

Regenerace kovů z odpadů

Bc. Daniela Mareková

Diplomová práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniela MAREKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Regenerace kovů z odpadů**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši o regeneraci kovů z odpadů.
2. Provedte laboratorní experimentální studii regenerace kovů ze zadaného vzorku nebezpečného odpadu.
3. Zbytkový odpad po regeneraci kovů se pokuste zpracovat stabilizací/solidifikací.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Veškerá dostupná literatura, internet, mezinárodní vědecké a odborné časopisy

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

9. února 2009

Termín odevzdání diplomové práce:

15. května 2009

Ve Zlíně dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu



ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá spracovaním nebezpečného odpadu vznikajúceho pri likvidácii vyradenej vojenskej munície. Bol vytvorený optimálny postup pre získanie olova z odpadu vylúhovaním v hydroxidu sodnom a následnou oxidáciou ozónu. Ďalej bol vyvinutý postup pre získanie medi a zinku z odpadu vylúhovaním v roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Zbytkový odpad bol upravený stabilizáciou/solidifikáciou.

Cieľom práce bolo vytvoriť najlepší postup pre regeneráciu kovov z odpadu a následná stabilizácia/solidifikácia zbytkového odpadu pomocou geopolymerácie.

Kľúčové slová:

nebezpečný odpad, ťažké kovy, vylúhovanie, regenerácia, stabilizácia/solidifikácia

ABSTRACT

Thesis deals with treatment of hazardous waste, which is generated by destruction of discarded munitions. An optimal procedure for lead recovery, including leaching of waste by sodium hydroxide and oxidation with ozone, has been developed. Zinc and copper have been recovered from the waste by leaching in $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solution. Residual waste has been treated by means of stabilization/solidification technology.

The aim of the work was to develop the best procedure for metal recovery and subsequent stabilization/solidification of the residual waste with the help of geopolymerization.

Keywords:

hazardous waste, heavy metals, leaching, recovery, stabilisation/solidification

Ďakujem vedúcemu mojej diplomovej práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedenie, pripomienky a pomoc s riešením problémov súvisiacich s touto prácou. Ďalej ďakujem všetkým pracovníkom analytickej laboratórií za ochotu a pomoc pri riešení experimentálnych problémov a vytvorení veľmi dobrej pracovnej atmosféry.

Prehlasujem, že som na diplomovej práci pracovala samostatne a použitú literatúru som citovala.

V prípade publikácie výsledkov, ako je to uvedené na základe licenčnej zmluvy, budem uvedená ako spoluautorka.

V Zlíne,

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD.....	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 ROZDELENIE RECYKLAČNÝCH METÓD.....	10
1.1 FYZIKÁLNE METÓDY.....	10
1.1.1 Magnetická separácia	10
1.1.2 Destilácia.....	12
1.1.3 Penová flotácia	12
1.2 CHEMICKÉ METÓDY.....	13
1.2.1 Iónová výmena	14
1.2.2 Neutralizácia.....	15
1.2.3 Zrážanie.....	15
1.2.4 Vylúhovanie	16
1.3 ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY	19
1.4 ĎALŠIE METÓDY.....	19
2 STABILIZÁCIA/SOLIDIKÁCIA	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	23
3 EXPERIMENTÁLNA ČÁST.....	24
3.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	24
3.1.1 Odpad	24
3.1.2 Kaolinický íl.....	25
3.1.3 Vodné sklo	25
3.1.4 Použité chemikálie	25
3.2 POUŽITÉ PRÍSTROJE	26
3.3 POUŽITÉ METÓDY	27
3.3.1 Vylúhovanie odpadu v roztoku NaOH.....	27
3.3.2 Oxidácia výluhu ozónom	27
3.3.3 Stanovenie množstva ozónu produkovaného generátorom ozónu	28
3.3.4 Stanovenie koncentrácie NaOH a Na ₂ CO ₃	29
3.3.5 Vylúhovanie odpadu pomocou roztoku NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃	30
3.3.6 Stanovenie obsahu vybraných kovov	30
3.3.7 Analýza odpadu na röntgenovom fluorescenčnom spektrometre	30
3.3.8 Príprava geopolymerných telies	31
3.3.9 Vylúhovací test.....	31
4 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	32
4.1.1 Stanovenie optimálnej koncentrácie NaOH (KOH) pre vylúhovanie	32
4.1.2 Stanovenie optimálnej doby oxidácie ozónom.....	35
4.1.3 Stanovenie úbytku NaOH.....	37
4.1.4 Vylúhovanie odpadu pomocou roztoku NH ₃ /(NH ₄) ₂ CO ₃	38
4.1.5 Spôsoby vylúhovania	40
4.1.6 XRF analýza vylúhovaného odpadu.....	42
4.1.7 Stabilizácia/solidifikácia odpadu geopolymeriáciou	43

ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	52
SEZNAM OBRÁZKŮ	53
SEZNAM TABULEK.....	54

ÚVOD

Intezifikácia priemyselovej výroby, vzrastajúca životná úroveň obyvateľov, rozširovanie spotrebného sortimentu znamenajú v cyklu výroba – spotreba neustále sa zvyšujúci výskyt odpadného materiálu, ktorý svojou podstatou musí byť považovaný za zdroj užitočných surovín, prevažne kovov. Netypický stav a zloženie týchto materiálov, v podstate druhotných surovín, kladie pre využitie ich cenných zložiek vysoké technické nároky na ich úpravu [1].

Výroba železa a neželezných kovov i strojársky priemysel sú zdrojom výskytu značného množstva odpadov. Tento odpad môže byť čisto kovový alebo kovonosný, obsahujúci kovy vo forme zlúčenín alebo ďalšie anorganické i organické látky pridávané pri procesoch metalurgickej výroby alebo týmito procesmi produkované. Veľká časť kovonosných odpadov je vzhľadom ku svojim vlastnostiam, najmä toxicite a karcinogenite, zaradená medzi nebezpečné odpady. Z ekonomického hľadiska sú tieto odpady, obsahujúce rôzne kovy, hodnotnou surovinou. Recyklácia takýchto odpadov umožňuje získanie čistých kovov s podstatne menšími energetickými nárokmi ako ich výrobou zo stále chudších primárnych surovín, súčasne pri výrazne menších negatívnych dopadoch na životné prostredie [2].

Význam kovových odpadov je zrejmý z úrovne ich recyklácie vo vyspelých krajinách kde sa napr. 25 – 35% hliníku, 35 – 45% medi, 40 – 50% olova, 10 – 25% zinku a kadmia, 50 – 60% oceli získava regeneráciou odpadu [2].

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ROZDELENIE RECYKLAČNÝCH METÓD

Ťažké kovy sú považované za nebezpečné znečisťujúce látky v dôsledku svojej toxicity a to i pri nízkych koncentráciách. Zvýšená výroba a vypúšťanie odpadov do životného prostredia majú za následok nadmerný nárast ťažkých kovov v prírode, čo predstavuje vážnu hrozbu pre všetky žijúce druhy i pre človeka. Vzhľadom k nebezpečenstvu znečistenia spôsobeného kovmi sa používajú rôzne spôsoby na regeneráciu daných kovov: chemické zrážanie, adsorpcie, iónová výmena, membránové separácia...[3] Všetky postupy sa vďaka rozmanitosti kovov neustále rozširujú, modifikujú, špecializujú a vzájomne kombinujú. Preto niekoľko nasledujúcich príkladov dostatočne predstaví širokú škálu chemických, fyzikálnych, elektrochemických či metalurgických postupov.

1.1 Fyzikálne metódy

Výber fyzikálnej metódy silne závisí na typu pôdy či odpade, ktoré majú byť ošetrené. Tieto techniky sú často používané na antropogénne pôdy v mestských, alebo priemyselných oblastiach. Takéto pôdy sú spravidla zložené zo zmesi toxických odpadov. Na druhej strane dané metódy nie sú vhodné k ošetrovaniu "prírodných" či poľnohospodárskych pôd, pretože sú v nich kovy prítomné v malých koncentráciách [4].

Fyzikálne metódy bývajú tiež používané ako predbežná úprava pre odpady, alebo sú spojené s chemickými metódami na zvýšenie účinnosti získania kovov.

1.1.1 Magnetická separácia

Tradičný prístup získania kovov po mnoho rokov pozostával zo zrážania usadzovaných metalových hydroxidov, ďalej zo zahusťovania, alebo filtrácie kalu. Tieto metódy však mali niekoľko nevýhod, ako neúplné zrážanie, chemickú nestabilitu či tvorbu veľkého množstva kalu. Pri nízkej koncentrácií kovov môžu byť tieto nevýhody zvýšené ešte použitím iónovej výmeny [5].

Preto bol vyvinutý spôsob, pri ktorom sa začleňuje magnetická fáza do nemagnetickej alebo slabo magnetickej častice, s cieľom zvýšiť jej magnetickú citlivosť. Jedná sa o magnetickú separáciu.

V papierňach vo Větrní bol vypracovaný kombinovaný spôsob úpravy elektrárenských a teplárenských popolčekov. Popolčky v závislosti od druhu spaľovaného uhlia obsahujú 2 až 14% železa pri výťažnosti 15 – 25% [6].

Železo sa vyskytuje v popolčkoch v rade zlúčenín, ako sú sulfidy (markazit, pyrit) a humáty železa. V ílovom podiele uhlia je hydratovaný oxid železitý $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ktorý prechádza pri spaľovaní uhlia na hematit a postupne v redukčnom prostredí v magnetit. Obdobne prebiehajú zmeny i u oxidov vzniknutých zo sulfidov. Najväčší význam majú magnetické oxidy, ktoré možno magnetickou separáciou získať vo forme Fe koncentrátov [1].

Nízky obsah železa v popolčkoch je nezaujímavý, ale vedie k hľadaniu takých úpravárskych metód, ktoré by zvýšením koncentrácie železa v popolčeku umožňovali priemyselné využitie koncentráta. Jedná sa o spôsob, ktorý vychádza z kombinácie suchej a mokrej magnetickej úpravy. V prvom stupni sa uskutoční pred úprava na suchom magnetickom separátore, kde sa získa produkt s obsahom magnetickej odstrániteľných oxidov železa a nemagnetický podiel. Na separovanie sa používa suchý pásový elektromagnetický separátor, kde dochádza k oddeleniu magnetického a nemagnetického podielu. Magnetický podiel obsahuje asi 14 až 17% železa a nemagnetický podiel asi 1% Fe. Pri ďalšom kroku úpravy, mokrým magnetickým separátorom, sa v mokrom prostredí eliminuje adhézia jednotlivých zrníčok popolčka, ktoré počas suchej magnetickej separácie pri určitom stupni vlhkosti vytvárali zhluky. Mokrá separácia predstavuje prečisťujúce štádium, ktoré znamená výraznú úsporu vody. Výsledný koncentrát po ďalšom prečistení obsahuje až 43% Fe a možno ho použiť na palety a vsádzku do vysokých pecí [6].

Podobný postup použila i Katedra upravárenstva a životného prostredia v Košiciach, pričom sa im podarilo získať magnetickou separáciou koncentráty o kovnatosti 52 až 60% [1].

Krumm popísal inú aplikáciu použitia magnetickej separácie, a to čistenie odpadnej vody, ktorá obsahuje fosfáty, ťažké kovy a čiastočky farbiva s magnetitom ako magnetickým nositeľom. Magnetit bol použitý ako nosič v zrážaní – adsorpcií – koagulácii pre čistenie odpadnej vody obsahujúcej PO_4 a Cu^{2+} [7].

1.1.2 Destilácia

Jednou z požiadaviek použitia tejto metódy je aby surovina bola ľahko spracovateľná a iba s malým množstvom pevných podielov. Vysoko viskózne odpady a odpady s vyšším obsahom pevných podielov je treba najskôr upraviť. Avšak ani niektoré ľahko čerpané odpady nemožno spracovať destiláciou, napr. organické peroxidy, pyroforické organické odpady... Najbežnejšie priemyslové odpady, ktoré možno spracovať destiláciou sú odpady z povrchovej úpravy kovov obsahujúcich organickú látku [2].

V technickom meradle má v súčasnej dobe veľký potenciál destilácia kadmia, ktorá sa uskutočňuje pomocou dvoch priemyselných aplikácií, a to získanie kadmia na vysokej úrovni kvality [8] a získanie z Ni – Cd batérií [9]. Obe operácie regenerácie Cd sú za vysokých teplôt vo vákuovom prostredí [10].

V rámci spoločných programov medzi centrálnym výskumným ústavom priemyslu elektrickej energie a japonským výskumným ústavom pre atómovú energiu, bola uskutočnená destilácia Cd z 10 g zliatiny, ktorá obsahuje trojicu prvkov U – Pu – Cd. Princípom bolo oddelenie Cd zo zliatiny U – Pu – Cd za použitia aparatúry vybavenej odparovacím zariadením a kondenzátorom vo vákuovej nádobe. Na začiatku pokusu zliatina obsahovala 2,9 hm.% U a 8,7 hm.% Pu a Cd. Zliatina bola postupne zahrievaná, čím dochádzalo k zníženiu množstva Cd. Destiláciou pri 723 K, ~ 95% počiatočného množstva Cd sa jemne vyparovalo, čím sa zabránilo ďalším kovom aby sa rozptýlili a obsah Cd sa znížil na 28,2 hm. %. Röntgenovou difrakciou sa zistilo že, v zliatine U – Pu – Cd, zbytkové Cd tvorilo mriežku zo PuCd_2 . Po destilácii pri 873 K sa obsah Cd znížil na 0,17 hm.% a pri 973 K sa obsah Cd znížil na menej ako 0,08 hm.%. Destiláciou až na 1073 K sa množstvo Cd znížilo až na 0,05 hm.% [11].

1.1.3 Penová flotácia

Základným princípom flotácie je technologické využitie rozdielnych povrchových vlastností surovín, predovšetkým zmáčanlivosti v kvapalinách. Základným, najviac rozšíreným postupom je penová flotácia. Je to proces, pri ktorom sa hydrofóbne častice spájajú s bublinkami privádzaného vzduchu a spolu s nimi sú vynášané na hladinu, kde tvoria vrstvu mineralizovanej flotačnej peny. Hydrofílné častice sa na vzduchových bublinkách nezachycujú a zostávajú dispergované v objemu flotačného rmutu. Pokiaľ prirodzené rozdiely v

zmáčanlivosti medzi časticami nie sú dostatočné pre ich selektívnu separáciu, musia byť použité flotačné činidla [12].

Najdôležitejšie flotačné činidla sú [12] :

- kolektory, ktoré adsorbujú na minerálne povrchy, premena je hydrofóbna a uľahčuje bublinám upevnenie
- depresory, ktoré adsorbujú na minerálne povrchy, premena je hydrofilná a dochádza k oddeleniu bubliny

Langen et al. použili flotáciu na kontaminovanú pôdu obsahujúcu zinok a olovo. V pôde bolo viac ako 60% kovov viazaných vo forme oxidov. Preto sa snažili získať koncentrát zinku a olova z pôdy priamou flotáciou z oxidu frakcie pomocou aktívneho anión – alkánu sulfonátu v rozmedzí pH medzi 3 a 11. Najlepšie výsledky boli získané pri pH 4. Avšak, faktory pri pH 4 boli pomerne nízke (1,7 – 1,75) na kovovej regenerácii asi 60 – 65%, čo by sa dalo z časti pripočítať skutočnosti, že 35 – 45% častíc bolo menších než 7 μm . Zvýšenie dávkovania kolektoru pri pH 4 viedli k zvýšeniu regenerácie kovu [13].

Šešelj et al. použili stĺpcovú flotačnú techniku vo väčšom meradle s umelo kontaminovanou pôdou a skutočne kontaminovanou zeminou. Po použití vhodného dávkovania flotačného činidla bola výťažnosť zinku (70%) a olova (91%), pri vysokej hodnote pH 9 pre reálne kontaminovanú pôdu [14].

1.2 Chemické metódy

Chemické spôsoby sú procesmi, v ktorých sa pridávajú konkrétne chemické látky do odpadu s cieľom dosiahnuť detoxifikáciu [4]. Spravidla je nutné ich rozpustiť vhodným rozpúšťadlom. Najvhodnejším je voda, prípadne s prídavkom emulgátoru a disperzantov [2].

V závislosti na povahe znečisťujúcich látok, chemické procesy zahŕňujú úpravu pH, oxidáciu, redukciu, alebo ich kombináciu. Preto sa chemické úpravy používajú i na premeny odpadu na neškodné či menej toxické formy. Okrem toho sa chemické spôsoby často používajú na úpravu odpadov pre iné technológie [15].

Je treba mať na pamäti, že chemické procesy sú veľmi konkrétne, pokiaľ ide o odpad, ktorý má byť upravovaný. Preto je často nutné spojiť niekoľko operácií na dosiahnutie po-

žadovaného cieľa. Ostatné zložky odpadu, pretože môžu mať vplyv na chemické procesy ktoré spotrebávajú viac činidla, môžu vytvárať nepotrebnú zrazeninu, alebo spomaľovať reakciu [15].

1.2.1 Iónová výmena

Pokladá za efektívnu a najhospodárnejšiu techniku na odstránenie kovových iónov z odpadnej vody. Konvenčné metódy ako zrážanie sú nevhodné najmä pokiaľ sa jedná o veľké objemy hmoty, kde sa kovové ióny nachádzajú v nízkych koncentráciách. Tieto ióny sa zrážajú ako hydratované kovové oxidy, hydroxidy alebo sulfidy. Zrážanie je sprevádzané vločkovaním a hlavným problémom je vytváranie veľkého množstva sedimentov obsahujúcich ióny ťažkých kovov [16].

Princípom iónovej výmeny je, že znečisťujúci ión je nahradený nekontaminovaným (čistým) iónom z iónmieniča. Po vyčerpaní kapacity iónmieniča musí byť vstupná absorpcia obnovená, použitím vysoko koncentrovaného činidla, aby mohol čistiaci proces pokračovať [17]. Často iba jeden druh iónov musí byť odstránený z priemyslových odpadných vôd, čo je spôsobené buď jeho toxicitou alebo jeho značnou hodnotou.

Čistenie priemyslových odpadných vôd behom odsírenia je zaujímavým príkladom pre použitie iónovej výmeny. Priemyslové odpadné vody, okrem iných látok, obsahujú nikel a zlúčeniny vanádu. Pre odstránenie týchto kovových iónov musia byť priemyslové odpadné vody oxidované, musí byť upravené pH v rozmedzí 5 – 10 a musí byť pridaný chelátotvorný iónex. Ióny Ni (II) sú adsorbované na iónex a pH roztoku klesá na hodnotu menšiu než 5. Získaný roztok, zbavený od Ni (II) iónov, je znovu pridaný k chelátotvornému iónexu, aby sa odstránili ióny vanádu [18].

Spoločnosť Asahi navrhla zaujímavý spôsob pre získanie Ni (II) z odpadnej vody s veľmi nízkym obsahom Ni (II) solí vytvorených behom galvanizácie. Jedná sa o spojenie dvoch metód, ktoré sú aplikované jedna po druhej, t.j. iónová výmena a funkčná dialýza. Do systému sú zavedené dve iónexové kolóny, spolu s 300 dm³ kationových výmenkov typu Diaion PK – 216 a dva dialyzátory typu TIII (v každom z nich je 100 membrán značky Selemion DMV s 0.263 m² aktívnou plochou). Proces spočíva v akumulácii kyseliny roztoku pripraveného po regenerácii kationového iónomieniča a potom prebehne dialýza cez aniónovú membránu. V dôsledku toho, v prítomnosti veľkého prebytku vody, bolo z roztoku regenerovaných 99% Ni [19].

1.2.2 Neutralizácia

Základným princípom je úprava pH na prijateľnú úroveň pomocou kyseliny alebo zásady. V prípade odtokových odpadov, ktoré sú buď nadmerne kyslé alebo zásadité, je nutné upraviť pH na hodnotu medzi 6 – 9. V niektorých prípadoch stačí upraviť pH na 5 – 6 (tj. čiastočná neutralizácia) na dosiahnutie určitých cieľov ošetrovania. V ostatných aplikáciách je potrebné upraviť pH na 9 s cieľom zvýšenia zrážania kovových iónov [15].

Zvýšenie obsahu kalu (HDS) je proces, v ktorom časť z hydroxidov kalu je recyklovaných a pôsobia ako flokulant. Kal sa po recyklácii zmieša s vápnom a dochádza k zmene fyzikálnych vlastností kalu. Nové častice kalu sú hladké, guľaté a sú hydrofóbne, priťahované kovovými hydroxidmi a odpudzujú vodu. Kaly z konvenčného neutralizačného procesu sa obecné skladajú z 1 až 5 % sušiny, zatiaľ čo spracovanie HDS v kale sa pohybuje v rozmedzí 10 až 40% sušiny [20].

Univerzita v Sydney uskutočnila testy HDS v kale pri pH až 8. Zrážanie hydroxidov železa v chloridovom médiu postupovalo cez hydratáciu alkalických pevných častíc, nasledovalo rozpúšťanie, disociácia hydroxylových iónov a hydrolýza železitých monomérov. Následne sa tvorili krátke reťazce polymérov železa, čo viedlo k vyzrážaniu hydroxidov železa [21]. Pri použití silnej báze ako NaOH sa hydroxylové ióny rýchlo rozpustili vo vode, takže reakcia medzi železitými iónmi a úplným oddeleným OH^- iónom nastala okamžite [22].

1.2.3 Zrážanie

Je najbežnejším procesom, pri ktorom sa rozpustné zložky prevádzajú do nerozpustnej formy (spravidla kalu) chemickou reakciou alebo zmenou zloženia rozpúšťadla. Vzniknutú zrazeninu potom možno odstrániť filiaciou či sedimentáciou. Proces sa používa na odstránenie kovov z roztoku a iných anorganických látok, ako sú fluoridy [2]. Účinný proces kyslého dolného odvodňovania (AMD) zahŕňa okrem neutralizačného činidla na zvýšenie pH i zrážanie rozpustených kovov [23]. AMD sa skladá z rôznych oxidov/hydroxidov kovov prakticky žiadnej hodnoty a urobiť konečnú likvidáciu kalu je ekonomicky nepriaznivé. Avšak využitie vyzrážaných kovov z AMD tvorí potenciálnu cestu k rozšíreniu využitia prírodných zdrojov [24].

Vzorky AMD vody boli odobraté z uholného dolu (Upper Freeport), nachádzajúceho sa na severe Západnej Virginie. Hlavnými kovovými iónmi boli Fe a Al, ktoré boli potenciál-

ne hodnotné, zatiaľ čo iné boli vo výrazne nižších koncentráciách (Ca, Mg). Nízke pH 2,6 AMD vody viedlo k jeho zvýšeniu pomocou bezvodného čpavku. Pri zvýšení pH na 3,5 bola koncentrácia Fe 2,36 mg/l. Pri poklese pH pod 3,5 bolo preukázané zrážanie hydroxidu hliníka s hydroxidom železa, čo by znamenalo negatívny dopad na čistotu železa a následne jeho možnosť pre budúce použitie. Pri pH 4,5 zostali vápnik a horčík v roztoku, čím zvýhodnili získanie zrazeniny hydroxidu železa [24].

Oxidácia dvojmocného železa (Fe^{2+}) na trojmocné (Fe^{3+}) má zásadný vplyv pre zrážanie železa pri nízkom pH [25]. Zrazenina Fe^{3+} vzniká pri pH 3 – 4, zatiaľ čo zrazenina Fe^{2+} nevznikla ani pri pH 6 [26]. Preto premena Fe^{2+} na Fe^{3+} je rozhodujúca, aby pri pH 3 – 4 vznikla zrazenina hydroxidu železa. Preto bola neošetrená AMD voda prebublávaná stlačeným vzduchom najmenej 24 hodín, aby mohlo dôjsť k oxidácii Fe^{2+} . Bolo získaných 98,6% Fe pri pH 3,5 – 4 [24].

Pri zvyšovaní pH sa množstvo získaného Fe zvyšovalo, ale čistota zrazeniny klesala. Tzn., že regenerácia Fe musí byť kompromisom medzi množstvom Fe a čistotou zrazeniny. Pri pH 3,5 – 4 bolo vyzrážaných 98,6% železa a čistota zrazeniny bola > 93,4%, z čoho vyplýva, že prebublávanie AMD celú noc bolo dostatočné a zaistila sa skoro kompletná oxidácia železa. Tým pádom bola úspešne dosiahnutá regenerácia hydroxidu železa s relatívne vysokou čistotou [24].

Abiotická oxidácia dvojmocného železa na trojmocné pri pH 3 môže byť veľmi pomalá [27]. Tým pádom je oxidácie železa obmedzená podľa dostupnosti rozpusteného kyslíka. Preto mechanická aerácia nemusí poskytovať dostatočnú oxidáciu v plnom rozsahu získania kovu. Dôsledkom toho môže byť oxidácia dvojmocného železa obmedzená [24]. Oxidáciu železa ale možno zvýšiť pridaním oxidačného činidla, ako je peroxid vodíka či katalyzátory [28].

1.2.4 Vylúhovanie

Vylúhovanie je postup pri ktorom dochádza ku kontaktu pevného materiálu s tekutým rozpúšťadlom pre selektívne rozpustenie určitej zložky z pevnej do kvapalnej fázy. Cieľom tohto postupu je najskôr rozpustiť kovy vo vodnej fáze vytvorením roztoku, ktorý môže byť použitý v postupe alebo z ktorého sa môže kov získať inou technikou napr. elektrolytickým získaním kovov. A potom vytvorenie kalu, ktorý neobsahuje nebezpečne látky ale-

bo z ktorého môžu byť ďalšie kovy získané pomocou iných procesov. Vylúhovanie je procesom pri ktorom sa získava zmes kovov s rôznymi vlastnosťami [15].

Kyslé vylúhovanie je technológia používaná na oštiepenie odpadov v pevnej forme alebo kalu s obsahom kovov, ktoré sú rozpustné v silnom roztoku kyseliny alebo môžu byť prevedené s reakciou do rozpustnej formy. Tento postup sa používa pre získanie kovov ako ortuť, meď, nikel, striebro a kadmium z anorganických odpadov vytvorených rôznymi priemyslovými odvetvami. Kyslé vylúhovanie je najviac efektívne pri odpadoch s vysokým obsahom kovov (nad 1000 ppm). Odpady obsahujúce nižšiu úroveň kontaminácie kovmi sú ťažšie spracovateľné, pretože nižšia koncentrácia kovov požaduje dlhšiu dobu kontaktu. Tento postup má väčšiu účinnosť, keď je kombinovaný s jednotlivými operáciami ako výmena iónov, extrakcia, chemické zrážanie či filtrácia [15].

Ďalším typom vylúhovania je alkalické vylúhovanie. To sa používa pri odpadoch obsahujúcich kovy, ktoré sú rozpustné v silnej žeravine alebo v alkalickom roztoku [15].

Existuje veľké množstvo vylúhovacích činidiel ako kyselina sírová, kyselina chlorovodíková, síran železitý, amoniak či uhličitan amónny. Voľba vhodného rozpúšťadla závisí na chemickom stave a fyzikálnom prostredí kovu [29].

Každé činidlo má svoje výhody a nevýhody. Kyselina sírová, najčastejšie používané činidlo, má výhodu v nízkej cene, drobné problémy má však s koróziou. Používa sa na získanie kovov ako Cu, Ni, striebro a Cd. Amoniak a uhličitan amónny majú vyššiu selektivitu pre rozpustenie kovov ale sú to drahé činidlá a musia byť v procese využívané hospodárne. Používajú sa pre znovu získanie niklu, medi, zinku a kadmia [15].

D. Bingöl et al. skúmali použitie roztoku, obsahujúceho vodný amoniak a uhličitan amónny, na získanie Cu z meďnatej rudy. Hlavnou prioritou experimentov bolo zistiť, aký vplyv má NH_4OH spolu s $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pri rôznych koncentráciách a aký účinok by bol dosiahnutý pri ich samostatnom použití na získanie Cu [30].

Množstvo vylúhovanej Cu sa zvyšovalo so zvyšujúcou koncentráciou NH_4OH alebo $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Napr. pri použití 13,4 M NH_4OH sa vylúhovalo 72% Cu, zatiaľ čo pri 1 M NH_4OH to bolo len 7%. Na druhej strane pri použití 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sa podarilo získať 36% Cu a pri 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sa získali len 2% Cu. Preto boli NH_4OH a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ použité spolu ako vylúhovacie médium na obnovu Cu z malachitu. Najväčšie množstvo Cu (80%) bolo regenerované pri koncentrácií 5 M NH_4OH a 0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [30].

Ďalším faktorom pre získanie Cu je vylúhovací čas. Výsledky naznačujú, že množstvo vylúhovanej medi sa zvyšuje s vylúhovacím časom pri použití akejkoľvek koncentrácie vylúhovacieho činidla. Po 5 minútach sa regenerovalo 49% Cu, ale až po 240 minútach to bolo 80% (5 M NH_4OH a 0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$). Napríklad pri koncentrácií 6 M NH_4OH a 0,25 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sa po 240 minútach podarilo vylúhovať iba 53% Cu. Ako je vidieť, tak koncentrácia 5 M NH_4OH a 0,3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je najlepšou voľbou pre znovu získanie medi z rudy [30].

Amoniak a amónna soľ boli použité mnohými výskumníkmi na získanie kovov ako Mo, V, Co a Ni. V patentovanom postupe bol použitý roztok uhličitanu amónneho na vylúhovanie kovov z opotrebovaného katalyzátora. Bolo získaných viac ako 90% Mo, V a 60 – 70% Ni. Čas vylúhovania bola jedna hodina a teplota bola 150 °C [31].

Použitie roztoku soli amoniaku pre extrakciu kovu z opotrebovaného katalyzátora je tiež popísaný v mnohých patentoch firmy Chevron Reaserch. Jedná sa o postup pomocou ktorého sa podarilo regenerovať najmenej 85% Mo, 75 – 85% V, 75 – 80% Ni a 45% Co z dekarbonizovaného opotrebovaného katalyzátora vylúhovaním vodným roztokom amoniaku obsahujúcim amónnu soľ ako uhličitan amónny a sulfát amónny. Roztok amoniaku mal pH 9,5 – 11 a teplota bola v rozsahu 85 – 95 °C. Teplota a vylúhovací čas mali silný vplyv na získanie Co a Ni. Extrakcia kyslíčniku hlinitého bola zanedbateľná (< 0,1%). Separácia jednotlivých kovov z roztoku vylúhovania obsahujúca zmiešané kovy bola dosiahnutá pomocou rozpúšťadlovej extrakcie [32].

V ďalšej súvisiacej štúdií bol použitý vodný roztok amoniaku, obsahujúci amónnu soľ a peroxid vodíku, pomocou ktorých sa získali kovy (V, Mo, Ni a Co) z opotrebovaného katalyzátora. Ako amónne soli boli použité $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Počiatočné pH a koncentrácia amoniaku a peroxidu vodíka mali silný vplyv na získanie kovov V a Co, ktorých množstvo sa po pridaní H_2O_2 k amoniaku a amónnej soli zvýšilo, zatiaľ čo vylúhovanie Mo a Ni zostalo neovplyvnené. 93% Mo, 88% V, 80% Ni a 78% Co boli získané vylúhovaním pri pH 10,4 a pri koncentrácii 2 M amoniaku, 0,5 M amónnej soli a 0,14 M H_2O_2 [33].

1.3 Elektrochemické metody

Elektrolýza je technika atraktívna pre svoju prispôsobivosť, energetickú účinnosť, jednoduché vybavenie a nízke výrobné náklady [34]. Elektrolýza sa často používa ako metóda pre získanie kovov z výluhu.

Chemický inštitút v Litve použil elektrolýzu na získanie Cu a Zn z odpadnej vody z konečnej úpravy kovov. Elektrolýza sa uskutočnila v jednoduchom elektrolyzéry, kde sa nachádzala plochá anóda z nerezovej ocele a katóda z medi. Elektrolýza prebiehala po dobu 5 hodín a pri veľkosti elektrického prúdu $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. Prechodom elektrického prúdu sa anóda postupne rozpúšťala a čistá meď a zinok sa ukladali na katóde. Farba usadeniny sa menila počas elektrolýzy z červenej na žltú a na konci bola svetlo žltá. Výsledkom elektrolýzy bolo zníženie pH odpadnej vody z 9,6 na 8,7 a zníženie koncentrácie medi až na 0,2 mol/l z pôvodných 5,9 mol/l. Koncentrácia zinku sa znížila z 16 mol/l na 11,2 g/l. Desiat gramov vniknutej zrazeniny bolo rozpustených v zvyškovom roztoku a elektrolýza sa pomocou rovnakej katódy dala opakovať. Usadenina bola vizuálne rovnaká [35].

1.4 Ďalšie metódy

Okrem fyzikálnych, chemických či elektrochemických spôsobov získavania kovov z odpadov existujú ešte ďalšie postupy napr. metalurgické, kde príkladom pre regeneráciu kovu je tavenie.

Recyklačný postup používaný, firmou Metaux Speciaux SA z Francúzska, je určený na získanie molybdénu vo forme kyseliny molybdénové z priemyselných odpadov, predovšetkým z vyčerpaného katalyzátora na nosiči – alumine, na ktorom molybdén impregnuje vo forme oxidu alebo sulfidu. Procesy prebiehajú predovšetkým tavením s uhličitanom sodným za vzniku molybdénanu sodného. Tavenina sa s koncentrovanou kyselinou dusičnou mení na molybdénovú kyselinu vysokej čistoty, z ktorej možno vyrobiť ďalšie zlúčeniny molybdénu alebo čistý kov [2].

Vyčerpaný katalyzátor sa najskôr žiha pri teplote $500 \text{ }^\circ\text{C}$, tým sa zbaví prchavých nečistôt, uhlíka a čiastočne síry (odpadový katalyzátor obsahuje priemerne 8 % Mo, 1,5 % a 2 % Co). Vo vodnom roztoku obsahujúcom 400 g/l Na_2CO_3 sa zahrieva na 30 minút na $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Po tejto impregnácii katalyzátora sódou sa zmes zahrieva v rotačnej peci na teplotu asi $700 \text{ }^\circ\text{C}$. V peci zostáva 1 hodinu. Posledná zóna za pecou sa chladí vodou, takže katalyzátor

obsahuje 95% molybdénu konvertovaného na molybdén sodný, ktorý sa ďalej rozpúšťa premývaním katalyzátora protiprúdovo na kontinuálnom pásovom filtri. Premývanie prebieha v 6 sekciách, v poslednej sekcii sa použije horúca voda s teplotou 80 °C v množstve 120 l/h. Koncentrovaný roztok molybdénanu sa odoberá z premývacieho roztoku v 1. sekcii a obsahuje 45 až 50 g Mo v 1 litri. Zvyšok Mo v katalyzátore po poslednej sekcii je 0,3%. Roztok obsahujúci 45 až 50 g/l rozpustnej zlúčeniny Mo sa neutralizuje v reaktore s 53% kyselinou dusičnou na pH 5,2 – 5,5. Roztok prechádza do druhého reaktora, kde sa čerá s kyselinou dusičnou o rovnakej koncentrácii ako v predchádzajúcom stupni. V treťom duplikátore sa roztok ohrieva na 100 °C nízkotlakovou parou. Vyzráža sa kyselina molybdénová, kým väčšina aluminy zostáva rozpustená. Kvapalina sa premiešava, aby sa tuhá zložka kyseliny udržala v susenzií. Suspenzia sa vedie na rotačný filter, kde sa zrazenina zachytí a premýva demineralizovanou vodou. Potom sa zrazenina vysúša. Obsah molybdénu je približne 61% [2].

2 STABILIZÁCIA/SOLIDIKÁCIA

Špeciálnym prípadom úpravy odpadu je jeho stabilizácia t.j. premena odpadu na nerozpustný produkt pomocou chemických procesov alebo jeho zachytením (imobilizáciou) na vhodný sorbent [2].

Solidifikácia je založená na spevnení odpadu, ktorý má pôvodné skupenstvo plynné, kvapalné alebo pevné pomocou matrice, vytvorenej z anorganickej alebo chemickej látky. Je to proces, kedy sa do formy bloku alebo zrn makroskopickej veľkosti privádza roztok, suspenzia, plyn adsorbovaný na vhodnom sorbetne [2].

Stabilizácia/solidifikácia odpadu bola zavedená ako metóda k obmedzeniu nepriaznivého vplyvu na životné prostredie. Tento proces je známy síce viac ako 30 rokov avšak až v posledných desiatich rokoch sa využíva v širokom meradle. Záujem o tento spôsob neustále rastie vzhľadom k možnej dlhodobej stabilite ukladania odpadu a schopnosti imobilizovať kontamíny v nich [2].

Kovohutě Příbram použili solidifikáciu na strusku. Jemné olovené odpady sa v kovohutiach spracovávajú v krátkych bubnových peciach. Úlety z pecí sa viažu pomocou uhličitanu sodného a vytvárajú tak sodnú strusku, ktorá obsahuje ťažké kovy, je nestabilná vo vodnom prostredí a jej vodný výluh má vysoké pH. Ako pojivo pre solidifikáciu bol použitý cement a odpadná sádra, ako aditívum popílek a bentonit. Pre vylúhovanie bol použitý statický test vylúhovateľnosti a ako vylúhovacie médium boli použité: destilovaná voda, roztok obsahujúci destilovanú vodu, kyselinu sírovú a kyselinu dusičnú a roztok destilovanej vody s kyselinou octovou. Krátkodobý test vylúhovateľnosti (24 hodín) pôvodného vzorku odpadu preukázal prítomnosť olova v nadlimitných koncentráciách (16,993 mg/l) a hodnotu pH v alkalickej oblasti (pH = 8,58). Pozornosť bola venovaná sledovaniu koncentrácie olova ako v neutrálnom tak i v oboch typoch kyslých výluhov a tiež i sledovaniu stability (pevnosti a odolnosti) pripravených vzoriek solidifikátov pri dlhodobom pôsobení týchto výluhov. Podľa výsledkov je zrejmé, že ako najviac vhodné pojivo sa javila odpadná sádra – materiál najviac splňoval podmienky dlhodobej stability. Pri aplikácii tohto pojiva s využitím elektrárenského popílku ako aditíva v pomere 2:1:1 (sádra: elektrárenský popílok : odpad) vykazovali solidifikáty dostatočnú pevnosť a po celú dobu merania si udržiavali svoj tvar. Nedostatkom boli však zvýšené hodnoty Pb vo výluhoch solidifikátov po dlhšej dobe vylúhovania (21 dní). Koncentrácia sa neustále zvyšovala a na konci testu (28 dní)

sa pri neustále zvyšujúcej hodnote približovala k limitnej hodnote III. triedy vylúhovateľnosti. Použitie iného pojiva (cement) malo za následok, že sa znížila pevnosť vzoriek tzn. že strácali tvar a postupne sa rozpadávali. Koncentrácia Pb vo výluhoch solidifikátov tiež vzrastala ale nebola tak vysoká. Pri použití bentonitu ako aditíva, bola koncentrácia Pb vo výluhoch polovičná ako u sadry. Tým možno predpokladať, že sa Pb naviazalo na bentonit [36].

Skupina profesora Yunshena z School of Materials Science and Engineering, Southeast University v Nanjing fixovala ťažké kovy (Pb, Cu) v geopolymere zo zmesi metakaolinu a strusky. Boli použité rozdielne množstvá strusky (10%, 30%, 50%, 70%), tak ako aj rôzne spôsoby tuhnutia. Podľa výsledkov je zrejmé, že najlepšiu pevnosť mala zmes obsahujúca 50% strusky a ktorá tuhla po dobu 8 hodín pri teplote 80 °C. Vylúhovacie testy (TCLP) preukázali, že strusko-metakaolinitový geopolymér efektívne fixuje 98% olova a medi, pokiaľ ich obsah v pôvodnej zmesi predstavuje 0,1 – 0,3% [37].

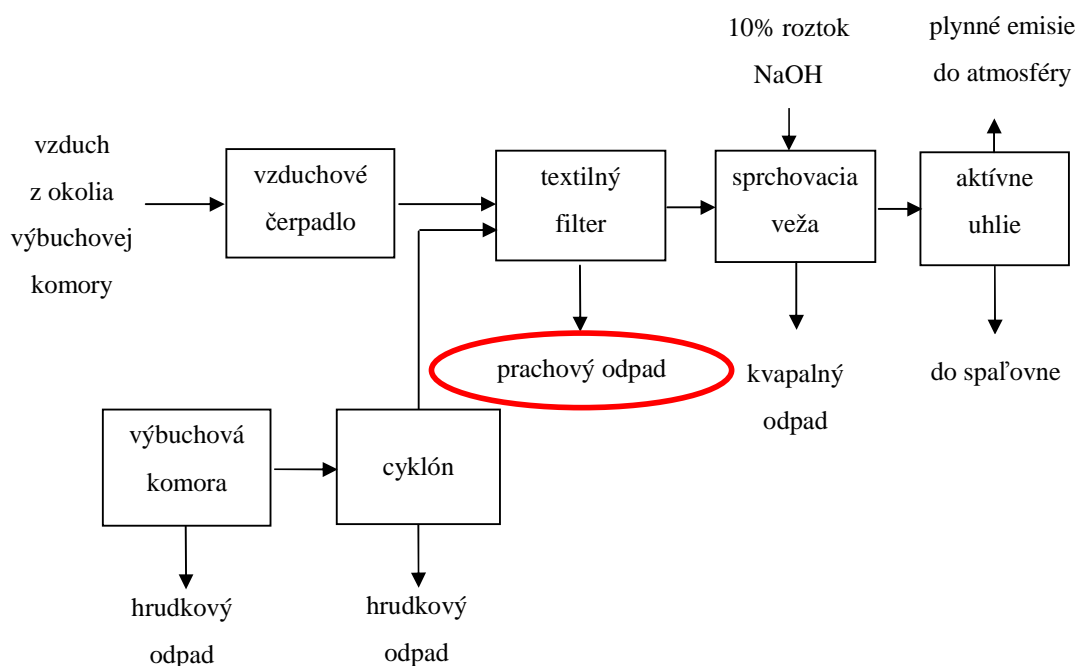
II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÁ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Odpad

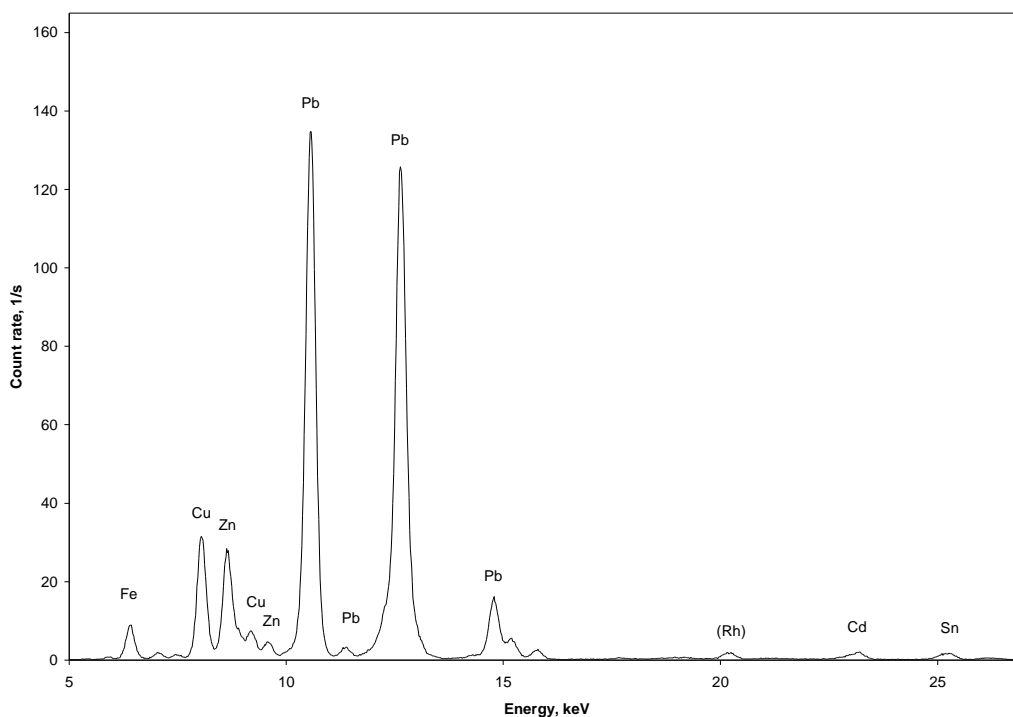
Ide o odpad z likvidácie vyradenej vojenskej munície. Odpad je z výbuchovej komory KVE – 2, čo je poloautomatické diskontinuálne zariadenie tvorené dvoma hydraulicky otvárateľnými pologuľami s celkovým vnútorným objemom $1,9 \text{ m}^3$. Komora je dimenzovaná na výbuch 2 kg trhaviny, ktorá vytvára maximálne 2 m^3 (prepočítané na normálne podmienky) plyných splodín o počiatkovej teplote $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, ktoré sú však telesom komory chladené na výstupnú teplotu $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Schéma komory je na obr.1.



Obr. 1. Schéma výbuchovej komory

Odpad je zachytený na textilnom filtri v zariadení na čistenie povýbuchovej splodín (v obr. 1 je zakrúžkovaný). Jedná sa o jemný prášok šedej farby.

Podľa postupu 3.3.7 bolo stanovené zloženie odpadu (obr. 2).



Obr. 2. XRF spektrum odpadu

Na obr. 2 je možno vidieť, že odpad obsahuje olovo, meď, zinok, železo, kadmium a cín.

3.1.2 Kaolinický íl

Jedná sa o vedľajší produkt ťažby sklárskeho piesku. Výrobcom kaolinitického ílu je firma Sklopísek Střeleč a.s. Kaolinitický íl bol kalcinovaný po dobu 6 hodín pri teplote 650 °C.

3.1.3 Vodné sklo

Použitú bolo draselné vodné sklo, ktorého výrobcom je KOMA s.r.o. Zloženie vodného skla bolo nasledujúce 27,1 % SiO₂ a 14,7 % K₂O. Vodné sklo bolo upravené prídavkom 10 g KOH na 75 g vodného skla.

3.1.4 Použité chemikálie

chlorid amónny – NH₄Cl p.a., Lachema n.p., Brno

čpavok vodný – NH₄OH p.a., Ing.Petr Lukeš, Uherský Brod

dusičnan olovnatý – Pb (NO₃)₂, Lachema n.p., Brno

hydroxid draselný – KOH p.a., Penta, Chrudim

hydroxid sodný – NaOH, Mach chemikálie s.r.o, Ostrava

jodičnan draselný – KIO₃, Lachema n.p., Brno

jodid draselný – KI p.a., Penta, Chrudim

kyselina dusičná – HNO₃, Lachema n.p., Brno

kyselina chlorovodíková – HCl p.a., Penta, Chrudim

kyselina octová – CH₃COOH, Lachema n.p., Brno

thiosíran sodný – Na₂S₂O₃, Lachema n.p., Brno

uhličitan amonný – (NH₄)₂CO₃) p.a., Lachema n.p., Brno

3.2 Použité přístroje

analytické váhy, Precisa 120A, výrobca Precisa Gravimetrics AG, Švajčiarsko

analyzátor ortuti, AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), výrobca Altec s.r.o., Česká republika

atómový absorpční spektrofotometer, GBC 933 AA, výrobca Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie

digitálna byreta, Ependorf Top Buret M/H, výrobca Helago cz, Hradec Králové

generátor ozónu, Ozone 300, výrobca Ab Aqua Medic GmbH, Nemecko

mechanické miešadlo, Color Squid, výrobca Ika, Nemecko

muflová pec, MPO5- 1.1., výrobca František Martinek, Kladno

predvážky, Kern 440-33, výrobca Kern & Sohn GmbH, Nemecko

röntgenový fluorescenčný spektrometer, výrobca Elvatech Ltd., Ukrajina

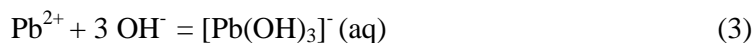
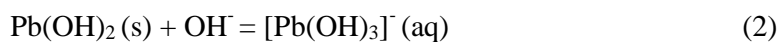
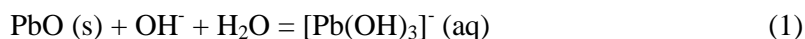
vzduchové čerpadlo, Silenta M II, výrobca ČSR závod 2, Liberec, ČSSR

sušiareň, Memmert UM 100, výrobca Memmert GmbH + Co. KG, Nemecko

3.3 Použité metody

3.3.1 Vylúhovanie odpadu v roztoku NaOH

Bolo navážených 10 g odpadu do kádinky a následne sa k tomu pridalo 100 ml hydroxi-
du sodného o zvolenej koncentrácii. Vzniknutá zmes bola miešaná po zvolenú dobu a ná-
sledne potom filtrovaná pomocou filtrov zo sklenených mikrovlákién (typ Z 8, Papiereň
Pernštejn). Pri vylúhovaní mohli prebiehať tieto reakcie :

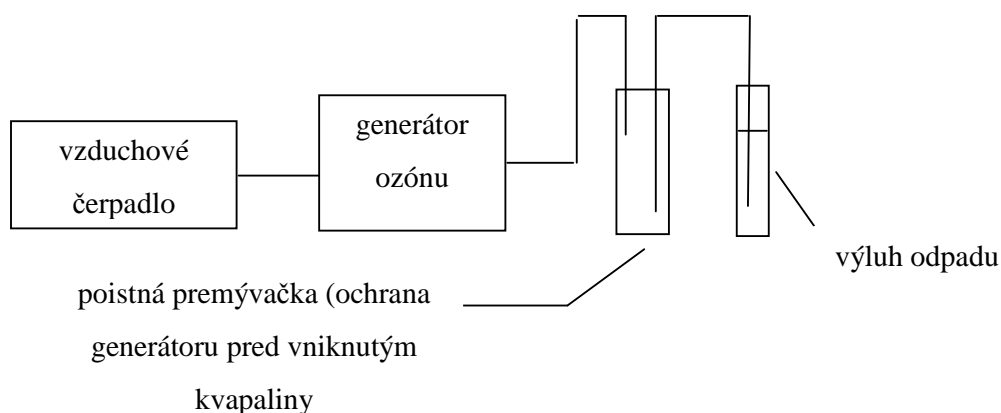


Okrem toho sa môžu rozpúšťať i ďalšie amfoterné prvky obsiahnuté v odpadu, napr. Zn.

3.3.2 Oxidácia výluhu ozónom

Filtrát získaný z postupu 3.3.1 bol preliaty do úzkej vysokej skúmavky a po zvolenú do-
bu bol prebublavaný vzduchom obohateným o ozón (obr. 3).

Oxidácia prebehla podľa nasledujúcej reakcie:

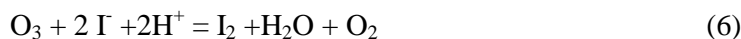


Obr. 3. Aparatúra pre ozonizovanie výluhu odpadu

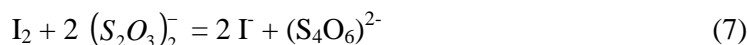
Pri reakcii (5) vznikol málo rozpustný hydroxid olovičitý, ktorý sa odseparoval filtráciou cez filter zo sklenených vlákien. Ostatné amfoterné prvky zostali rozpustené v roztoku NaOH i po oxidácii ozónom a odstránenie Pb bolo teda selektívne.

3.3.3 Stanovenie množstva ozónu produkovaného generátorom ozónu

Do troch premývačiek o objeme 50 ml sa navážili 2 g KI a rozpustili sa v malom množstve vody (cca 10 ml). Následne bolo pridaných 5 ml HCl o koncentracii 5 mol/l. Premývačky sa zapojili po dobu 20 minút na aparáturu (viz. obr. 4), kde prebiehala nasledujúca reakcia:



Po uplynutí doby sa roztoky kvantitatívne previedli do titračných baniek a titrovali štandardizovaným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ podľa reakcie:



Množstvo produkovaného O_3 za jednotku času sa vypočíta podľa rovnice:

$$m_{\text{O}_3} = \frac{M_{\text{O}_3}}{2} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot A \cdot \frac{60}{t} \quad (8)$$

kde

M_{O_3} – molárna hmotnosť ozónu [47,998 g/mol]

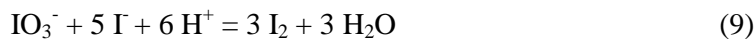
$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – koncentrácia thiosíranu sodného [eq/l]

A – spotreba thiosíranu sodného [ml]

t – doba pôsobenia ozónu [min]

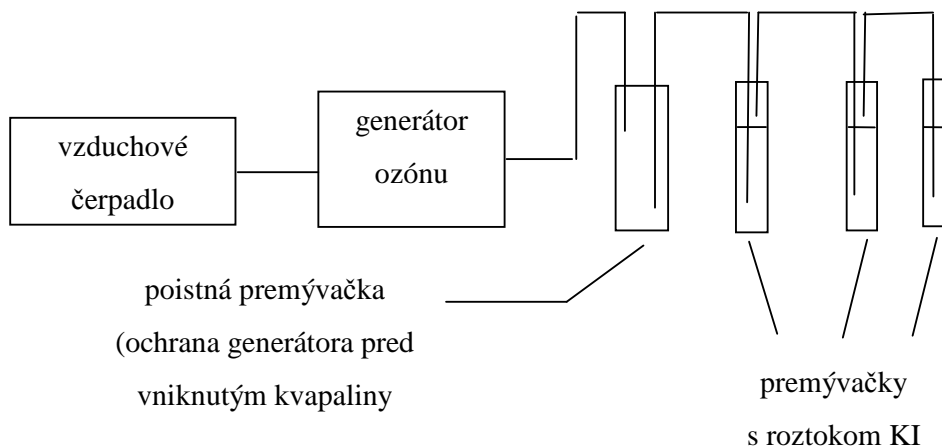
m_{O_3} – hmotnosť ozónu [mg/hod]

Stanovenie presnej koncentrácie cca 0,1 N – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sa určilo titráciou roztoku I_2 pripraveného z navážky primárneho KIO_3 a nadbytku KI podľa rovnice:



Vypočítaná navážka KIO_3 (0,1070 g) sa previedla do 250 ml titračnej banky a rozpustila sa asi v 30 – 50 ml H_2O . Pridal sa 1 g KI a 2,5 ml 5 M – HCl. Vylúčený jód sa titroval štandardizovaným roztokom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ až do vtedy, kým sa obsah banky stal svetlo žltým.

Potom sa pridal škrobový maz a pokračovalo sa v titrácií, až pokiaľ sa roztok dostal do tmavo modrého zafarbenia (spotreba A ml).



Obr. 4. Aparatúra pre stanovenie množstva ozónu

3.3.4 Stanovenie koncentrácie NaOH a Na₂CO₃

Bolo založené na klasickom stanovení podľa Wardera. Jednalo sa o titráciu jedného alikvotného podielu vzorky, do ktorej sa ako indikátory pridávali fenolftaleín (FF) a metyloranž (MO). Tirovalo sa odmerným roztokom cca 0,1 N – HCl. Spotreba na FF (A ml) odpovedala neutralizácií hydroxidu a premene uhličitanu na hydrogén uhličitan. Spotreba na MO (B ml) odpovedala vytitrovaniu zbytkového hydrogén uhličitanu. Obsah NaOH a Na₂CO₃ sa vypočítal nasledovne:

$$m(\text{OH}^-) = \frac{\text{OH}^-}{1.1000} \cdot (A - B) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot f \quad (10)$$

$$m(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\text{CO}_3^{2-}}{2.1000} \cdot 2B \cdot N_{\text{HCl}} \cdot f \quad (11)$$

kde

$m(\text{OH}^-)$, $m(\text{CO}_3^{2-})$ – hmotnosť OH⁻ resp. CO₃²⁻ iónov vo vzorku

OH⁻, CO₃²⁻ – molárna hmotnosť [g/mol]

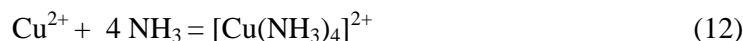
f – alikvotný podiel (20/10)

Presná koncentrácia HCl bola zistená pomocou navážky (0,4 g) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, ktorá sa následne rozpustila v 30 ml destilovanej vody v titračnej nádobe a titrovala na MO odmerným roztokom HCl.

3.3.5 Vylúhovanie odpadu pomocou roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

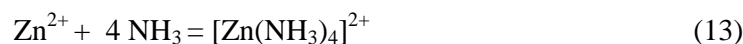
Na získanie ďalších kovov (Cu, Zn) z odpadu bol použitý postup z odborného článku [30]. Bolo navážených 10 g odpadu do kádinky. Potom sa pridalo 100 ml zásobného roztoku, ktorý obsahoval 5 mol/l NH_4OH a 0,3 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Vzniknutá zmes sa 4 hodiny miešala a po uplynutí doby sa zfiltrovala pomocou filtrov zo sklenených vlákien.

Filtrát bol následne použitý na vylúhovanie 10 g nového odpadu. Celý proces sa skladal z 5 cyklov vylúhovania. Toto vylúhovanie sa uskutočnilo za účelom odstránenia Cu z odpadu. Pri vylúhovaní prebehla táto reakcia:



Z výluhu sa Cu získava pomocou elektrolýzy [35], čo nebolo možné v daných podmienkach uskutočniť.

Okrem toho mohlo dochádzať i k rozpusteniu ďalších kovov, ktoré vytvárajú amokomplexy, napr. Zn:



3.3.6 Stanovenie obsahu vybraných kovov

Do 50 ml odmernej banky sa previedlo 0,5 ml filtrátu a doplnilo 1 M HNO_3 po rysku. Takto pripravený roztok sa potom analyzoval na atómovom absorpčnom spektrofotometri (AAS) poprípade na analyzátore ortuti.

3.3.7 Analýza odpadu na röntgenovom fluorescenčnom spektrometre

Pôvodný odpad i odpad vylúhovaný v roztokoch NaOH a $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sa podrobil analýze na röntgenovom fluorescenčnom spektrometre (XRF), čím bolo zistené kvalitatívne elementárne zloženie odpadu. Porovnávaním jednotlivých spektier bolo možno sledovať úbytky vylúhovaných kovov (Pb, Zn, Cu). Nastavenie spektrometra bolo nasledovné: napätie 45kV, budiaci prúd 4 μA , efektívna doba expozície 180 s.

3.3.8 Příprava geopolymerných telies

Bolo vylúhovaných 120 g odpadu, ktorý sa uschoval pred solidifikáciou. Do 75 g vodného skla sa pridalo 10 g pevného KOH. Po dokonalom rozpustení KOH sa zmes nechala hodinu schlaďiť. Do vychladnutej zmesi sa postupne pridávalo 100 g kaolinitického ílu. Po pridaní všetkého ílu sa vzniknutá zmes miešala 30 minút. Po uplynutí doby bol pridaný buď vylúhovaný odpad, alebo nevylúhovaný odpad. Zmes sa miešala ďalších 10 minút a preliala sa do plastových foriem valcového tvaru o priemere 2,9 cm a výške 6,9 cm. Formy sa uzavreli po dobu jedného týždňa a potom sa ponechali tri týždne otvorené, aby mohli stvrdnúť.

3.3.9 Vylúhovací test

Pripravené skúšobné telesá boli podrobené vylúhovaciemu testu TCLP podľa US EPA. Na 100 g testovaného materiálu sa pridalo 2000 ml extrakčnej kvapaliny. Ako vylúhovacia kvapalina sa použila 1 M kyselina octová o pH $2,88 \pm 0,05$. Skúšobné telesá boli vylúhované po dobu 16 hodín na vibračnej trepačke. Potom boli výluhy prefiltrované a odobrali sa vzorky na chemickú analýzu.

Ďalším vylúhovacím testom, ktorému boli telesá podrobené, bol test podľa českej legislatívy. Pomer kvapaliny je 1000 ml vody na 100 g testovaného materiálu. Skúšobné telesá sa vylúhovali po dobu 24 hodín na vibračnej trepačke. Potom boli výluhy prefiltrované a odobrali sa vzorky na chemickú analýzu.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

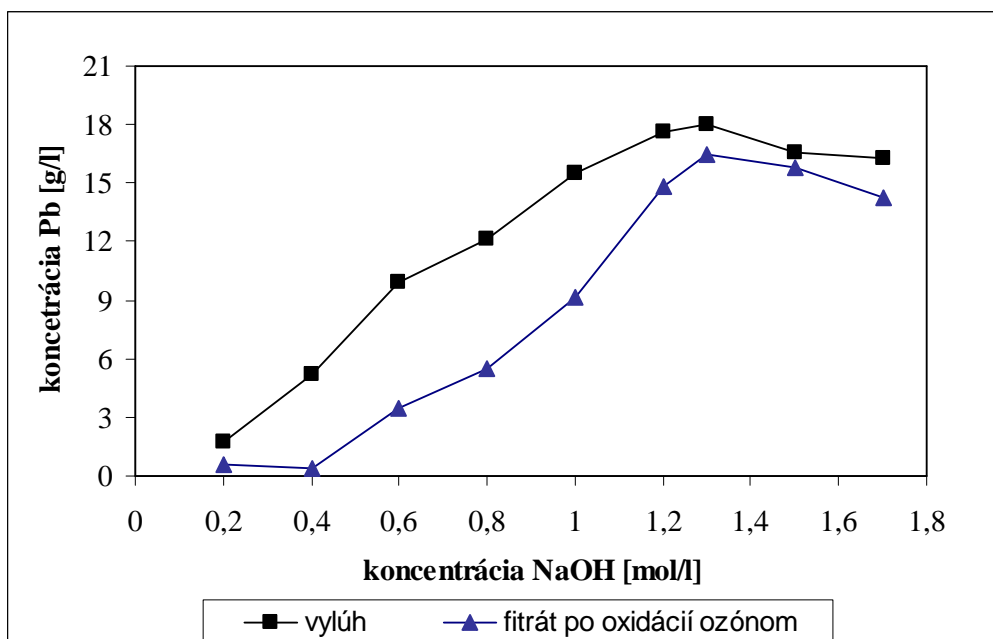
4.1.1 Stanovenie optimálnej koncentrácie NaOH (KOH) pre vylúhovanie

Podľa postupu v kapitole 3.3.1 bolo uskutočnené vylúhovanie čistého PbO (aby sa potlačil rušivý vplyv ďalších látok obsiahnutých v odpadu) a oxidácia ozónom podľa postupu 3.3.2 v roztokoch NaOH o koncentrácií 0,2 – 1,7 mol/l a KOH o koncentrácií 0,2 – 1,3 mol/l. Ako je z výsledkov zrejmé, tak koncentrácia nielen NaOH ale i KOH má vplyv na proces vylúhovania. V predchádzajúcej diplomovej práci [38] bol pre vylúhovanie testovaný iba NaOH a podľa informácií vedúceho diplomovej práce mala byť vylúhovateľnosť Pb v KOH výrazne nižšia ako v NaOH. Toto sa však nepotvrdilo a ako je z výsledkov zrejmé, Pb sa vylúhuje z roztokov NaOH a KOH o rovnakých koncentráciách prakticky rovnako.

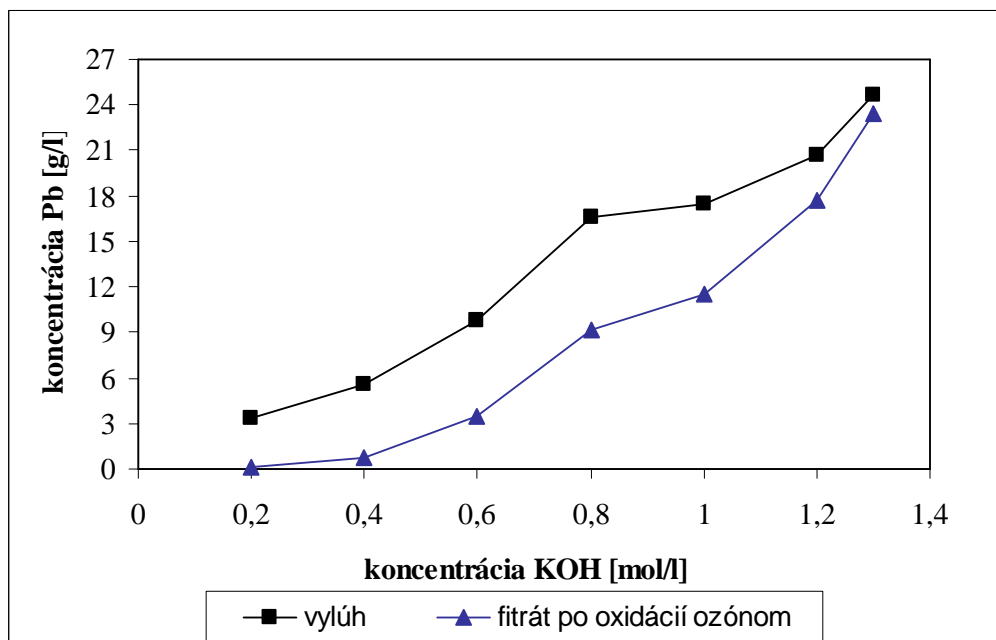
Vyššia koncentrácia hydroxidu prináša vyššiu koncentráciu Pb vo výluhu, ale príliš vysoká koncentrácia hydroxidu sodného a hydroxidu draselného ovplyvňuje oxidáciu ozónom a to tým, že znižuje výťažnosť hydroxidu olovičitého. Výsledky sú zhrnuté v Tab. I a graficky znázornené na obr. 5 a obr. 6.

Tab. I. Koncentrácia olova vo výluhoch a vo filtrátoch po oxidácii ozónom

Koncentrácia OH ⁻ [mol/l]	KOH		NaOH	
	Koncentrácia Pb po vylúhovaní [g/l]	Koncentrácia Pb po oxidácií ozónom [g/l]	Koncentrácia Pb po vylúhovaní [g/l]	Koncentrácia Pb po oxidácií ozónom [g/l]
0,2	3,354	0,0632	1,742	0,5609
0,4	5,562	0,7533	5,25	0,3418
0,6	9,763	3,498	9,885	3,499
0,8	16,51	9,124	12,18	5,498
1	17,5	11,57	15,49	9,118
1,2	20,72	17,75	17,65	14,81
1,3	24,64	23,43	18,01	16,44
1,5	-	-	16,61	15,8
1,7	-	-	16,28	14,27



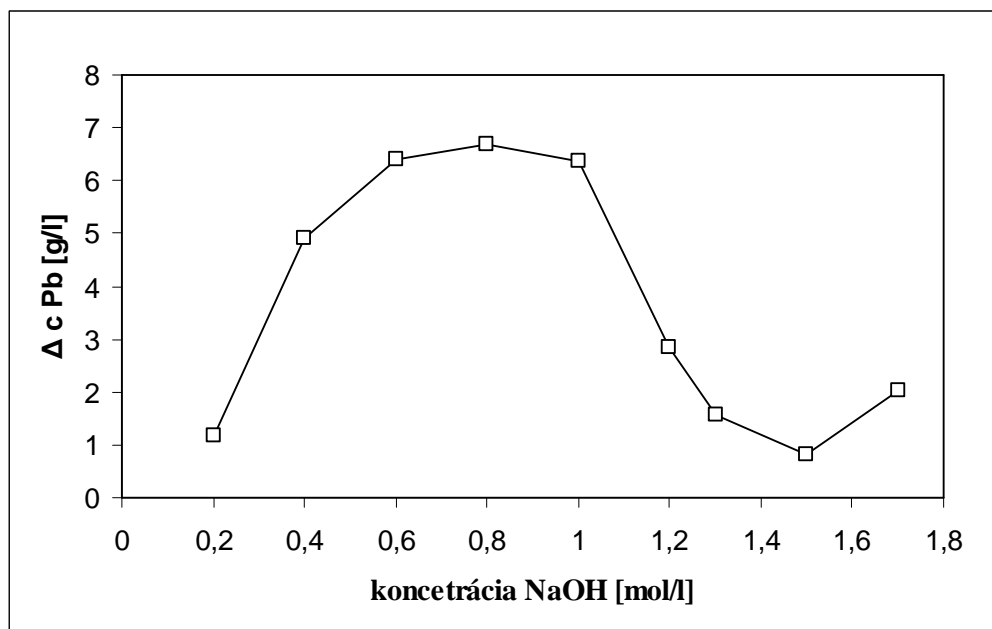
Obr. 5. Závislosť koncentrácie olova vo vylúhu a vo filtráte po oxidácii ozónom na koncentrácii NaOH



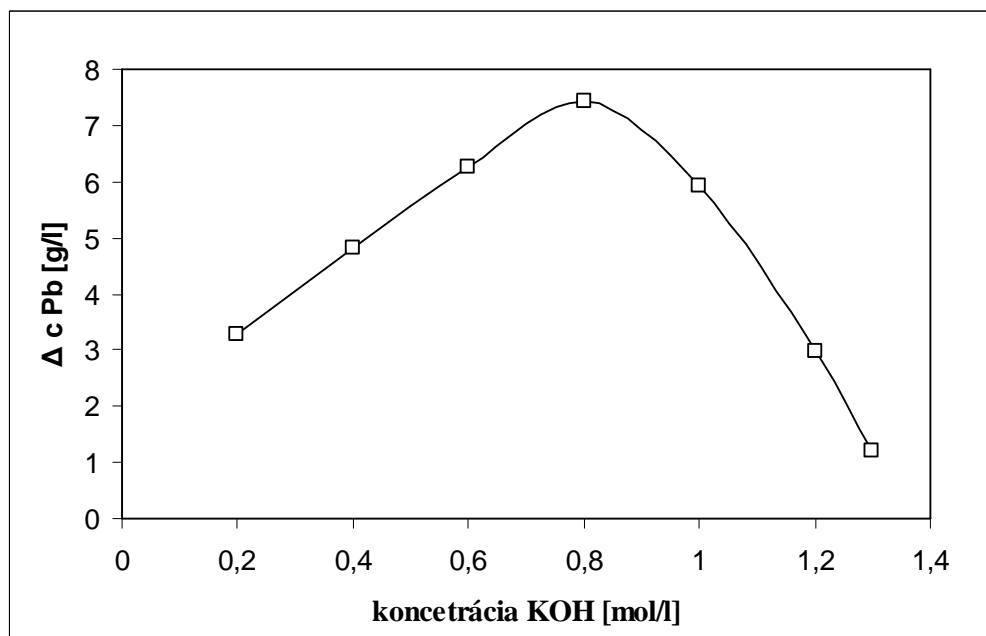
Obr. 6. Závislosť koncentrácie olova vo vylúhu a vo filtráte po oxidácii ozónom na koncentracii KOH

Z vyššie uvedených obrázkov (obr. 5 – 6) je zrejmé, že množstvo získaného olova s rastúcou koncentráciou oboch hydroxidov rastie, ale len do určitej koncentrácie. V oboch

případoch je táto hodnota v rozmedzí 0,8 – 1 mol/l a nad touto hodnotou je množstvo získaného olova minimálne.



Obr. 7. Závislosť odstráneného olova na koncentrácii NaOH



Obr. 8. Závislosť odstráneného olova na koncentrácii KOH

Na obr. 7 a obr. 8 je zobrazený rozdiel koncentrácie Pb vo výluhu a vo filtráte po oxidácii ozónom. V oboch prípadoch je maximum izolovaného olova na hodnote 0,8 mol/l. Po-

mocou oboch hydroxidov sa dosiahlo skoro rovnakých výsledkov. Z dôvodu, že 1 kg NaOH stojí 88 Kč a 1 kg KOH až 125 Kč, sa v ďalších pokusoch používal NaOH [39].

4.1.2 Stanovenie optimálnej doby oxidácie ozónom

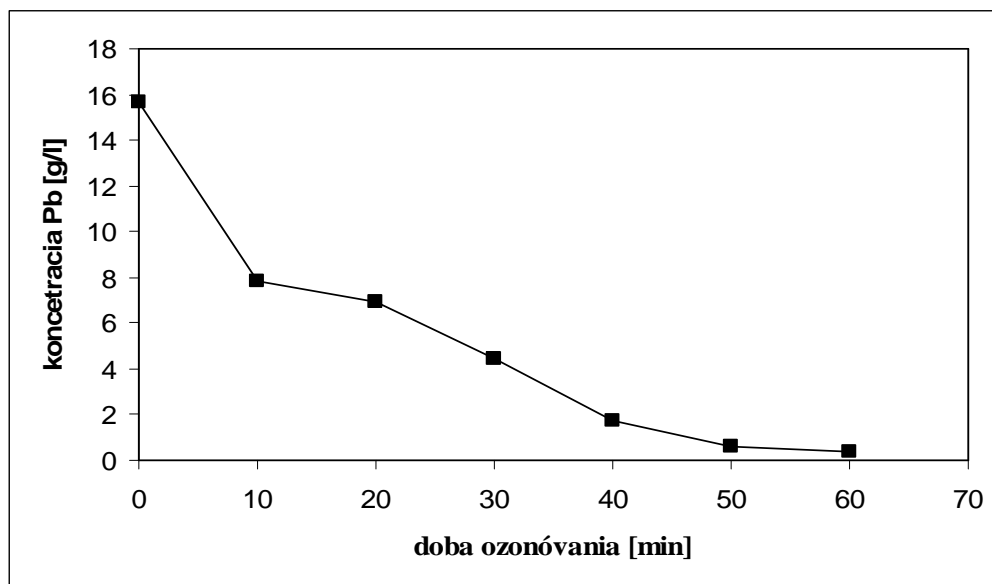
Používaný generátor ozónu je amatérske zariadenie. Výrobca generátora ozónu uvádza až 300 mg/hod avšak nie sú špecifikované podmienky, za ktorých bola dosiahnutá daná hodnota. Preto bolo uskutočnené stanovenie množstva ozónu podľa postupu 3.3.3.

Produkcia ozónu v intervale 20 minút nebola konštantná a pohybovala sa v rozmedzí 80 – 88 mg/hod. Preto bola použitá najnižšia nameraná hodnota tj. 80mg/hod. Pokus sa po niekoľkých dňoch zopakoval a hodnota bola 70 – 75 mg/hod. Výsledky tohto pokusu sú zhrnuté v Tab. II. Je teda vidieť, že produkcia ozónu nie je konštantná a dosahuje približne štvrtinu hodnoty uvádzanú výrobcom.

Tab. II. Namerané hodnoty ozónu za jednotku času

n	doba ozónovania (min)	A (ml)	produkcia O ₃ (mg/hod)
1	10	7,1	100,77
2	15	9,2	87,05
3	20	5,6	79,48
4	20	5,8	82,32
5	20	5,9	83,73
6	20	6,2	87,99
7	20	6,1	86,68

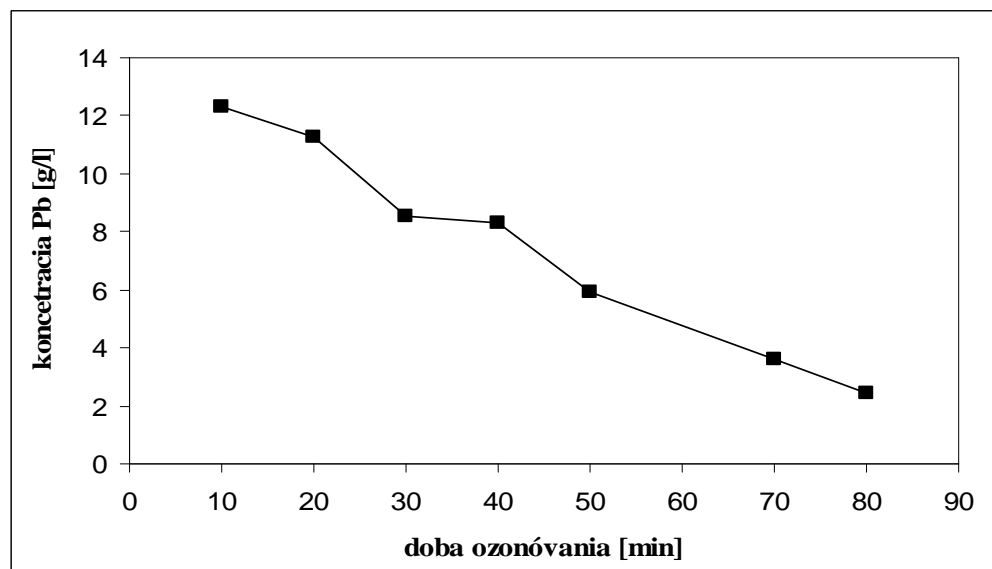
Následne sa stanovovala potrebná doba oxidácie výluhu odpadu v roztoku NaOH podľa postupu 3.3.2. V prvom prípade sa oxidovalo ozónom po dobu 0 – 60 min. Filtrát výluhu odpadu bol vždy po určitej dobe oxidácie ozónom prefiltrovaný, bola odobraná vzorka na stanovenie Pb podľa postupu 3.3.6 a zostatkový roztok sa ďalej oxidoval po ďalší časový interval. Výsledky sú graficky znázornené na obr. 9.



Obr. 9. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom rozmedzí 0 - 60 minút

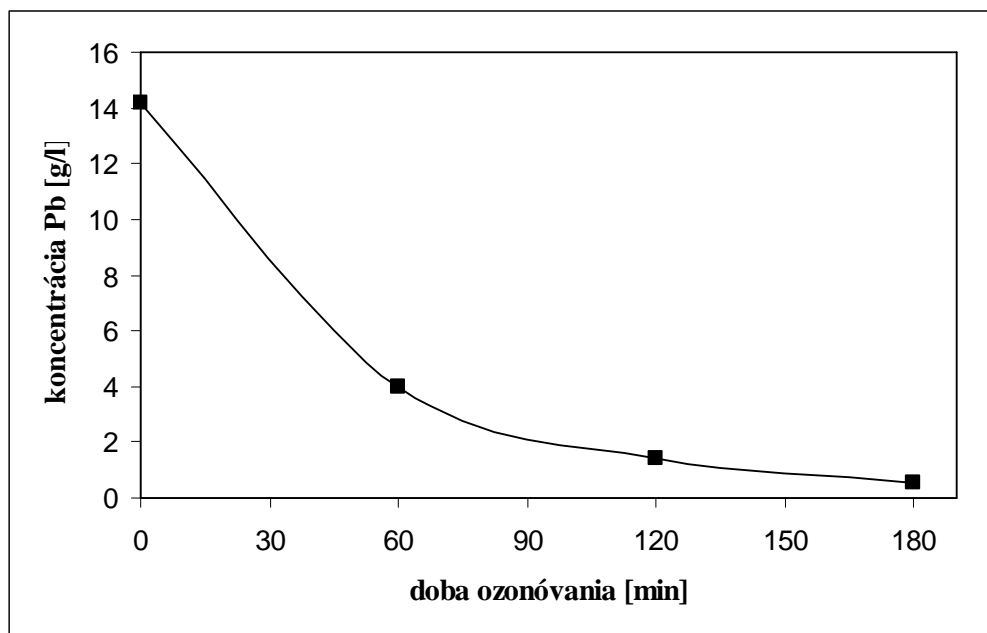
Z obr. 9 je jasné, že oxidácia Pb nebola ukončená ani po 20 minútach (ako bolo predpokladané v minulej DP), ale pokračovala ďalej až k 60 minútam.

Pri ďalšom pokuse sa oxidovalo ozónom 10 – 80 minút, pričom nebola v priebehu oxidácie ozónom odstraňovaná zrazenina $\text{Pb}(\text{OH})_4$ (obr. 10).



Obr. 10. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom rozmedzí 10 - 80 minút

Ako je zrejmé z obr.10, koncentrácia olova neustále klesala i po 80 minútach, preto sa filtrát odpadu ozónoval až po dobu 180 minút (obr.11).



Obr. 11. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom rozmedzí 0 -180 minút

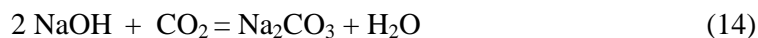
Na obr.11 je vidieť, že aj po 180 minútach sa koncentrácia olova znižovala a preto sa pre ďalšie pokusy používala doba oxidácie 240 minút. Z porovnania obr. 9 – 11 sa zrejmé, že pri priebežnom odstraňovaní zrazeniny $\text{Pb}(\text{OH})_4$ z oxidovaného roztoku je účinnosť odstraňovania Pb výrazne lepšia a stačí pôsobiť ozónom kratšiu dobu.

Je však nutné podotknúť, že zistené rozdiely mohli byť spôsobené kolísaním produkcie ozónu v použítom generátore. Tieto výsledky by bolo vhodné overiť s použitím kvalitného laboratórneho generátora ozónu s konštantnou produkciou ozónu.

4.1.3 Stanovenie úbytku NaOH

Podľa reakcie (5) by sa mal hydroxid regenerovať pri oxidácii výluhu odpadu ozónom, vzhľadom na to, že sa pri reakcii uvoľňujú OH^- ióny. Pretože sa NaOH spotreboval i na iné reakcie ako rozpustenie olova, bolo nutné zistiť úbytok koncentrácie NaOH v priebehu procesu. Ďalšie straty NaOH boli spôsobené tým, že roztok NaOH bol prebublávaný vzdu-

chom obohateným o ozón ktorý, ale obsahoval zároveň i CO₂. NaOH sa teda spotreboval reakciou:



Titraciou podľa kapitoly 3.3.4 bolo zistené, že úbytok NaOH po 20 minútach oxidácie ozónom predstavuje 5,7%. Ďalej bolo zistené, že hmotnosť absorbovaného CO₂ je 121,4 mg/20 minút.

4.1.4 Vylúhovanie odpadu pomocou roztoku NH₃/(NH₄)₂CO₃

Bolo uskutočnené vylúhovanie odpadu podľa postupu 3.3.5. V tab. III sú uvedené získané hodnoty po 4 hodinovom vylúhovaní.

*Tab. III. Koncentrácia a množstvo
vylúhovaných kovov v NH₃/NH₄⁺*

Prvok	c (g/l)	w (%)
Pb	0,0649	0,0649
Cu	3,325	3,325
Zn	1,2625	1,2625
Cd	0,5025	0,5025
Ni	0,1233	0,1233
Hg	0,00126	0,00126

kde

c – koncentrácia príslušného kovu vo výluhu stanovená pomocou AAS

w – hmotnostný podiel vylúhovaného kovu z celkovej hmotnosti vylúhovaného odpadu

w bolo vypočítané podľa vzorca:

$$w = \frac{c \cdot V \cdot 100}{10^3 \cdot m_0} \quad (\%) \quad (15)$$

kde

c – koncentrácia príslušného kovu vo výluhu [g/l]

V – objem roztoku NH_3 / NH_4^+ [100 ml]

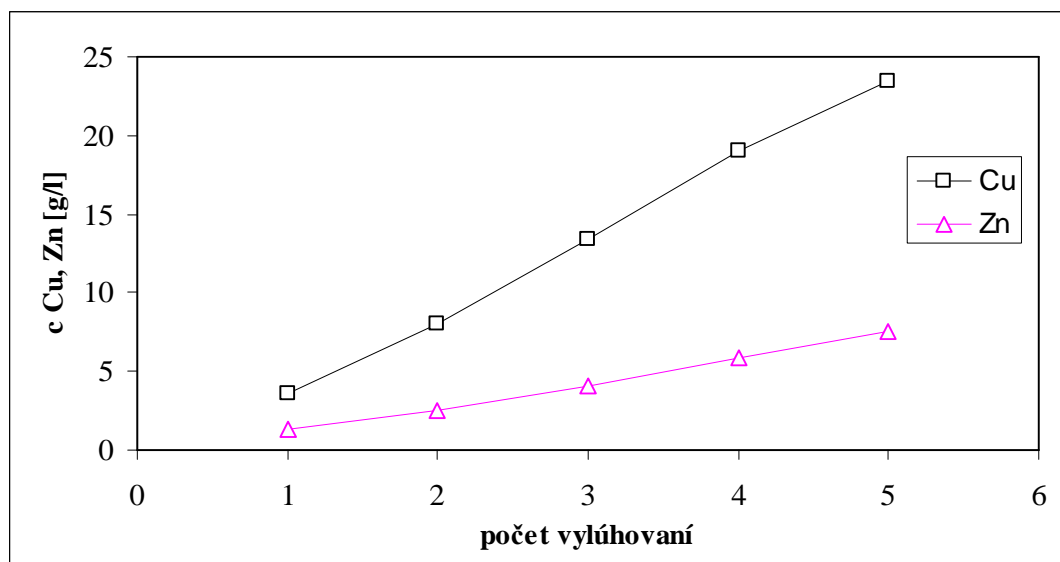
m_0 – hmotnosť odpadu [10 g]

Podľa tab. III je zrejmé, že týmto postupom sa najviac získala Cu a Zn a najmenej sa vylúhovala Hg a Pb.

Z množstva vylúhovaného Zn a Cu bolo možno odhadnúť, že sa spotrebovalo len približne 0,1% NH_3 nachádzajúceho sa vo vylúhovanom roztoku. Z toho vyplýva, že bolo možné tento roztok používať opakovane na vylúhovanie ďalšieho a ďalšieho dopadu. Aby sa to aspoň z časti dokázalo, bolo podľa postupu 3.3.5 uskutočnené päťnásobné opakované vylúhovanie pomocou roztoku $NH_3/(NH_4)_2CO_3$. Výsledky sú v tab. IV a na obr. 12.

Tab. IV. Koncentrácie Cu a Zn pri opakovanom použití roztoku NH_3/NH_4^+

počet vylúhovania NH_3/NH_4 [mol/l]	koncentrácia Cu [g/l]	koncentrácia Zn [g/l]
1	3,56	1,328
2	7,98	2,533
3	13,45	4,093
4	18,96	5,895
5	23,45	7,545



Obr. 12. Závislosť koncentrácie Cu a Zn na viacnásobnom vylúhovaní $NH_3/(NH_4)_2CO_3$

Z lineárneho priebehu oboch kriviek je zrejmé (obr. 12), že roztok nie je nasýtený tzn., že použité $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ako vylúhovacieho média sa osvedčilo a možno ho používať viackrát.

4.1.5 Spôsoby vylúhovania

Aby sa z odpadu vylúhovalo čo najväčšie množstvo Pb, Cu a Zn bol odpad vylúhovaný niekoľkými postupmi:

- a) k 10 g odpadu sa pridalo 100 ml 0,8 M – NaOH a nasledujúce 4 hodiny bola zmes miešaná
- b) k 10 g odpadu sa pridalo 100 ml 0,8 M – NaOH, 4 hodiny bola zmes miešaná, po následnej filtrácii sa filtrát 4 hodiny ozonizoval, potom nasledovala filtrácia, kde sa filtrát vrátil k vylúhovanému odpadu a na záver sa ďalšie 4 hodiny zmes miešala
- c) k 10 g odpadu sa pridalo 100 ml $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a miešalo sa 4 hodiny a k vylúhovanému odpadu bolo pridaných 100 ml 0,8 M – NaOH a pokračovalo sa rovnako ako v postupe b
- d) postup bol rovnaký ako postup b, ale pri poslednej filtrácii sa k vylúhovanému odpadu pridalo 100 ml $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 4 hodiny sa miešalo
- e) k 10g odpadu sa pridalo 100 ml $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 4 hodiny sa zmes miešala, po prvej filtrácii sa vylúhovaný odpad pridol k 100 ml 0,8 M – NaOH a 4 hodiny sa miešalo, po druhej filtrácii sa filtrát 4 hodiny ozonizoval, po tretej filtrácii sa filtrát vrátil k vylúhovanému odpadu a 4 hodiny sa zmes miešala, po štvrtej filtrácii sa vylúhovaný odpad pridol k 100 ml $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a ďalšie 4 hodiny sa zmes miešala

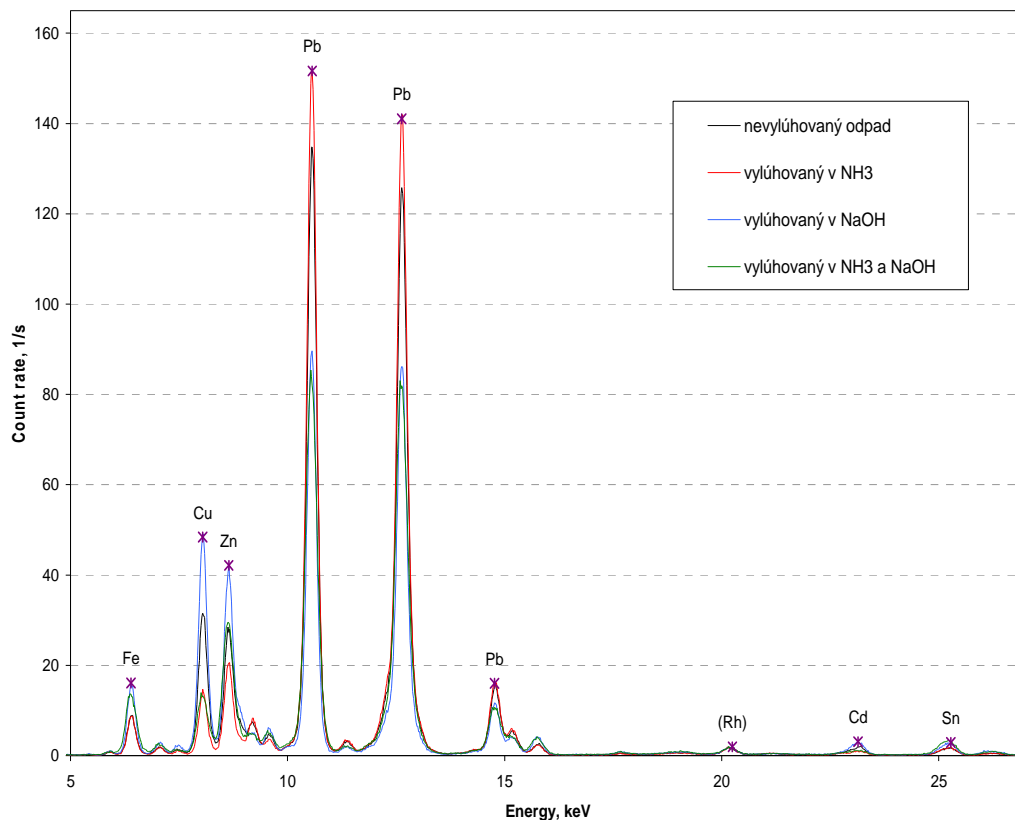
Podľa tab.V je zrejmé, že postup c je najvhodnejším nielen pre vylúhovanie Pb ale i Cu a Zn. Pri použití amoniaku ako prvého vylúhovacieho média sa z odpadu vylúčilo najväčšie množstvo Cu a Zn. Následným vylúhovaním odpadu v NaOH nebol odpad znečistený Cu a Zn a vylúčilo sa rovnaké množstvo Pb, ako keby sa vylúhoval odpad podľa postupu a. Použitím ďalšieho NaOH sa vylúčilo iba malé množstvo Zn a Cu, ale množstvo olova bolo skoro rovnaké ako pri prvom vylúhovaní NaOH.

Tab. V. Koncentrácie vybraných kovov vo výluhoch odpadu pri rôznych postupoch vylúhovania

postup	jednotlivé kroky	c Pb [g/l]	c Zn [g/l]	c Cu [g/l]	c Hg [g/l]	c Cd [g/l]	c Ni [g/l]
a	NaOH	13,27	0,318	0,0229	-	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$
b	NaOH	12,56	0,313	0,0106	-	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
	O ₃	6,43	0,285	0,0034	0,00051	$7 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
	NH ₃	7,998	0,29	0,0527	0,00059	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
c	NH ₃	0,449	1,33	3,72	0,0165	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,1479
	NaOH	13,49	0,0227	0,006	0,0003	$2 \cdot 10^{-4}$	0,034
	O ₃	9,935	0,0211	0,0012	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
	NaOH	10,8	0,0304	0,0364	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$
d	NaOH	12,39	0,293	0,0247	-	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	O ₃	4,808	0,3	0,0007	-	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	NaOH	6,56	0,3075	0,1155	-	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$
	NH ₃	0,446	0,84	2,72	0,0017	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,0948
e	NH ₃	0,426	1,31	3,79	-	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,1468
	NaOH	13,01	0,0229	0,0059	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	O ₃	1,111	0,0159	0,0009	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
	NaOH	5,078	0,0209	0,0337	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
	NH ₃	0,46	0,028	0,0596	-	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,0275

4.1.6 XRF analýza vylúhovaného odpadu

Podľa postupu v kapitole 3.3.6 bolo určené elementárne zloženie vylúhovaného i nevylúhovaného odpadu. Porovnanie oboch je na obr.13



Obr.13. Porovnanie XRF spektier vylúhovaného a nevylúhovaného odpadu

Z obr.13 zrejme, že sa znížil obsah Pb, Cu a Zn. Je vidieť, že pri vylúhovaní v roztoku NaOH dochádzalo k výraznému poklesu obsahu Pb, zatiaľ čo obsah Zn a Cu bol vyšší ako u nevylúhovaného odpadu. Toto bolo spôsobené faktom, že pri odstránení Pb z odpadu sa relatívne obsah ostatných kovov zvýšil. Naopak pri vylúhovaní v roztoku $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ došlo k poklesu Cu a Zn, zatiaľ čo obsah Pb sa relatívne zvýšil. Pri vylúhovaní roztokom $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a NaOH došlo k poklesu obsahu Pb i k poklesu Cu a Zn.

Presný pomer vylúhovaného olova ani medi nemožno zo spektra určiť, pretože nebola k dispozícii kalibrácia XRF spektrometra pre tento typ vzorky.

4.1.7 Stabilizácia/solidifikácia odpadu geopolymeráciou

Z geopolymeračnej zmesi pripravenej podľa postupu 3.3.8 bolo pripravených šesť sérií telies. Prvá séria bola s 10 g vylúhovaného odpadu, druhá s 10 g nevlúhovaného odpadu, tretia s 15 g vylúhovaného odpadu, štvrtá s 15 g nevlúhovaného odpadu, piata s 20 g vylúhovaného odpadu a šiesta s 20 g nevlúhovaného odpadu. Každá séria obsahovala 3 skúšobné telesá. Po dobu 28 dní sa telesá nechali stuhnúť. Po 28 dňoch boli telesá vytiahnuté z foriem a podrobené vylúhovacím testom.

Podľa postupu popísaného v kapitole 3.3.9 boli 2 telesá z každej série vylúhovane roztokom kyseliny octovej o $\text{pH } 2,88 \pm 0,05$ a destilovanou vodou. V priebehu vylúhovania nedošlo k rozpadu telies, čo svedčí o vysokej kvalite telies. Vo filtrátu boli stanovené obsahy olova, zinku, medi, ortuti, kadmia a niklu. Výsledky z oboch vylúhovacích testov sú zhrnuté v tab. VI a VII.

Tab. VI. Koncentrácie kovov v TCLP výluhu telies

výluhy	c Pb [mg/l]	c Zn [mg/l]	c Cu [mg/l]	c Hg [mg/l]	c Cd [mg/l]	c Ni [mg/l]
extrakčná kvapalina	< 1mg/l	0,026	0,011	< 0,001mg/l	< 0,05 mg/l	0,003
slepý pokus (teleso bez odpadu)	< 1mg/l	0,031	0,018	< 0,001mg/l	< 0,05 mg/l	0,006
teleso s 10 g nevyľúhovaného odpadu	13,39	1,27	2,940	0,0128	0,452	0,096
teleso s 15 g nevyľúhovaného odpadu	14,65	1,89	3,659	0,0182	0,672	0,132
teleso s 20 g nevyľúhovaného odpadu	20,01	2,035	4,369	0,0206	0,802	0,152
teleso s 10 g vylúhovaného odpadu	4,755	0,161	0,915	0,0436	0,120	0,033
teleso s 15 g vylúhovaného odpadu	5,027	0,168	1,241	0,0665	0,154	0,036
teleso s 20 g vylúhovaného odpadu	8,134	0,237	1,794	0,1137	0,209	0,039
limitná hodnota podľa EPA [40]	0,75	4,3	-	0,2	0,11	11

Z tab. VI je vidieť, že telesá pripravené z vylúhovaného odpadu majú v porovnaní s nevyľúhovaným odpadom výrazne nižšiu koncentráciu olova, ale limitnú hodnotu podľa EPA nesplňujú. Limitnú hodnotu podľa EPA prekračuje i koncentrácia Cd, ktorá je vo výluhu telesa z vylúhovaného i nevyľúhovaného odpadu vyššia ako 0,11 mg/l. Pokles koncentrácie zinku vo výluhu o rád bol spôsobený tým, že zinok bol vylúhovaný jak v amoniaku tak i v hydroxide. U medi nebol pokles koncentrácie až tak výrazný.

Tab. VII. Koncentrácie kovov vo vodnom výluhu telies

výluhy	c Pb [mg/l]	c Zn [mg/l]	c Cu [mg/l]	c Hg [mg/l]	c Cd [mg/l]	c Ni [mg/l]
extrakčná kvapalina	< 0,1 mg/l	0,001	< 0,05mg/l	< 0,001mg/l	0,003	< 0,05 mg/l
slepý pokus (teleso bez odpadu)	< 0,1 mg/l	0,003	< 0,05mg/l	< 0,001mg/l	0,003	< 0,05 mg/l
teleso s 10 g nevyúlúhovaného odpadu	0,085	0,015	0,017	0,0123	0,004	0
teleso s 15 g nevyúlúhovaného odpadu	0,046	0,009	0,013	0,0214	0,005	0
teleso s 20 g nevyúlúhovaného odpadu	0,122	0,006	0,017	0,0261	0,005	0
teleso s 10 g vylúhovaného odpadu	0,241	0,004	0,024	0,0088	0,005	0
teleso s 15 g vylúhovaného odpadu	0,229	0,002	0,026	0,0129	0,004	0
teleso s 20 g vylúhovaného odpadu	0,213	0,003	0,032	0,0168	0,005	0
limitná hodnota pre triedu vylúhovateľnosti II a [41]	5	20	10	0,2	0,5	4
limitná hodnota pre triedu vylúhovateľnosti II b [41]	1	5	5	0,02	0,1	1
limitná hodnota pre triedu vylúhovateľnosti III [41]	5	20	10	0,2	0,5	4

Z tab. VII. je zřejmé že koncentrace všech skúmaných prvkov splňujú limitné hodnoty tried vylúhovateľnosti IIa, IIb a III. Telesá pripravené z vylúhovaného odpadu majú v porovnaní s nevlúhovaným odpadom vyššiu koncentráciu olova, čo je prekvapujúci výsledok a objasnenie tohto javu by vyžadovalo overenie a ďalší výskum. Rovnako vyšší nárast je u koncentracie medi pri telesách s vylúhovaným odpadom. Pokles u koncentracie zinku bol len nepatrný a koncentrácia kadmia zostala takmer nezmenená.

ZÁVĚR

Cieľom práce bolo vytvoriť najlepší postup na získanie kovov (Pb, Cu, Zn) z odpadu a následne tento odpad upraviť stabilizáciou/solidifikáciou. Odpad použitý v diplomovej práci bol jemný šedý prášok z Vojenského technického ústavu vyzbroja a munície pre likvidáciu vyradenej vojenskej munície. Obsahuje olovo, meď, zinok, železo, kadmium a cín.

V priebehu práce bol vyvinutý postup pre vylúhovanie olova z odpadu hydroxidom sodným a následne sa olovo získalo pomocou oxidácie ozónom. Podľa výsledkov je zrejmé, že pre získanie čo najväčšieho množstva olova z odpadu je najlepšie vylúhovať odpad hydroxidom sodným o koncentrácií 0,8 mol/l.

Pri zisťovaní doby oxidácie ozónom bol používaný amatérsky ozonizátor, ktorým sa zisťovala doba, pri ktorej by sa dosiahlo čo najväčšieho výťažku olova. Výsledky pokusom ukázali, že výluh je nutné oxidovať po dobu 240 minút. Oxidáciou ozónom bolo olovo získané v podobe hydroxidu olovičitého. Ostatné prvky zostali v roztoku NaOH i po oxidácii ozónom.

Na získanie ďalších kovov (Cu, Zn) z odpadu bol použitý roztok $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Podľa výsledkov je zrejmé že použitie $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ako vylúhovacieho média sa osvedčilo a možno ho opakovane používať na vylúhovanie ďalšieho a ďalšieho odpadu. Týmto postupom sa ale najmenej vylúhovalo Pb a Hg.

Preto bolo vytvorených 5 spôsobov vylúhovania na získanie čo najväčšieho množstva Pb, Cu a Zn z odpadu. Najlepšie výsledky boli dosiahnuté pri použití roztoku $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ako prvého vylúhovacieho média, pričom sa z odpadu vylúčila Zn a Cu. Následným vylúhovaním odpadu v roztoku NaOH nebol odpad znečistený Cu a Zn a vylúčilo sa väčšie množstvo Pb. Použitím ďalšieho roztoku NaOH sa získalo rovnaké množstvo Pb ako pri prvom vylúhovaní NaOH.

Na záver bolo uskutočnené porovnanie vylúhovaného a nevyúhovaného odpadu, upraveného pomocou stabilizácie/solidifikácie. Hodnotenie bolo prevedené pomocou dvoch vylúhovacích testov. Hodnotenie bolo uskutočnené pomocou prvého testu TCLP, výluhom dvoch geopolymerných telies roztokom kyseliny octovej o pH 2,88. Výsledky preukázali, že vylúhovaním odpadu sa koncentrácia Pb, Zn a Cu znížila. Koncentrácia Pb ale presahuje limitnú hodnotu podľa EPA. Druhým testom bolo vylúhovanie vo vodnom roztoku, kde sa koncentrácia Pb a Cu vo výluhu odpadu zvýšila. Koncentrácie všetkých skúmaných prvkov splňujú limitné hodnoty tried vylúhovateľnosti IIa, IIb a III.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] RŮŽIČKOVÁ, Z., et al. *Druhotné suroviny - nové zdroje průmyslu*. Praha : SNTL, 1989. 196 s. ISBN 80-03-00020-3.
- [2] KURAŠ, Mečislav, et al. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha : ČEU, 1994. 239 s. ISBN 80-85087-32-4.
- [3] DAS, Nigamananda, JANA , Ranajit Kumar. Adsorption of some bivalent heavy metal ions from aqueous solutions by manganese nodule leached residues. *Colloid and Interface Science*. 2006, no. 293.
- [4] DERMONT, G., et al. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Hazardous Materiále*. 2007, no. 152.
- [5] D.R. Dixon, D.B. Hawthorne, Continuous ion exchange using magnetic shell resins:III. Treatment of effluents containing heavy metal ions, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1978, vol. 28, s. 10 – 16
- [6] MIKOLÁŠ, Jan, MOUCHA, Bohuslav. *Maloodpadové a recyklačné technológie*. Bratislava : Alfa, 1989. 256 s. ISBN 80-05-00102-9.
- [7] E. Krumm, Waste water treatment with magnetic separators, *Chem. Tech.* (Heidelberg). 1991, vol. 5
- [8] S.T. Ali, J.V. Rao, K.S. Varma, T.L. Prakash, *Bull. Mater. Sci.* 2002, vol. 25, s. 479.
- [9] A. Cox, D.J. Fray, *Trans. Inst. Min. Metall* 1999, vol.108, s. 153.
- [10] WESTPHAL, B.R., et al. Engineering-scale distillation of cadmium for actinide recovery. *Alloys and Compounds*. 2007, s. 561-564.
- [11] KATO, Tetsuya, et al. Distillation of cadmium from uranium–plutonium–cadmium alloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2005, no. 340, s. 259-265.
- [12] Matis, K.A., 1995. Flotation Science and Engineering. Marcel Dekker Inc, New York. pp. 558.
- [13] Langen M, Hoberg H, Hamacher B. Prospects for separating heavy metals from contaminated soil. *Aufbereitungs-Technic*. 1994, no. 35, s. 1 – 12.

- [14] Seselj, A., Strazisar, J., Salopek, B., 1997. Use of column flotation in the soil remediation process, *Proceedings of the International Mineral Processing Congress*, s. 709–718.
- [15] NOYES, Robert. *Unit Operations in Environmental Engineering*. [s.l.] : [s.n.], c1994. 509 s. ISBN 978-0-8155-134.
- [16] DABROWSKI, A., et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004, no. 56, s. 91-106.
- [17] CARMONA, Manuel, et al. Minimizing the environmental impact of the regeneration process of an ion exchange bed charged with transition metals. *Separation Purification Technology*. 2006, no. 49.
- [18] Dorfner, K. (Ed.), 1991. *Ion-Exchangers*. Walter de Gruyter, Berlin-New York.
- [19] Wisniewska, G., Wisniewski, J., 1992. Metal recovery from electroplating effluents by membrane techniques. *Ochrona Srod.* 1, s. 33–38
- [20] Kuyucak, N., Mining, the environment and the treatment of mine effluents. *Int. J. Environ. Pollut.* 1998,10 (2), s. 315–325.
- [21] Jamieson, E.J., Farrow, J., Muir, D., 2003. Neutralization and precipitation of iron (III) oxides at ambient temperatures usány caustic, lime, or magnesia. *Hydrometallurgy* 2, 1643 – 1656.
- [22] GAN, Wee Yong, et al. Densification of iron(III) sludge in neutralization. *Mineral processing*. 2005, no. 76, s. 149 – 162.
- [23] SKOUSEN, J., ROSE, A., GEIDEL, G., FOREMAN, J.,EVANS, R., and HELLIER, W. (1998). *A Handbook of Technologies for Avoidance and Reclamation of Acid Mine Drainage*, Morgantown, WV: National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, pp. 79–83.
- [24] WEI, Xinchao, et al. Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation. *Environmental Engineering Science*. 2005, vol. 22, no. 6, s. 745 – 756.
- [25] SANDSTROM, A., and MATTSSON, E. (2001). Bacterial ferrous iron oxidation of acid mine drainage as pre-treatment for subsequent metal recovery. *Int. J. Miner. Proces.* 62 (1 – 4), 309 – 320.

- [26] SNOEYINK, V.L., and JENKINS, D. (1980). *Water Chemistry*. New York: John Wiley and Sons.
- [27] PARK, B., and DEMPSEY, B.A. (2004). Mechanisms of heterogeneous Fe(II) Oxidation in acid mine drainage. In *Proceedings of 2004 National Meeting of the American Society of Mining and Reclamation and the 25th West Virginia Surface Mine Drainage Task Force*, Lexington, KY: ASMR.
- [28] DEMPSEY, B.A., ROSCOE, H.C., AMES, R., HEDIN, R., and JEON, B.-H. (2001). Ferrous oxidation chemistry in passive abiotic systems for treatment of mine drainage. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 1 (1), 81 – 88.
- [29] SETHU, V.S., AZIZ, A.R., AROUA, M. K. Recovery and reutilisation of copper from metal hydroxide sludges. *Clean Techn Environ Policy* [online]. 2008, no. 10.
- [30] Bingöl D., et al. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. *Hydrometallurgy*. 2005, no. 76, s. 55 – 62.
- [31] Gutnikov G. Method of recovering metals from spent hydrotreating catalysts. US Patent 3,567,433; 1971
- [32] Hubred GL, Van Leirsburg DA. Recovery of cobalt, molybdenum, nickel, tungsten and vanadium from an aqueous ammonia and ammonium salt solution by coextracting molybdenum, tungsten, and vanadium and sequential extraction of nickel and cobalt. US Patent 4,514,369; 1985.
- [33] Marcantonio JP. Leaching cobalt from metal-containing particles. US Patent 5,066,469; 1991.
- [34] N. Meunier, P. Drogui, C. Montané, R. Hausler, G. Mercier, J.-F. Blais, Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate, *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 581–590.
- [35] PIGAGA, Albinas, et al. Waste treatment of two electroplating solutions of Cu and Zn by mixing and precipitation. *SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY*, [online]. 2002, vol. 13, no. 37, s. 3155-3168.
- [36] KAFKA, Zdeněk, BŘEZINA, Milan. Stabilita solidifikátů sodné strusky při dlouhodobém vyluhování. *Odpady*. 1.1.2007, roč. 2007, č. 1, s. 1. Dostupný z WWW: <odpady.ihned.cz/nakladanisodpady>.
- [37] 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.

- [38] Hrubý Ondrej. Zneškodnění odpadu s obsahem olova. 2008. s 47. Diplomová práce, FT UTB Zlín
- [39] Laboratórny katalóg Mercí (2008/2009)
- [40] 40 CFR 68.48 Universal Treatment Standards
- [41] *Vyhláška č.294/2005 Sb.* [online]. [2009] [cit. 2009-04-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.env.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/0032faa8f78f399ec12575610046cffc?OpenDocument>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atómový absorpční spektrofotometer
AMD	Kyslé dolne odvodňovanie
c Cd	koncentrácia kadmia
c Cu	koncentrácia medi
c Hg	koncentrácia ortuti
c Ni	koncentrácia niklu
c Pb	koncentrácia olova
c Zn	koncentrácia zinku
EPA	Environmental Protection Agency
HDS	Zvýšenie obsahu kalu
napr.	napríklad
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
tzn.	to znamená
XRF	Röntgenová fluorescenční analýza
Δ c Pb	zníženie koncentrácie olova

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma výbuchovej komory	24
Obr. 2. XRF spektrum odpadu.....	25
Obr. 3. Aparatúra pre ozonizovanie výluhu odpadu.....	27
Obr. 4. Aparatúra pre stanovenie množstva ozónu.....	29
Obr. 5. Závislosť koncentrácie olova vo výluhu a vo filtráte po oxidácii ozónom na koncentrácií NaOH.....	33
Obr. 6. Závislosť koncentrácie olova vo výluhu a vo filtrátu po oxidácii ozónom na koncentrácií KOH.....	33
Obr. 7. Závislosť odstráneného olova na koncentrácii NaOH.....	34
Obr. 8. Závislosť odstráneného olova na koncentrácii KOH.....	34
Obr. 9. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom rozmedzí 0 – 60 minút.....	36
Obr. 10. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom v rozmedzí 10 – 80 minút.....	36
Obr. 11. Závislosť koncentrácie olova vo filtráte po ozónovaní v časovom rozmedzí 0 – 180 minút.....	37
Obr. 12. Závislosť koncentrácie Cu a Zn na viacnásobnom vylúhovaní $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	39
Obr.13. Porovnanie XRF spektier vylúhovaného a nevlúhovaného odpadu.....	42

SEZNAM TABULEK

Tab. I. Koncentrácia olova vo výluhoch a vo filtrátoch po oxidácii ozónom.....	32
Tab. II. Namerané hodnoty ozónu za jednotku času.....	35
Tab. III. Koncentrácia a množstvo vylúhovaných kovov v NH_3 / NH_4^+	38
Tab. IV. Koncentrácie Cu a Zn pri opakovanom použití roztoku NH_3 / NH_4^+	39
Tab. V. Koncentrácie vybraných kovov vo výluhoch odpadu pri rôznych postupoch vylúhovania.....	41
Tab. VI. Koncentrácie kovov v TCLP výluhu telies.....	44
Tab. VII. Koncentrácie kovov vo vodnom výluhu telies.....	45