Kyselina octová	0,24	0,020	0,016	12,33
1:3:2	Voda	0,25	0,003	0,006	12,44
	Kyselina sírová a dusičná	0,21	0,018	0,011	12,47
	Kyselina octová	0,11	0,010	0,036	12,16

Z tabulky 2 je vidět, že obsah kovů byl přípustný pro II. třídu vyluhovatelnosti; bohužel hodnota pH je mimo tuto třídu.

Jako další pojivo pro solidifikaci strusky byl použit vápenný hydrát. Výsledky však nebyly uspokojivé a ve výluzích byly zjištěny nadlimitní koncentrace všech sledovaných těžkých kovů. Proto byl v dalších pokusech opět přidáván do směsi odpadní popílek. Poté se situace zlepšila a přípustná hodnota pro II. třídu vyluhovatelnosti byla překročena pouze v případě arsenu ve výluhu solidifikátu o hmotnostním poměru vápenný hydrát:struska:popílek 1:3:5. S rostoucím množstvím přidávaného odpadního popílku se obsah arsenu ve výluzích snižoval. Koncentrace ostatních kovů (s výjimkou mědi v octovém výluhu) byla ve všech výluzích podlimitní.

Jako nejlepší varianta imobilizace těžkých kovů v solidifikační matici a stabilizace úletového prachu z kovohutí se tedy jeví solidifikace vápenným hydrátem s aditivním přídatkem vypraného odpadního popílku, kdy se podařilo imobilizovat ionty olova, arsenu

a kadmia a jejich koncentrace klesla ve většině případů pod přípustnou hodnotu II. třídy vyluhovatelnosti. [6]

2.3.2 Bioloužení kovohutnického kamínku

Experimentální bioloužení a posouzení vhodnosti jeho aplikace při odstraňování těžkých kovů bylo zaměřeno na problematický odpad metalurgického průmyslu - kovohutnický kamínek, který je v současnosti deponován na skládkách.

Kamínek je taveninou sulfidů těžkých kovů a železa. Olovářský kamínek obsahuje zejména sulfidy FeS, PbS, Cu₂S a obsahuje také olovo v kovové formě.

Byla stanovena fyzikálněchemická charakteristika homogenizovaných vzorků kamínku detailní chemickou a granulometrickou analýzou. Rovněž byla provedena fázová analýza vstupních vzorků pomocí rentgenové difrakční analýzy a jejich zhodnocení před následným bioloužením. Výsledkem mineralogické analýzy je zjištění převládající strukturní vazby na bázi pyrrhotinu.

Vzorek kamínku vykazoval při granulometrické analýze střední velikost zrna 432,2 μm. Zastoupení vybraných analytů ve zpracovávaném odpadu je v průměrných hodnotách uvedeno v Tab. 3.

Tab. 3: *Vstupní analýza kamínku*[8]

Kov	% hmot.	Kov	% hmot.
Fe	43,08	K	0,29
Pb	3,11	Mn	0,19
Sb	1,34	Na	0,11
Cu	0,57	Al	0,06
Zn	0,42	Ti	0,01
As	0,21	Hg	≤0,01
Cd	0,002	Cr	0,006

Pro bioloužení byl použit speciální skleněný reaktor o objemu 5 litrů. Po sterilizaci by do reaktoru přiveden homogenizovaný vzorek kamínku o hmotnosti 250 g. Bylo přidáno 500 ml bakteriálního roztoku a 3,5 l živné půdy bez obsahu FeSO₄. Jako extrakční roztok byla aplikována 5 % suspence, kterou doporučuje literatura pro loužení v reaktoru. Pro bioloužení byla použita čistá kultura bakterie Thiobacillus ferrooxidans.

Provzdušnění vyluhovací zóny bylo zajištěno kontinuálním přívodem vzduchu. Hodnota pH vyluhovací zóny byla měřena pomocí laboratorního pH metru. V průběhu celého procesu bioloužení byla pH vyluhovacího prostředí neustále udržováno v rozmezí 1,8-2,2 roztokem 5 M H_2SO_4 . Pneumatické promíchávání rmutu bylo prováděno kontinuálně vzduchovou tryskou. Při sledování procesu bioloužení byla po celou dobu udržována stabilní teplota v rozmezí 30-35 °C. Pro vyhodnocení průběhu biometalurgického procesu byly po celou dobu loužení odebírány vzorky suspence v množství 75 ml. Z těchto vzorků byla část suspence použita na sledování přírůstků biomasy pomocí MPN metody a zbytek byl zfiltrován. Filtrát byl podroben stanovení obsahu Fe^{2+} , vzorek filtračního koláče byl převeden do roztoku a následně analyzován metodou AAS.

Získaná výtěžnost sledovaných kovů je uvedena spolu s jejich výchozí koncentrací, dobou loužení, průměrným počtem bakterií v 1 ml vyluhovací zóny a kontrolním stanovením přítomnosti Fe^{2+} iontů v Tab. 4.

Z údajů bakteriálního loužení kamínku v Tab. 4 vyplývá, že u všech vybraných kovů jejich výtěžnost roste s dobou loužení, s výjimkou mědi, u které mezi třetím a čtvrtým týdnem loužení byla výtěžnost konstantní. U olova, zinku, kadmia a arsenu bylo zjištěno zvyšování jejich výtěžnosti v průběhu působení bakterií ve vyluhovací zóně až do ukončení experimentu.

Tab. 4: Výsledky bakteriálního loužení kamínku pro vybrané kovy [8]

Doba loužení [týden]	Koncentrace kovů [%]					Koncentrace kovů [%]					Fe^{2+} mg/l	Počet bakterií v 1 ml
	Pb	Zn	Cd	Cu	As	Pb	Zn	Cd	Cu	As		
0												
1	3,04	0,31	0,001	0,56	0,21	4,10	26,19	50,00	1,75	0,00	921,25	$90 \cdot 10^3$
2	-	0,25	0,0009	0,51	0,20	-	40,48	55,00	10,53	4,76	502,50	$60 \cdot 10^6$
3	1,00	0,09	0,0004	0,28	0,16	68,45	78,57	80,00	50,88	23,81	x	$30 \cdot 10^8$
4	0,98	0,07	0,0003	0,28	0,15	69,09	83,33	85,00	50,88	28,57	x	$90 \cdot 10^9$

^x pod limitem stanovení

Provedení experimentálních testů bioloužení kamínku potvrdilo možnosti razantního snížení koncentrace rizikových kovů v tomto odpadu. U olova představovala výtěžnost do roztoku vzhledem k původní koncentraci kovů po čtyřtýdenním cyklu loužení 69 %. U zinku bylo dosaženo hodnoty 83 %. Rovněž kadmium a arsen přes svoje nízké koncentrační zastoupení vykazují dobrou schopnost přechodu do výluhu.

Z výsledků zpracování kamínku vyplývá, že aplikací bioloužení dochází ke snížení obsahu sledovaných kovů již při použití čisté bakteriální kultury. Bylo provedeno také další experimentální bioloužení s použitím čisté kultury bakterie *Thiobacillus thiooxidans* a směsí bakterií *Thiobacillus ferrooxidans* a *Thiobacillus Thiooxidans*. [8]

2.3.3 Kaly z galvanoven

Galvanický kal je vný odpad při čištění opaních vod z galvanoven. V závislosti na výrobním procesu mají kašovitou až pastovitou konzistenci a značně variabilní složení. Obsahují především železo, nikl, měď, zinek, chrom, mangan, hliník, olovo, cín, stříbro aj. a také kadmium, astat a rtuť ve formě chloridů, kyanidů, dusičnanů, dusitanů a fosfátů. Dále obvykle obsahují mnoho různých látek organického původu jako jsou rozpouštědla, tenzidy, nebo ropné látky. K vytěžení cenných surovin může být použito mnoho rozmanitých fyzikálně chemických postupů např. absorpce, sedimentace, filtrace, oxidační a redukční procesy a zejména pak elektrolýza a elektrodialýza.

Je však nutno říci, že ponejvíce se recyklace zejména z ekonomických důvodů neprovádí a tak se velmi často provádí jen vysrážení všech kovů do hydroxidových kalů a ty jsou uloženy na skládku.

Další formou zneškodnění galvanických kalů je jejich solidifikace oxidem vápenatým. Kal se nejprve vysuší a smíchá s pojivem a vodou, poté se zahřeje v reaktoru na 60-90 °C, a pak se nechá zrát 21 dnů se za přítomnosti vzdušného CO₂ hydroxid vápenatý mění na uhličitán vápenatý. Poté lze vzniklý materiál využít pro potřeby skládek jako posypový materiál, na pojezdové komunikace uvnitř skládky, nebo na překryv polétavých složek odpadu. [1, 9,]

3 GEOPOLYMERACE ODPADŮ OBSAHUJÍCÍ TĚŽKÉ KOVY

3.1 Geopolymery

Geopolymery jsou minerální materiály, které vznikají polykondenzací za teplot pod 100°C. Jsou odolné vůči vodě, kyselinám, slané vodě, počasí, velmi pevné, jsou nehořlavé, neuvolňují toxické zplodiny při hoření a jsou stabilní až do teplot kolem 1000°C. Jsou odolné vůči UV záření, mají nízkou elektrickou, teplotní a akustickou vodivost. Výše uvedené vlastnosti závisí na materiálu, který byl použit na jejich výrobu, na způsobu přípravy a také na přidaných plnivech. Hustota geopolimerů se pohybuje v rozmezí 1-2 g.cm⁻³, jsou stabilní až do teplot kolem 1000°C. Pevnost v tlaku dosahuje hodnot až 80 MPa a s delším časem se zvyšuje, protože polykondenzační reakce v materiálu neustále probíhá

Další velkou výhodou geopolymerních materiálů je fakt, že při jejich výrobě údajně vzniká 5x méně CO₂ než při výrobě portlandského cementu. Při výrobě 1 tuny portlandského cementu vznikne 1 tuna CO₂, zatímco při výrobě 1 tuny geopolimeru je to pouze 0,2 t. Geopolymerní materiály mají díky jejich vlastnostem široké možnosti použití. Mohou být použity jako žáruvzdorné či ohnivzdorné materiály pro formy na odlévání, ohnivzdorné kompozitní materiály, tepelné izolace, stavební materiály (kanalizační potrubí, železniční pražce, stavební produkty včetně tepelně a chemicky odolných panelů a cihel, ochranné nátěry, materiály vhodné pro výrobu podlah, silnic, dálnic a přistávacích drah a pro opravy starých budov včetně historických staveb). V neposlední řadě mohou být geopolymery používány jako matrice pro stabilizaci a solidifikaci nebezpečných odpadů. [19, 22]

3.2 FIXACE TĚŽKÝCH KOVŮ V MATRICI GEOPOLYMERU

Geopolymery se ukazují jako další alternativa pro stabilizaci a solidifikaci odpadních materiálů. Již Davidovits bez bližších podrobností uvádí, že nebezpečné prvky mohou být „uzamčeny“ do geopolymerní matrice. Uvádí, že v matrici zůstává „uzamčeno“ u prvků As, Fe, Mn, Zn, Co, Pb, Cu více než 90 %, Hg a V 85 % a Cr a Mg jsou 70 a 45 % z původních koncentrací. V tomto ohledu bylo učiněno již několik výzkumů. V České republice se tomuto tématu věnuje ve své disertační práci Ing. Minaříková na Ústavu

keramiky VŠCHT v Praze. Ze zahraničních musíme jmenovat tým kolem profesora van Deventer na Ústavu chemického inženýrství na Univerzitě v Melbourne.

3.2.1 Provedené pokusy

Minaříková provádí solidifikaci těžkých kovů (Zn^{2+} ve formě ZnO, Cu^{2+} ve formě $CuSO_4$, Cr^{3+} , Cd^{2+} a Pb^{2+}) do geopolymérů připravených z nemletého elektrárenského popílku z elektrárny Opatovice a sádrovce. Těžké kovy byly přidávány ve formě solí. Koncentrace těžkých kovů ve směsi byla 0,5, 1, 1,5 a 2 hm.%, jen u olova se jednalo pouze o koncentrace 0,5 a 1hm.%. K některým vzorkům byl přidán sádrovec. Po 90 dnech byly vzorky hodnoceny vodným výluhem. Hodnoty vodných výluhů po 90 dnech ukázaly výrazný pokles koncentrací uvedených kovů. Nejlépe se ukázala směs složená z popílku, sodného vodního skla roztoku NaOH a sádrovce. Nutno ovšem dodat, že nebyly realizovány žádné kyselé výluhy, u nichž by se dalo čekat vyšší hodnoty. [24]

Profesorka van Deventer prováděl solidifikaci těžkých kovů do geopolymérů připravených z metakaolinitu a z různých druhů popílků s KOH či NaOH. Těžké kovy byly v průběhu míchání přidány do reakční směsi jako vodné roztoky $Cu(NO_3)_2$ a $Pb(NO_3)_2$ v množství 0,1 hmot. %. Byly prováděny TCLP testy rozdrčených vzorků v kyselině octové o poměru 1:25 pevná/kapalná fáze. Bylo prokázáno, měď byla fixována až z 98 % a olovo jen z 60 %. Pevnosti v tlaku po 14 dnech se u těchto vzorků pohybovaly v rozmezí 5 – 50 MPa. [19,20]

Skupina kolem profesora Yunshena ze School of Materials Science and Engineering, Southeast University v Nanjing fixovala těžké kovy zastoupené olovem a mědí v geopolyméru ze směsi metakaolinu a strusky. Byly zkoušeny různé přídatky strusky (10%, 30%, 50%, 70%) a různé způsoby tuhnutí. Výsledky testů ukázaly, že v pevnosti byla nejlepší směs obsahující 50% strusky a která tuhla při teplotě 80°C po 8 hodin (cca 72 MPa). Vyluhovací TCLP testy ukázali, že strusko-metakaolinitový geopolymér může velmi efektivně fixovat olovo i měď, dokonce až z 98 % pokud je jejich obsah 0,1–0,3 % v původní směsi. [25]

3.2.2 Zhodnocení

Po prostudování výsledků je vidět, že stabilizace odpadů pomocí geopolymerace je teprve na počátku. Nebyly nalezeny žádné informace o tom, že by uvedené postupy byly

aplikovány v komerční sféře. Ale i univerzitní výzkumy naznačují několik problémů spojených s touto technologií. Obsah těžkých kovů musí poměrně malý (řádově desetiny procenta), což zvyšuje materiálovou náročnost. Rovněž je třeba dbát na správný poměr surovin. Také je nutno říci, že ne všechny suroviny jsou vhodné pro geopolymerní reakci.

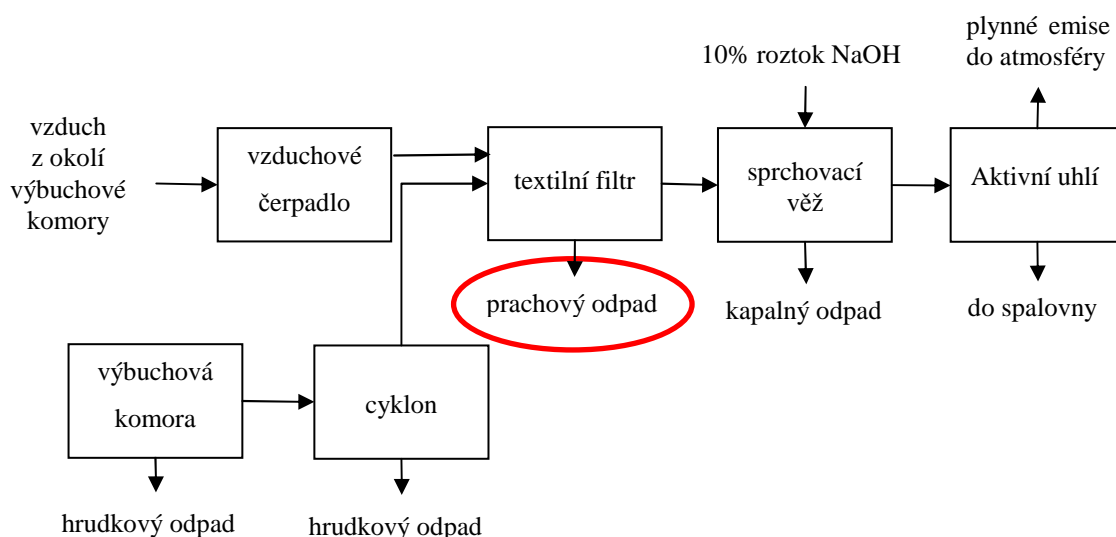
II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

4.1.1 Odpad

Jedná se vzorek odpadu z výbuchové komory KVE-2, což je poloautomatické diskontinuální technologické zařízení tvořené dvěma hydraulicky otvíranými polokoulemi s celkovým vnitřním objemem $1,9 \text{ m}^3$. Komora je dimenzována na výbuch 2 kg trhaviny, která vytváří maximálně 2 Nm^3 plynných zplodin o počáteční teplotě 2000°C , které jsou však tělesem komory zchlazeny na výstupní teplotu 50°C . Schéma je na Obr. 1.

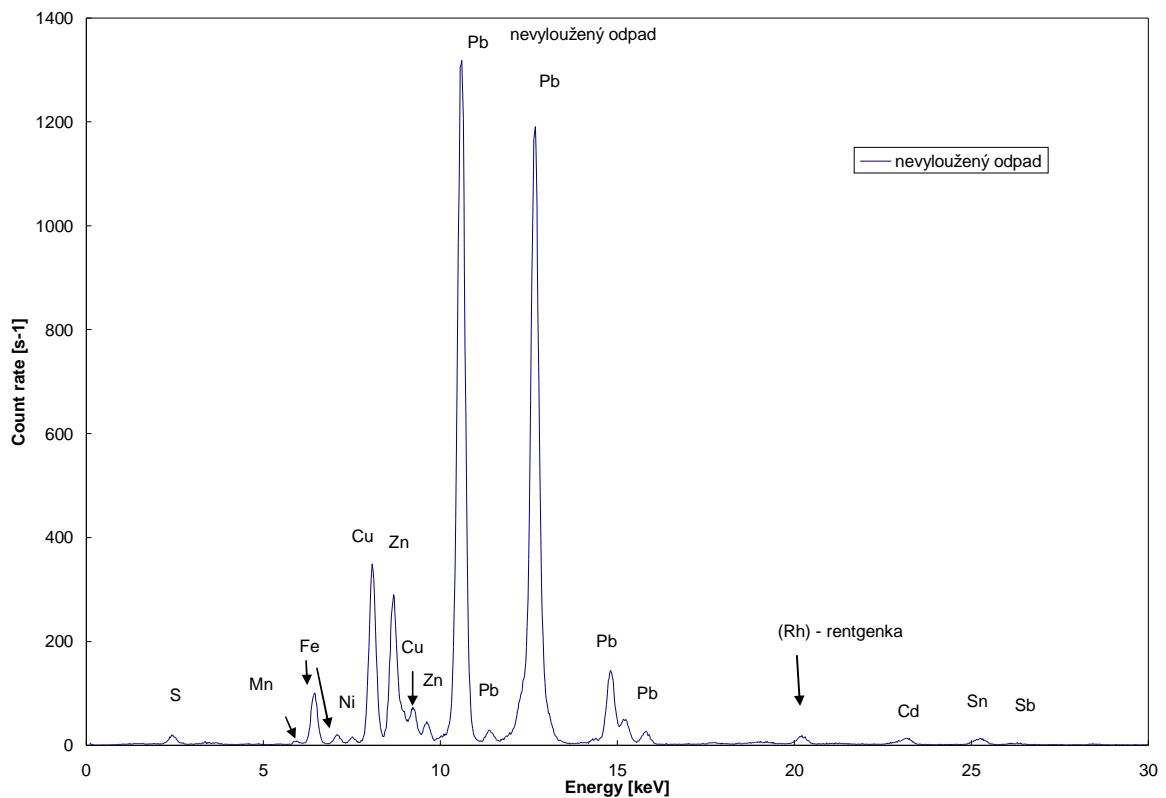


Obr. 1 : Schéma výbuchové komory

Předložený vzorek je odpad zachycený v textilním filtru v zařízení na čištění povýbuchových zplodin (v Obr. 1 je zakroužkován). Jedná se o velmi jemný prášek šedé barvy.

Ve vzorku odpadu byla stanovena sytná hmotnost a hustota pomocí standardní pyknometrické metody [26]. Sytná hmotnost odpadu činí $0,85 \text{ g/cm}^3$ a hustota je $3,96 \text{ g/cm}^3$.

Podle postupu 4.3.6 bylo stanoveno elementární složení odpadu. Spektrum odpadu je na Obr. 2.

Obr. 2 : XRF spektrum *odpadu*

Jak je z Obr. 2 vidět odpad obsahuje daleko nevíce olova, kromě toho však obsahuje další prvky: síru, mangan, železo, měď, zinek, kadmium cín a antimon.

4.1.2 Kaolinický jíl

Jedná se o vedlejší produkt těžby sklářského písku. Vzorek kaolinitického jílu byl poskytnut firmou Sklopísek Střeleč a.s. Obsah kaolinitu stanovený pomocí ztráty žháním při 1000°C činí 47%. Kaolinitický jíl byl tepelně aktivován při teplotě 750°C po

4.1.3 Struska

Byla použita velmi jemně mletá vysokopecní struska 3600 Blain, Koutouč Štramberk, ČR.

4.1.4 Vodní sklo

Bylo využito draselné vodní sklo výrobce KOMA spol. s r.o.. Složení bylo následující 27,1 % SiO₂ a 14,7 % K₂O Vodní sklo bylo upraveno přísadkou KOH 6 g KOH na 39 g vodního skla.

4.1.5 Další chemikálie

NaOH p.a.

HCl p.a.

demineralizovaná voda

Další použité chemikálie jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře.

4.2 Použité přístroje

- atomový absorpční spektrofotometr, GBC 933 AA, výrobce Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie
- rentgenový fluorescenční spektrometr, výrobce Elvatech Ltd., Ukrajina
- ultrazvukový homogenizátor, Sonopuls HD 2070, výrobce Progen Scientific Ltd. Velká Británie
- generátor ozonu, Ozone 300, výrobce Ab Aqua Medic GmbH, Německo
- vzduchové čerpadlo, Silenta M II, výrobce ČSRS závod 2, Liberec, ČSSR
- centrifuga, Rotanta 460 R, výrobce Andreas Hettich GmbH & Co KG, Německo
- vrtulové míchadlo, RZR 2020, výrobce Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Německo
- vibrační stůl, V-95, výrobce Trystom spol s r.o. Česká republika
- předvážky, Kern 440-33, výrobce Kern & Sohn GmbH, Německo
- analytické váhy, Precisa 120A, výrobce Precisa Gravimetrics AG, Švýcarsko
- sušárna, Memmert UM 100, výrobce Memmert GmbH + Co. KG, Německo
- analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), výrobce Altec s.r.o. Česká republika
- digitální pH/mV metr, InoLab pH 730, výrobce WTW, s.r.o., Česká republika

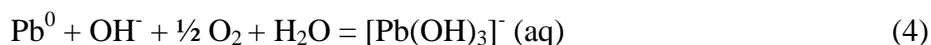
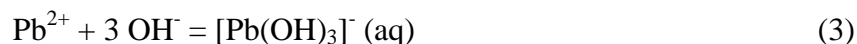
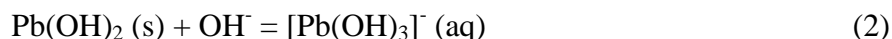
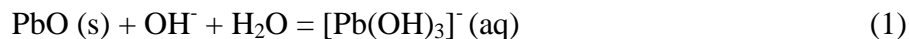
Ostatní přístroje a pomůcky jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře.

4.3 Použité metody

4.3.1 Vyluhování odpadu

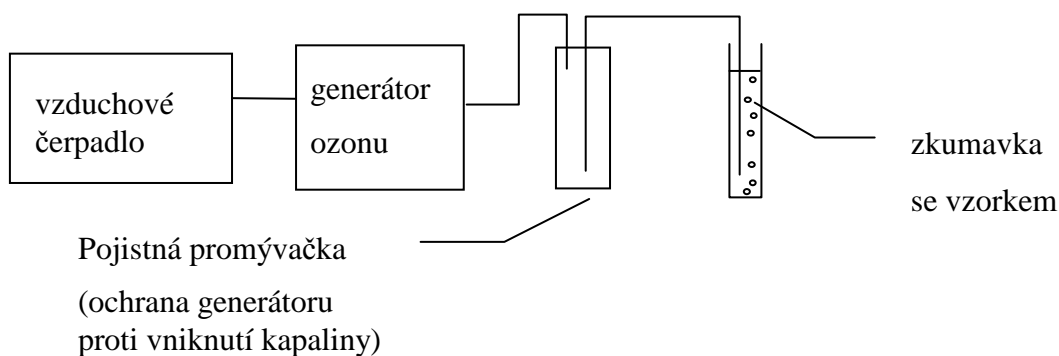
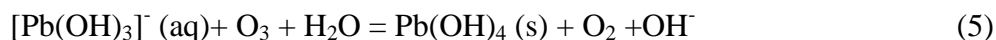
Byl navážen 1 gram odpadu do plastové kvyety o objemu 50 ml. Bylo přidáno se 20 ml hydroxidu sodného o zvolené koncentraci. Vzniklá směs byla míchána ultrazvukovým

homogenizátorem po zvolenou dobu. Poté byla směs odstředěna nebo zfiltrována na filtru ze skelných vláken (v případě, že už nebyly zamýšleny další pokusy s odpadem). Při loužení mohou probíhat tyto reakce:



4.3.2 Oxidace výluhu ozonem

Supernatant popř. filtrát získaný z postupu 3.3.1 byl přelit do úzké vysoké zkumavky a po zvolenou dobu byl probubláván vzduchem obohaceným o ozon na aparatuře na Obr. 3. Oxidace probíhá podle následující reakce:



Obr. 3 : Aparatura pro ozonizování

Při reakci (5) vzniká málo rozpustný hydroxid olovičitý, který lze odseparovat filtrační nebo sedimentací. V této práci bylo prováděno odfiltrování přes filtr ze skleněných vláken.

4.3.3 Stanovení množství ozonu

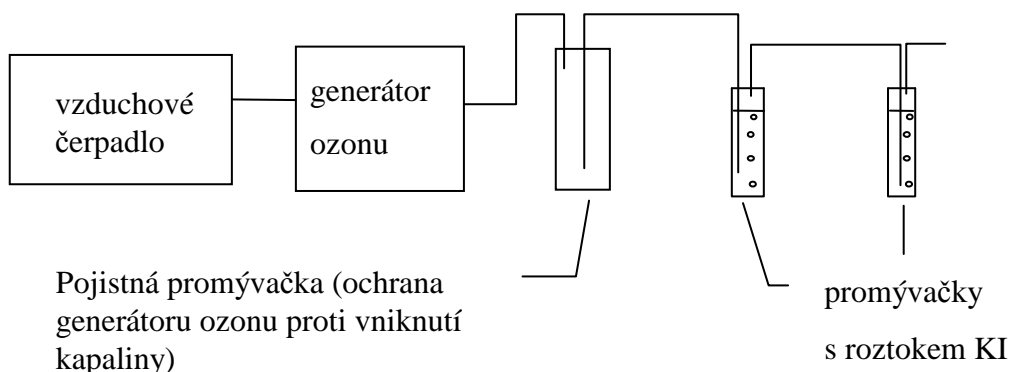
Do dvou promývaček o objemu 50 ml byly naváženy 2 g KI a rozpuštěny v malém množství destilované vody (cca 10 ml). Poté bylo přidáno 5 ml HCl o koncentraci 5 mol.l^{-1} . Promývačky byly připojeny na 20 minut na aparaturu (viz Obr. 4), kde probíhala následující reakce:



Poté byly roztoky z promývaček kvantitativně převedeny do titrační baňky a titrovány standardizovaným roztokem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ podle reakce:



Přesná koncentrace odměrného roztoku $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ byla stanovena titrací roztoku I_2 připraveného z přesné navážky primárního KIO_3 a nadbytku KI dle reakce:



Obr. 4 : Aparatura pro stanovení množství ozonu

4.3.4 Stanovení koncentrace NaOH

Záměrem bylo hydroxid sodný regenerovat a použít na vyluhování dalšího odpadu. Protože však může docházet ke ztrátám NaOH (může se spotřebovávat i na jiné než uvedené reakce), bylo nutno stanovovat aktuální koncentrace používaného NaOH (původního i regenerovaného). Stanovení NaOH bylo provedeno titrací odměrného roztoku

HCl na indikátor fenolftalein. Přesná koncentrace HCl byla zjištěna titrací přesné navážky KHCO_3 na indikátor methylooranž.

4.3.5 Vícenásobné vyluhování odpadu

Odpad byl vyloužen pomocí postupu 4.3.1. Supernatant oddělený pomocí odstředění byl podroben oxidaci ozonem podle postupu 4.3.2. Filtrát z postupu 4.3.2 byl doplněn čerstvým roztokem NaOH na objem 20 ml a použit pro druhé vyluhování již vyluhovaného odpadu. Celý proces se sestával ze 4 cyklů vyluhování a oxidace.

4.3.6 Analýza odpadu na rentgenovém fluorescenčním spektrometru

Původní odpad i odpad 4x vyloužený pomocí roztokem NaOH byl podroben analýze na rentgenovém fluorescenčním spektrometru. Podmínky měření byly následující: napětí 45 kV, budicí proud 4 μA , efektivní doba expozice 180 s. Za pomoci obslužného softwaru bylo stanoveno kvalitativní elementární složení odpadu.

4.3.7 Příprava geopolymerních těles

Postupem dle 4.3.6 bylo vylouženo postupně 20 g odpadu, který byl uchovávan ve zvlhčeném stavu před vlastní solidifikací. Do 45 g vodního skla bylo částech přidáno 89,9 g kaolinitického jílu a 22,5 g strusky. Po dokonalém rozmíchání směsi byl přidán buďto vyloužený odpad nebo nevyloužený odpad s ca 20 ml vody, případně žádný odpad (slepý pokus). Celková doba míchání činila 15 minut. Připravená směs byla přelita do plastových forem válcového tvaru o průměru 2,9 cm a výšce 6,9 cm.

4.3.8 Vyluhovací test

Připravená zkušební tělesa byla podrobena vyluhovacímu testu TCLP dle US EPA. Jako vyluhovací kapalina by použit vodný roztok kyseliny octové o $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$. Poměr pevná fáze kapalina je 2000 ml extrakční kapaliny na 100 g testovaného materiálu. Zkušební tělesa byla vyluhována po dobu 18 hodin na vibrační třepačce. Poté byly výluhy zfiltrvány a podrobeny chemické analýze.

4.3.9 Stanovení obsahu vybraných kovů

Ve vzorcích byla prováděna stanovení těžkých a toxických kovů. Dle potřebných detekčních limitů byla použita metoda AAS v plameni nebo metoda s elektrotermální atomizací. Podrobné podmínky těchto analýz jsou integrální součástí obsluhy AAS přístroje a jeho řízení pomocí PC. Rtuť byla stanovována analyzátoru rtuti AMA 254.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

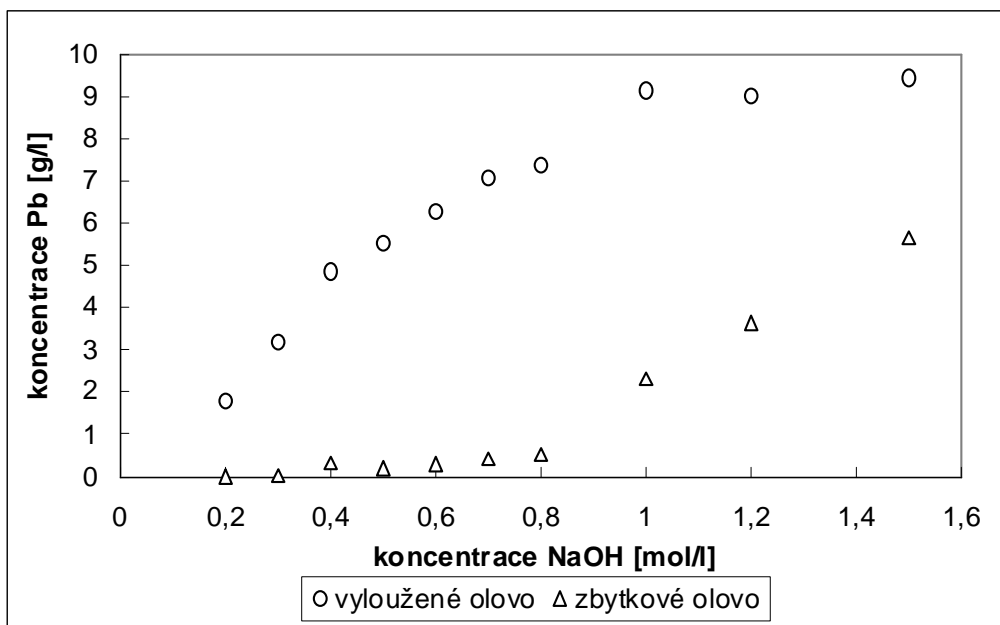
Cílem předložené práce bylo vypravovat postup zneškodnění odpadu vznikajícího ve při likvidaci munice. Navržený postup zneškodnění odpadu se skládal z vyloužení olova pomocí NaOH, oxidace vzniklého výluhu ozonem a stabilizace/solidifikace zbytkového odpadu pomocí geopolymery. Úkolem bylo především optimalizovat především procesy loužení a oxidace

5.1.1 Stanovení optimální koncentrace hydroxidu sodného pro vyluhování olova

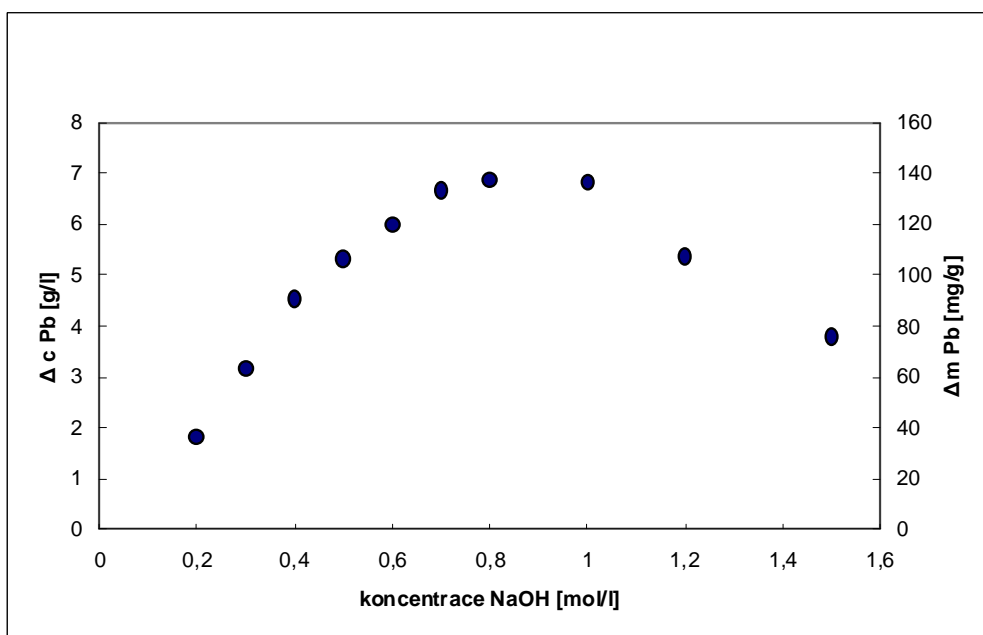
Bylo provedeno vyluhování odpadu dle postupu popsáném v kapitole 4.3.1 a oxidace ozonem podle postupu 4.3.2 v roztocích NaOH o koncentraci od 0,2 mol/l do 1,5 mol. Jak je z uvedených výsledků patrné koncentrace hydroxidu sodného má vliv na proces vyluhování. Jednak koncentrace hydroxidu sodného ovlivňuje vyluhování, protože příliš nízká koncentrace hydroxidu sodného vede k nízkým hodnotám koncentrace olova ve výluhu a naopak příliš vysoká koncentrace hydroxidu sodného ovlivňuje oxidaci ozonem, protože snižuje výtěžnost hydroxidu olovičitého, neboť ten se v alkalickém prostředí rozpouští. Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v Tab. 5 a graficky znázorněny na Obr. 5 a Obr. 6.

Tab. 5: Koncentrace olova ve výluzích a ve filtrátech po oxidaci ozonem

Koncentrace NaOH [mol.l ⁻¹]	Koncentrace Pb po US [g.l ⁻¹]	Koncentrace Pb po oxidaci ozonem [g.l ⁻¹]
0,2	1,838	0,0048
0,3	3,215	0,0368
0,4	4,88	0,3366
0,5	5,535	0,2059
0,6	6,315	0,3076
0,7	7,11	0,4255
0,8	7,415	0,5254
1	9,1725	2,327
1,2	9,0375	3,6425
1,5	9,4625	5,6525



Obr. 5 : Závislost koncentrace olova na koncentraci NaOH



Obr. 6 : Závislost odstraněného olova na koncentraci NaOH

Z výše uvedeného vyplývá, že koncentrace vylouženého olova s rostoucí koncentrací hydroxidu roste. Koncentrace zbytkového olova ve filtrátu po oxidaci ozonem sice také stoupá, ale až od koncentrace 0,8 mol/l stoupá výrazně. Na Obr. 6 je zobrazeno vypočtené množství odstraněného olova jako rozdíl koncentrací olova ve výluhu a ve filtrátu po oxidaci ozonem. Pro názornost je tato hodnota přepočtena také na množství olova získaného z jednoho gramu odpadu. Z uvedeného obrázku je vidět maximum izolovaného

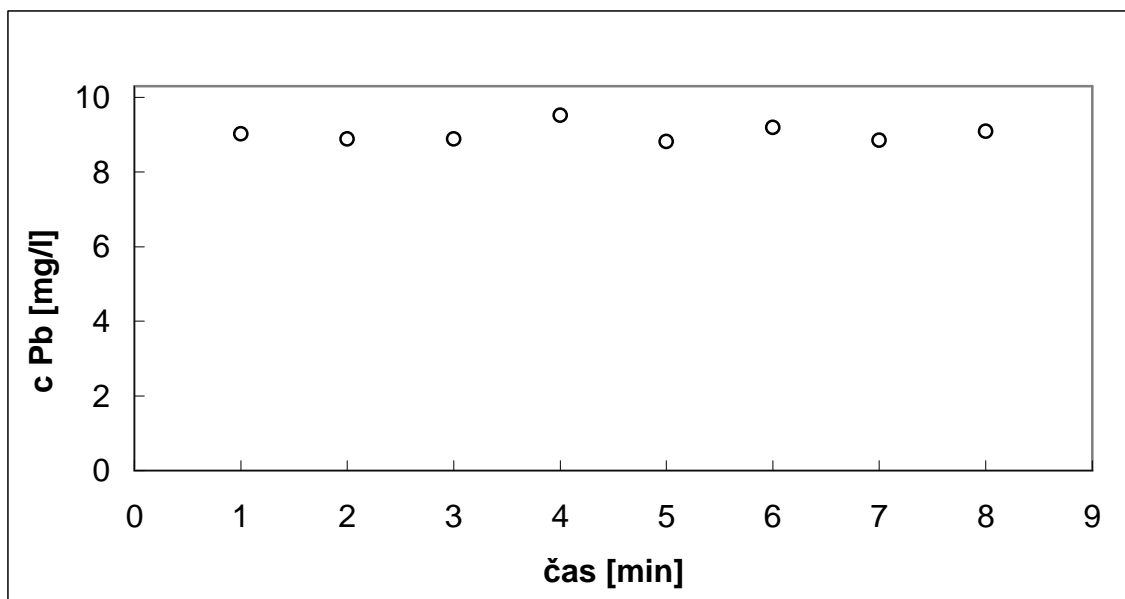
množství olova v rozmezí koncentrací NaOH 0,7 mol/l až 1 mol/l. Protože je žádoucí co nejnižší koncentrace olova ve filtrátu, byla za optimální vybrána koncentrace NaOH 0,8 mol/l.

5.1.2 Stanovení potřebné doby vyluhování odpadu

Za účelem stanovení doby nezbytné pro vyloužení olova z odpadu byl provedeno loužení odpadu podle postupu 4.3.1 po dobu 1 - 8 minut. Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v Tab. 6 a graficky na znázorněny na Obr. 7.

Tab. 6: Koncentrace olova v závislosti na času loužení

Doba loužení [min]	1	2	3	4	5	6	7	8
koncentrace Pb [$\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]	9,025	8,885	8,885	9,518	8,818	9,195	8,850	9,090



Obr. 7 : Závislost koncentrace olova na době loužení

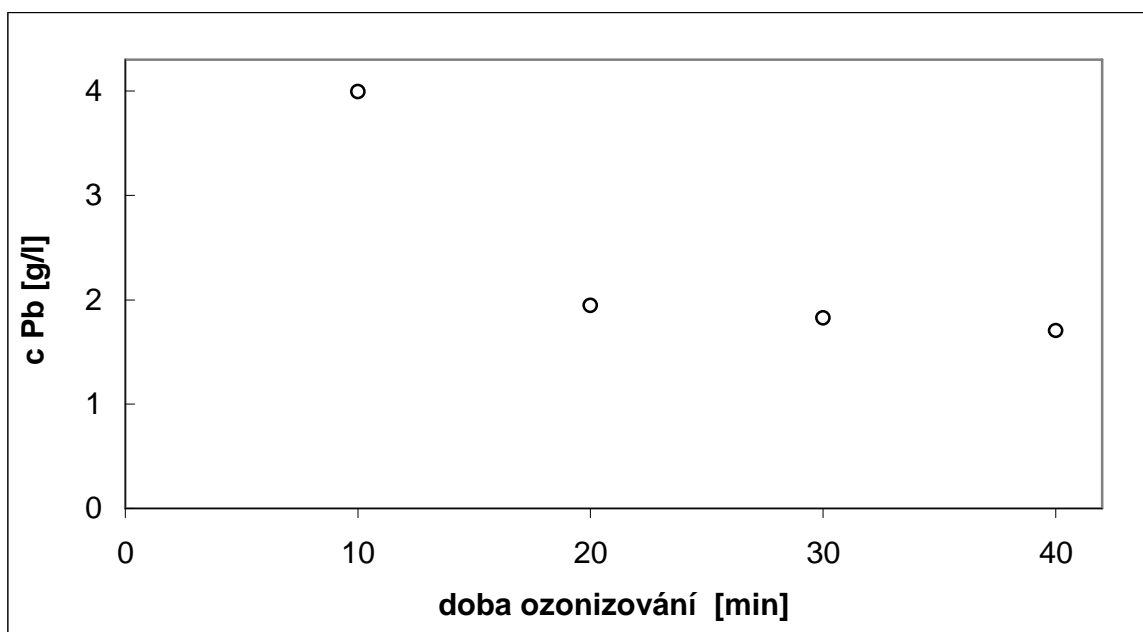
Z Obr. 7 je vidět, že neexistuje žádná závislost mezi dobou loužení a koncentrací vylouženého olova. Jelikož se jedná o reálný odpad, pro vyloučení jakýchkoli náhodných vlivů byla pro další pokusy zvolena doba 5 minut.

5.1.3 Stanovení optimální doby oxidace ozonem

Jelikož námi používaný generátor ozonu je pouze amatérské zařízení, chtěli jsme si ověřit jeho parametry. Výrobce udává že tento generátor dokáže vyrobit až 300 mg ozonu za hodinu. Tato hodnota se bohužel nepodařila ověřit. Metodou popsanou v kapitole 4.3.3 jsme stanovily pouze 72 mg/hod. Abychom stanovili potřebnou dobu ozonizování oxidovali jsme filtrát z postupu 4.3.1 ozonem podle postupu popsáním v kapitole 4.3.2 po dobu 10,20,30 a 40 minut. Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v Tab. 7 a graficky na Obr. 8.

Tab. 7: *Obsah olova po ozonizování*

Doba ozonizování [min]	10	20	30	40
koncentrace Pb [g.l^{-1}]	3,993	1,945	1,828	1,706



Obr. 8 : *Závislost koncentrace olova ve filtrátu po ozonizován na době ozonizování*

Z Obr. 8 je vidět, že po 20 minutách se výrazně sníží koncentrace olova a s přibývajícím dobou se dále snižuje již jen nepatrně. Proto byla používána pro další pokusy doba oxidace 20 minut.

5.1.4 Stanovení úbytku NaOH

Podle reakce (5) by se měl hydroxid sodný regenerovat, neboť se při reakci uvolňují OH⁻ ionty. Protože se NaOH spotřebovává i na jiné reakce než jen rozpuštění olova, bylo potřeba experimentálně zjistit úbytek koncentrace NaOH v průběhu celého procesu. Titrací podle kapitoly 4.3.4 bylo zjištěno, že původní koncentrace NaOH činila 0,7867 mol/l koncentrace regenerovaného NaOH na 0,7057 mol/l, což činí asi desetiprocentní úbytek. Z toho vyplývá, že pro vícenásobné loužení je nutno tuto koncentraci upravit na původní hodnotu. Úprava koncentrace regenerovaného roztoku NaOH byla prováděna přidáním roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l a doplněním objemu na 20 ml destilovanou vodu. Potřebné objemy byl vypočítány podle následujících rovnic.

$$V_{z\text{NaOH}} \cdot c_{z\text{NaOH}} + A \cdot c_A = 20 \cdot 0,8 \quad (9)$$

$$V_{z\text{NaOH}} + A + B = 20 \quad (10)$$

$V_{z\text{NaOH}}$ – objem filtrátu po oxidaci ozonem [ml]

$c_{z\text{NaOH}}$ – koncentrace NaOH ve filtrátu po oxidaci ozonem [mol/l]

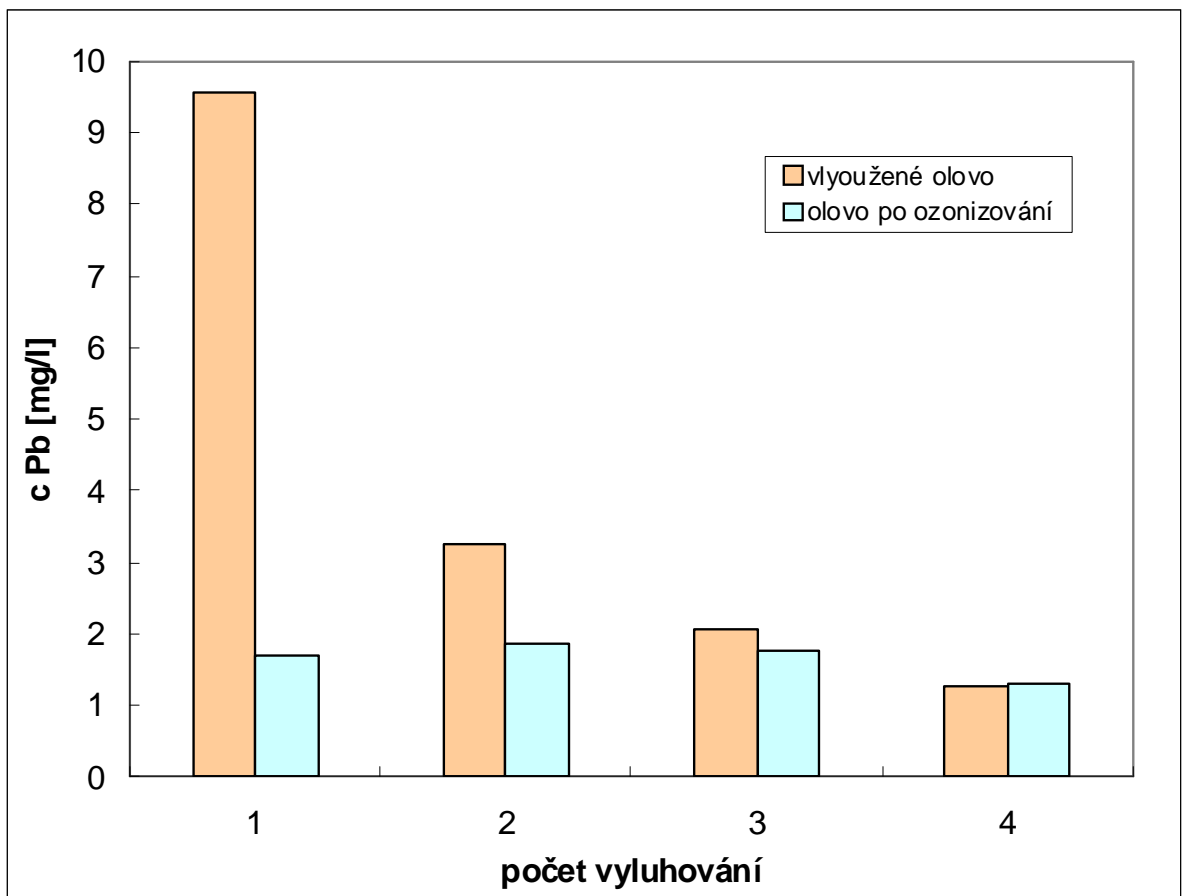
c_A - koncentrace přidávaného NaOH (1 mol/l)

A – objem přidávaného roztoku NaOH o koncentraci 1 mol/l

B – objem přidávané destilované vody [ml]

5.1.5 Vícenásobné loužení

Abychom z odpadu vyloužili více olova, prováděli jsme čtyřnásobné vyluhování odpadu podle postupu popsáném v kapitole 4.3.5. Průběžně jsme také odebírali vzorky na stanovení olova: jednak ze supernatantu po vyloužení a také z filtrátu po oxidaci ozonem. Výsledky jsou na Obr. 9.

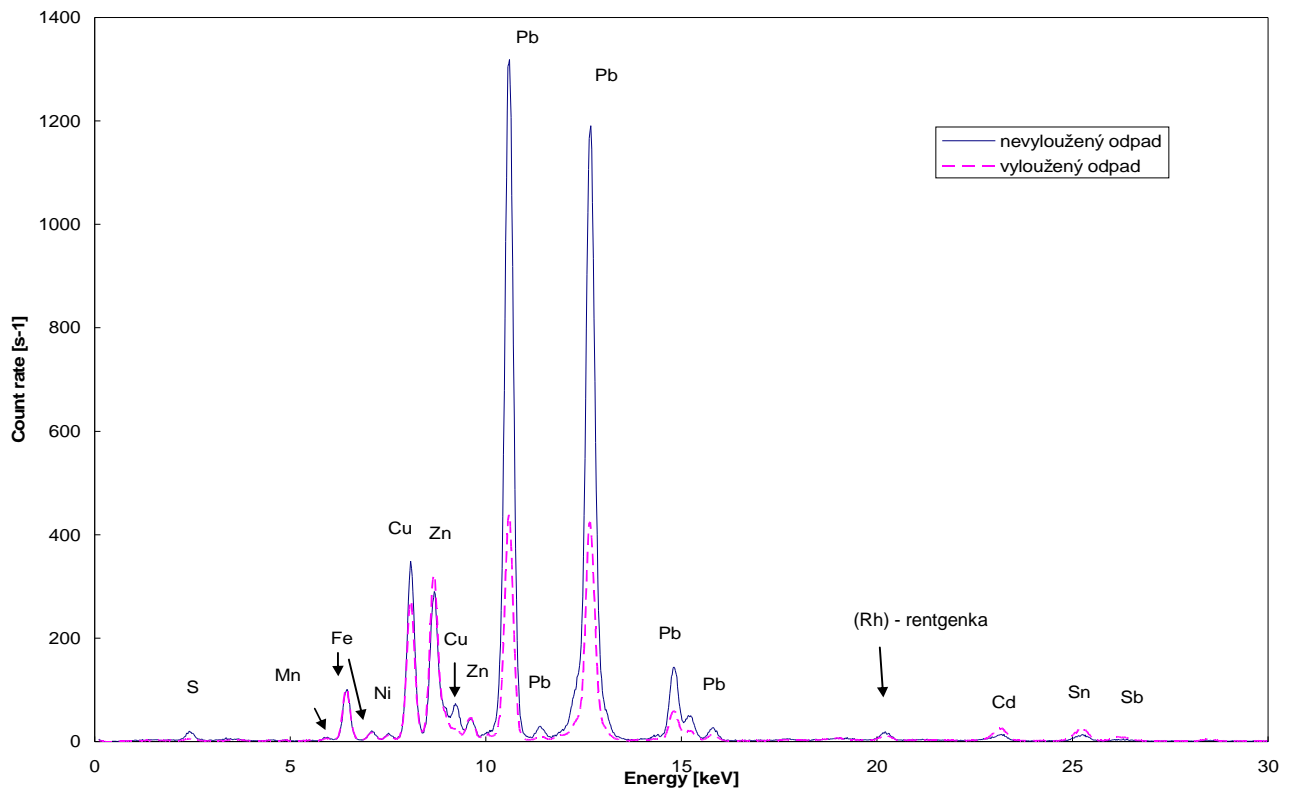


Obr. 9: Průběh vícenásobného vyluhování

Z Obr. 9 je vidět, že i při opakovaném loužení již vylouženého odpadu dochází k vyluhování dalšího olova z odpadu. Vidíme klesající koncentrace olova v supernatantu po loužení i ve filtrátech po oxidaci ozonem. Ukázalo se však, že při 4. loužení jsou již koncentrace olova v supernatantu a ve filtrátu po oxidaci prakticky stejné, nedochází tedy již k dalšímu odstraňování olova z odpadu a proto se jako dostatečné jeví trojnásobné opakování vyluhovacího cyklu.

5.1.6 XRF analýza vylouženého odpadu

Podle postupu popsáním v kapitole 4.3.6 bylo určeno elementární složení vylouženého i nevylouženého odpadu. Porovnání obou spekter je na Obr. 10.



Obr. 10: Porovnání XRF spekter vylouženého a nevylouženého odpadu

Z Obr. 10 je vidět, že se výrazně snížil obsah olova ve vylouženém odpadu. Přesný poměr vylouženého olova nelze ze spektra určit, neboť nebyla k dispozici kalibrace XRF spektrometru pro tento typ vzorku. Zbytkové olovo, které je i nadále přítomno v odpadu, se již nepodařilo vyloužit, protože je pravděpodobně nerozpustné formě.

5.2 Stabilizace/solidifikace odpadu geopolymerizací

Z geopolymerační směsi připravené podle postupu 4.3.7 byly připraveny tři série těles. První série bez odpadu jako slepý pokus, druhá s nevylouženým odpadem a třetí série s vylouženým odpadem. Každá série obsahovala 3 zkušební tělesa. Po dobu 28 dní byla

tělesa nechána tuhnout. Po 28 dnech byla tělesa vyjmuta z forem a podrobena TCLP výluhu.

Podle postupu popsaného v kapitole 4.3.8 byla 2 tělesa z každé série (celková hmotnost cca 100 g) vyloužena roztokem kyseliny octové o $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$. V průběhu vyluhování došlo k rozpadu na několik kusů, tělesa obsahují vyloužený odpad a tělesa neobsahující odpad se během testu nerozpádlá. Tato skutečnost svědčí o nižší kvalitě těles obsahující nevyložený odpad. Ve filtrátech výluhů byla změřena hodnota pH a také byly stanoveny obsahy olova, zinku, mědi, kadmia, niklu a rtuti. Dosažené výsledky jsou shrnuty v Tab. 8.

Tab. 8 : *Parametry TCLP výluhů z těles a z extrakční kapaliny*

výluhy	c_{Pb} [mg/l]	c_{Zn} [mg/l]	c_{Cu} [mg/l]	c_{Cd} [mg/l]	c_{Ni} [mg/l]	c_{Hg} [mg/l]	pH
extrakční kapalina	0	0,012	0	0	0	0	2,90
slepý pokus (těleso bez odpadu)	0	0,06	0	0,001	0	0,0006	3,73
těleso z vylouženého odpadu	1,194	0,603	0,739	0,284	0,079	0,097	3,65
těleso z nevyloženého odpadu	5,846	0,854	0,663	0,359	0,073	0,216	3,71
limitní hodnota dle EPA [27]	0,75	4,3	-	0,11	11	0,2	-

Limitní hodnota dle pro hodnotu pH a koncentraci mědi není předepsána.

Koncentrace olova, jak je vidět z Tab. 8, po procesu loužení a stabilizace odpadu se sníží zhruba 5x. Koncentrace všech dalších sledovaných kovů kromě mědi a niklu také mírně poklesly. Vzrůst koncentrací mědi a niklu ve výluhu by mohl být způsoben reakcemi, které probíhají při loužení hydroxidem, které patrně způsobují snadnější přechod

těchto kovů do roztoku kyseliny octové. Z výsledků je dále vidět, že zatímco ve výluhu tělesa s nevyloženým odpadem koncentrace rtuti přesahuje limitní hodnotu, koncentrace rtuti ve výluhu z tělesa s vplouženým odpadem je přibližně poloviční a limitní hodnotu dle EPA splňuje. Na jednu stranu je toto příznivá skutečnost, ovšem dá se očekávat, že rtuť se pravděpodobně bude hromadit v regenerovaném hydroxidu sodném při procesu odstraňování olova odpadu. Dále je třeba upozornit na koncentraci kadmia, která jak ve výluhu tělesa z vylouženého i ve výluhu tělesa nevyloženého odpadu překračuje limitní hodnotu.

I když koncentrace olova TCPL výluhu tělesa obsahující vyloužený odpad je neustále nad limitem, není to příliš na závadu, neboť je evidentní, že navržená receptura není zdaleka optimální. Jako nejjednodušší varianta se jeví snížit obsah odpadu v geopolymerační směsi. Jako další ovšem složitější varianta je zcela změnit recepturu. Je však evidentní, že námi navržený postup vede k žádanému snížení koncentrace olova v TCPL výluhu.

ZÁVĚR

Cílem bylo optimalizovat proces odstranění olova z odpadu pomocí loužení hydroxidem sodným a také optimalizovat proces následného získávání olova z výluhu. Odpad, který jsem použil při své práci, vznikl ve Vojenském technickém ústavu výzbroje a munice při likvidaci vyřazené vojenské munice, a to na textilních filtrech vedoucích z výbuchové komory. Jedná se o velmi jemný šedý prášek. Odpad obsahuje mnoho těžkých kovů: mangan, měď, zinek, rtuť, kadmium, ale nejvíce olova.

V průběhu mé práce byl vyvinut postup pro loužení olova z odpadu hydroxidem sodným a následné získání olova a regenerace roztoku NaOH pomocí oxidace ozonem. Výsledky pokusů ukázaly, že pro odstranění co největšího množství olova z odpadu je nejvýhodnější trojnásobné loužení odpadu hydroxidem sodným o koncentraci 0,8 mol/l po dobu 5 minut. Avšak konkrétní čas loužení bude použitým způsobu vyluhování.

Olovo bylo získáváno v podobě hydroxidu olovičitého oxidací ozonem. Jelikož používaný generátor ozonu je amatérské zařízení, bylo nutno stanovit, jak dlouho je nutné oxidovat ozonem, aby bylo dosaženo co největšího výtěžku olova při co nejkratším čase. Výsledky pokusů ukázaly, že je vhodné oxidovat výluh 20 minut.

Následně bylo provedeno srovnání solidifikace odpadu vylouženého odpadu a nevylouženého odpadu. Hodnocení bylo provedeno TCLP výluhem dvou geopolymerních těles roztokem kyseliny octové o pH 2,88. Výsledky chemické analýzy těchto výluhů ukázaly, že procesem loužení odpadu se nejvíce snížila koncentrace olova v TCLP výluhu a to téměř 5x. I přes toto snížení je množství olova stále nad limitem EPA. Toto by mohlo být zlepšeno optimalizací receptury pro přípravu geopolymerního materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BOŽEK, František, URBAN, Rudolf, ZEMÁNEK, Zdeněk. *Recyklace*. Vyškov : [s.n.], 2003. 238 s. ISBN 80-238-9919-8.
2. CIBULKA, Jiří, et al. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Praha : [s.n.], 1991. 432 s. ISBN 80-200-0401-7.
3. KAFKA, Zdeněk, PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. Odpady s obsahem olova a jejich stabilizace. *Odpady* [online]. 2002 [cit. 2008-01-28].
4. BEDNAŘÍK, Vratislav, VONDRUŠKA, Milan. Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí popílku. *Odpady* [online]. 2002 [cit. 2008-01-28]
5. KAFKA, Zdeněk, PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. Zpracování odpadů obsahujících olovo. *Odpady* [online]. 2004 [cit. 2008-01-29]
6. KAFKA, Zdeněk, PUNČOCHÁŘOVÁ, Jana. Stabilita solidifikátů sodné strusky při dlouhodobém vyluhování. *Odpady* [online]. 2007 [cit. 2008-01-20]
7. HRNČÍŘ, Bohumil, KRATOCHVÍL, Petr. Recyklace přenosných baterií v České republice. *Odpady* [online]. 2005 [cit. 2008-01-20]
8. ČABLÍK, V., FEČKO, P. Odstranění těžkých kovů. *Odpady*, 2001, roč. 11, č. 1, s. 21.
9. BLUMA, Aleš, GINTEROVÁ, Monika. Zakalily nás kaly?. *EKOnoviny* [online]. 2005 [cit. 2008-01-29]
10. HAVEL, Milan, GAŽÁKOVÁ, Lucie. Budoucnost bez jedů : Olovo [online]. 2005, 26. září 2005 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: <<http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=634297>>
11. Česká geologická služba - Genofond : Olovo [online]. 2002-2005 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/olovo.html
12. *Olovo a sloučeniny (jako Pb)* [online].]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, 2005-2008 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: http://www.irz.cz/latky/olovo_a_sl

13. *Kadmium a sloučeniny (jako Cd)* [online]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, 2005-2008 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/latky/kadmium_a_sl>
14. *Rtuť a sloučeniny (jako Hg)* [online]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, 2005-2008 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/latky/rtut_a_sl>.
15. *Likvidace a recyklace starých vyřazených autobaterií* [online]. 2005 [cit. 2008-01-29]. Dostupný z WWW: <http://www.luke.cz/likvidace.htm>
16. NAVRÁTIL, Tomáš, ROHOVEC, Jan. Olovo : Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír* [online]. 2006, č. 9 [cit. 2008-01-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.vesmir.cz/clanek.php3?CID=6879>>.
17. Kovohutě Příbram. *Kohohutě Příbram* [online]. [2007] [cit. 2008-01-29]. Dostupný z WWW: <<http://www.kovopb.cz/>>.
18. BURIAN, P. a kol., KUNICKÝ, Z., PROKOP, J. Minimální emise – maximální efektivita: recyklace olověných akumulátorů. *Odpady*, 2000, roč. 10, č. 2, s. 22-23
19. VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LORENZEN, L. THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMERIC MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS: PART I. THEORY AND APPLICATIONS. *Minerals Engineering* [online]. 1997, vol. 10, no. 7 [cit. 2008-01-30].
20. VAN JAARSVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., SCHWARTZMAN, A. THE POTENTIAL USE OF GEOPOLYMERIC MATERIALS TO IMMOBILISE TOXIC METALS: PART II. MATERIAL AND LEACHING CHARACTERISTICS. *Minerals Engineering* [online]. 1999, vol. 12, no. 1 [cit. 2008-01-30]
21. MAŠEK, Zdeněk. *SBĚR, LIKVIDACE A RECYKLACE AKUMULÁTORŮ A BATERIÍ*. [s.l.], 2001. 25 s. Seminární práce
22. OPRAVILOVÁ, Jana. *Studium přípravy geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí (FBC-BA)* [s.l.], 2007. 80 s. Diplomová práce
23. SKOBA, Ondřej. *Solidifikace pryžového odpadu z pneumatik do geopolymerní matrice*. [s.l.], 2005. 69 s. Diplomová práce.

24. MINAŘÍKOVÁ, Martina. *FIXACE TĚŽKÝCH KOVŮ V MATRICI GEOPOLYMERU*. [s.l.], 2003. 8 s. Dizertační práce
25. YUNSHENG, Zhang, et al. Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer . *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2007, vol. 143, no. 1-2 [cit. 2008-01-29].
26. KALOUS, Vítěz. *Základy fyzikálně chemických metod*. Praha : [s.n.], 1963. 384 s.
27. 40 CFR 68.48 Universal Treatment Standards

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Δc_{Pb}	snížení koncentrace olova
Δm_{Pb}	výtěžek olova
c_{Pb}	koncentrace olova
c_{Zn}	koncentrace zinku
c_{Cu}	koncentrace mědi
c_{Cd}	koncentrace kadmia
c_{Ni}	koncentrace niklu
c_{Hg}	koncentrace rtuti
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
AAS	atomový absorpční spektrofotometr
EPA	Environmental Protection Agency
XRF	rentgenová fluorescence

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 : <i>Schéma výbuchové komory</i>	25
Obr. 2 : <i>XRF spektrum odpadu</i>	26
Obr. 3 : <i>Aparatura pro ozonizování</i>	28
Obr. 4 : <i>Aparatura pro stanovení množství ozonu</i>	29
Obr. 5 : <i>Závislost koncentrace olova na koncentraci NaOH</i>	33
Obr. 6 : <i>Závislost odstraněného olova na koncentraci NaOH</i>	33
Obr. 7 : <i>Závislost koncentrace olova na době loužení</i>	34
Obr. 8 : <i>Závislost koncentrace olova ve filtrátu po ozonizován na době ozonizování</i>	35
Obr. 9: <i>Průběh vícenásobného vyluhování</i>	37
Obr. 10: <i>Porovnání XRF spekter vylouženého a nevyloženého odpadu</i>	38

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: <i>Obsah těžkých kovů ve vyluzích vzorku strusky</i>	16
Tab. 2: <i>Obsah těžkých kovů ve vyluzích solidifikátů obsahujících strusku cement a popílek</i>	17
Tab. 3: <i>Vstupní analýza kamínku</i>	18
Tab. 4: <i>Výsledky bakteriálního loužení kamínku pro vybrané kovy</i>	19
Tab. 5: <i>Koncentrace olova ve vyluzích a ve filtrátech po oxidaci ozonem</i>	32
Tab. 6: <i>Koncentrace olova v závislosti na času loužení</i>	34
Tab. 7: <i>Obsah olova po ozonizování</i>	35
Tab. 8 : <i>Parametry TCLP výluhů z těles a z extrakční kapaliny</i>	39