

# Regenerace zinku z odpadu ze žárového zinkování

Bc. Alena Černotová

---

Diplomová práce  
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2015/2016

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alena Černotová**  
Osobní číslo: **T14456**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Regenerace zinku z odpadu ze žárového zinkování**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši o problematice nakládání s odpady ze zinkování.
2. Proveďte charakterizaci dodaného vzorku odpadu ze zinkování.
3. Navrhněte a experimentálně otestujte postup získání zinku či jeho sloučenin z dodaného vzorku odpadu.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- Jana PIROŠKOVÁ a kol., Štúdium optimálnych podmienok prevodu zinku do roztoku z nebezpečného odpadu salmiakového steru , WASTE FORUM 2014, 4, str. 148 166, [http://www.wasteforum.cz/cisla/WF\\_4\\_2014.pdf#page=4](http://www.wasteforum.cz/cisla/WF_4_2014.pdf#page=4)

- Elibieta Radzaminska-Lenarcik et al., Recovery of Zinc from Metallurgic Waste Sludges, POLISH JOURNAL OF ENVIRONMENTAL STUDIES, 2015(24), pp. 1277-1282

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**2. února 2016**

Termín odevzdání diplomové práce:

**16. května 2016**

Ve Zlíně dne 2. února 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: ČERNOTOVÁ ALENA.....

Obor: IOZP.....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 18.5.2016



---

<sup>41</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevyjádřeně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlázení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požítovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdaním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>42</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>43</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, o to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlízí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Ve své práci se zabývám regenerací zinku z odpadu ze žárového zinkování. Než byly navrženy metody regenerace zinku, byla provedena analýza odpadu. Pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) bylo zjištěno zastoupení lehkých a těžkých prvků v odpadu. Pomocí analytických metod byl stanoven obsah zinku, chloru, amonných iontů, síranů, rozpuštěných látek a dalších veličin. V přírodě se zinek nachází v rudách jako je např. sfalerit (ZnS), z kterého se běžně v průmyslu zinek vyrábí. Proto byl proveden pokus pro získání ZnS, z kterého by se pak pomocí používaných technologických postupů vyrobil čistý zinek. Touto metodou byl získán ZnS s účinností téměř 100 %. Další metodou byla elektrolýza roztoků o zvolených činidlech ( $H_2SO_4$ , NaOH,  $CH_3COOH$ ) o zvolených koncentracích a objemech. Během metod byly získány i vedlejší produkty např.  $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$  či vodný amoniak.

Klíčová slova: regenerace zinku, odpad ze zinkování (galvanizace), regenerace kovů, nebezpečný odpad

## **ABSTRACT**

In my work I deal with the recovery of zinc from the waste produced during hot-dip galvanizing. Before the methods of recovering zinc were proposed, an analysis of waste was performed. Using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), the representation of light and heavy components in the waste was found. With the help of analytical methods the content of zinc, chloride, ammonium ions, sulphate, dissolved solids and other parameters was measured. In nature zinc is found in ores such as zinc sulfide (ZnS), which is typically used industrially to produce zinc. Therefore an attempt was made to obtain ZnS that could be used to manufacture pure zinc with the help of standard technological processes. Through the use of this method ZnS was produced with almost 100% efficiency. Another method applied was the electrolysis of solutions of selected reagents ( $H_2SO_4$ , NaOH,  $CH_3COOH$ ), selected concentrations and volumes. With the help of these methods other by-products such as  $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$  or aqueous ammonia have been obtained.

Keywords: zinc recovery, zinc plating waste (galvanization), metal recovery, hazardous waste

Ráda bych poděkovala především panu doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení, jeho ochotu, trpělivost a cenné rady. Mé poděkování patří i paní Ing. Zuzaně Svobodové za její pomoc při experimentální práci a panu Ing. Štěpánu Vinterovi za poskytnutí vzorku a za konzultace. V neposlední řadě bych poděkovala všem, kteří mě v průběhu studia podporovali.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>1 ZINEK</b> .....	<b>12</b>
1.1 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI .....	12
1.2 VÝSKYT V PŘÍRODĚ .....	12
1.3 ZINEK A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ .....	13
1.4 ÚČINKY NA ZDRAVÍ.....	13
1.5 POUŽITÍ .....	14
<b>2 VÝROBA ZINKU</b> .....	<b>15</b>
2.1 ŽÁROVÁ VÝROBA ZINKU (PYROMETALURGICKY) .....	15
2.2 VÝROBA ZINKU MOKROU CESTOU (HYDROMETALURGICKY) .....	15
2.3 ZPRACOVÁNÍ ZINKOVÝCH ODPADŮ A ZŮSTATKŮ .....	17
2.4 RECYKLACE .....	18
<b>3 ŽÁROVÉ ZINKOVÁNÍ</b> .....	<b>19</b>
3.1 REAKCE MEZI ŽELEZEM A ZINKEM.....	19
3.2 POSTUP ZINKOVÁNÍ .....	20
3.2.1 Suchý způsob nebo-li suché zinkování .....	20
3.2.2 Mokrý způsob nebo-li mokré zinkování .....	21
3.3 ZINKOVÝ POVLAK .....	21
3.4 VÝHODY A NEVÝHODY .....	22
<b>4 NAKLÁDÁNÍ S ODPADY</b> .....	<b>23</b>
4.1 RECYKLACE .....	23
4.2 JINÉ NAKLÁDÁNÍ S ODPADY.....	25
<b>1 PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>27</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍSTROJE A POSTUPY STANOVENÍ</b> .....	<b>28</b>
5.1 ODPAD .....	28
5.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	28
5.3 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ .....	29
5.4 PYKNOMETRICKÉ STANOVENÍ .....	29
5.5 SYPNÁ HMOTNOST.....	30
5.6 CHELATOMETRICKÉ STANOVENÍ ZINKU .....	30
5.7 STANOVENÍ AMONIAKÁLNÍHO DUSÍKU DLE HANUŠE .....	31
5.8 ARGENTOMETRICKÉ STANOVENÍ CHLORIDŮ .....	32
5.9 GRAVIMETRICKÉ STANOVENÍ SÍRANŮ.....	32
5.10 STANOVENÍ KONCENTRACE AMONIAKU VE VODĚ .....	33
5.11 ROZPUŠTĚNÉ LÁTKY.....	33
5.12 STANOVENÍ ZINKU ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROSKOPÍ (AAS) .....	34
5.13 KVANTITATIVNÍ ANALÝZA POMOCÍ XRF.....	34
5.14 VÝLUHY .....	34
5.15 PŘÍPRAVA ROZTOKŮ ODPADU .....	34



5.16	METODY ZÍSKÁNÍ ZINKU Z ODPADU .....	35
5.16.1	Vysrážení $Zn^{2+}$ pomocí uhličitanu a hydroxidu .....	35
5.16.2	Získání pevného ZnS.....	35
5.16.3	Elektrolýza roztoku odpadu v kyselině sírové .....	35
5.16.4	Elektrolýza roztoku odpadu v kyselině octové .....	36
5.16.5	Rozpouštění odpadu v koncentrované $H_2SO_4$ a HCl.....	37
<b>6</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>38</b>
6.1	ANALÝZA ODPADU .....	38
6.2	REGENERACE ZINKU Z ODPADU .....	44
6.2.1	Vysrážení $Zn^{2+}$ pomocí uhličitanu a hydroxidu .....	45
6.2.2	Získání pevného ZnS.....	46
6.2.3	Odstranění chloridů .....	48
6.2.4	Elektrolýza roztoku $CH_3COOH$ .....	52
6.2.5	Jiné metody .....	52
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>54</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>56</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>59</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>60</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>62</b>

## ÚVOD

Žijeme v době, kdy dochází k vývoji technologií, které nám umožňují vyrobit výrobky jež si člověk před mnoha lety nedovedl představit. S vývojem nových technologií mohou vznikat odpady, které se ukládají na skládky, a když tento způsob nakládání s odpady není povolen, existují určité postupy, jak nebezpečný odpad upravit. Jednou z cest je upravit odpad např. stabilizací/solidifikací či spálením. Další metodou je získat z odpadu cennou složku a tím snížit jeho nebezpečnost.

V technologickém procesu žárového zinkování vznikají odpady s obsahem zinku či jiných prvků. Některé tyto odpady nesmí být ukládány ani na skládku nebezpečného odpadu. Jednou z možností, jak získat odpad bez nebezpečného zinku, je pokusit se získat zinek z odpadu v kovové formě či jako sloučeninu, která by se dala uplatnit zpátky v procesu žárového zinkování nebo pro výrobu čistého zinku. Recyklací zinku z odpadu se sníží náklady na vstupní materiál i na chemikálie, které se používají při procesu. Také by se zabránilo uvolňování zinku z odpadu na skládkách do životního prostředí, což je důležité hlavně pro vodní organismy, pro které je zinek toxický.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 ZINEK

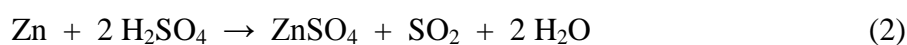
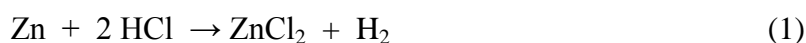
Zinek (Zn) je v pořadí třetím nejvýznamnějším neželezným kovem [1]. V zemské kůře tvoří 0,004 % a je 24. nejčastější prvek zemské kůry. Je středně tvrdý, křehký, modrobílý [2]. Jeho atomová hmotnost je 65,38 g/mol, teplota tavení 419,4 °C, teplota varu 906 °C a hustota 7,14 g/cm<sup>3</sup> [3].

### 1.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti

Mezi nejpříznivější vlastnosti zinku patří jeho velice dobrá odolnost proti korozi. Na vzduchu se zinek rychle pokryje tenkou vrstvou uhličitanu zinečnatého (ZnCO<sub>3</sub>), kdy se jedná o tzv. pasivaci (samovolná nebo řízená tvorba ochranné vrstvy na povrchu kovu, zabraňující korozi a narušení povrchu kovu). Uhličitan zinečnatý povrch zinku velmi dobře chrání před atmosférickými vlivy, další korozi vzdušným kyslíkem, vodou, slanou mořskou vodou, benzínem, alkoholem a oleji. Špatně však odolává destilované vodě, vodní páře, kyselinám.

Na vzduchu zinek hoří jasným, modrozeleným plamenem. Tohoto jevu se využívá především v zábavné nebo vojenské signalizační pyrotechnice. Při hoření zinku vzniká bílý prášek - oxid zinečnatý ZnO [4].

Zinek přímo reaguje s halogeny a se sírou. Je netečný k vodíku, uhlíku a dusíku. Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách, v koncentrovaných oxidujících kyselinách a ve vodných roztocích silných hydroxidů, rovnice (1,2,3) [5].



### 1.2 Výskyt v přírodě

V přírodě se zinek nalézá ryzí a v rudách např. smithsonit ZnCO<sub>3</sub>, sfalerit ZnS, zinkit ZnO. Nejvyšší obsah zinku 73,25 % Zn má zinkit [6]. Na území ČR je evidováno 8 ložisek pro rok 2013. Zásob zinku je celkem 472 kt pro ČR. Do ČR se dováží 30 435 t surového (neopracovaného) zinku za 42 766 Kč/t. Zinkového odpadu a šrotu se dováží 187 t, ale vyváží 3 375 t. [7].

### 1.3 Zinek a životní prostředí

Zdrojem kontaminace životního prostředí je především atmosférická depozice. Rizikové prvky v atmosféře jsou původu přirozeného (sopečná činnost, větrné eroze, lesní požáry atd.). Antropogenní zdroje zahrnují atmosférický zinek uvolněný při spalování fosilních paliv, při těžbě a zpracování zinkových rud. Ve vzduchu se zinek váže na půdní a prachové částice. Atmosférickou depozicí se tyto částice dostávají do vody či půdy. V půdě se většina zinku vyskytuje ve formě vázané na půdní částice a nerozpouští se ve vodě, proto jsou koncentrace zinku ve vodách většinou nízké. Větší množství zinku se dostává do podzemních vod při oxidačním rozkladu sulfidických rud. Zinek je značně toxický pro ryby a jiné vodní organismy. Zvláště citlivé jsou lososové ryby.

Zdrojem zinku v půdách jsou také hnojiva obsahující zinek jako znečišťující příměs nebo uložené čistírenské kaly. Z průmyslových odpadních vod obsahující zinek např. vody ze zpracování neželezných rud, z mořření mosazi a z povrchové úpravy kovů, kde je zinek zpravidla vázán v různých komplexech. Zdrojem mohou být i nádoby ze zinku nebo z pozinkovaných kovů (vědra, plechy), se kterými voda přichází do styku [8,2].

Zinek se do ovzduší a průsakových vod dostává při aplikaci gumové drtě. Jak ukázala studie britských autorů [10], kteří zjistili, že při luhování 1g pryže z pneumatik do 1 l říční či mořské vody docházelo k uvolňování zinku v koncentraci asi 0,04 mg/l během 5 dní.

Gumová drť se vyrábí z pneumatik a používá se v různých aplikacích včetně výplní pro trávníky, hnojení, modifikace asfaltů. Zinek je přidán do pneumatik během procesu vulkanizace, jako aktivátor, a představuje přibližně 1 – 2 hmotnostních % pneumatiky. Při zvýšených koncentracích zinku bylo prokázáno, že způsobují řadu reprodukčních, vývojových a toxických reakcí u vodních organismů. V automobilech se nachází i jiné součástky, které obsahují zinek, z nichž se může do životního prostředí také uvolňovat [9]. Předpokládá se, že emise z používání pneumatik jsou zodpovědné přibližně za 2,4 % - 26 % z celkového zinku v atmosféře [10].

### 1.4 Účinky na zdraví

Zinek se nachází ve všech rostlinných i živočišných buňkách. Je esenciální složkou více než 200 enzymů. Podporuje rovněž imunitní systém. Zinek je obsažen v mnoha potravinách např. červené maso, ořechy, mléčné výrobky [11]. Byly nahlášeny případy akutní

otravy zinkem. K akutní otravě dochází při požití 4 - 8 g zinku. Mezi projevy patří nevolnost, zvracení, průjem, horečka a letargie. Při dlouhodobém vystavení příjmu zinku bylo prokázáno, že za následek je interference s metabolismem dalších stopových prvků [12].

Nadýchání se čerstvě vytvořeného oxidu zinečnatého může způsobit tzv. zinkovou horečku. Symptomy připomínají chřipku - horečka, zimnice, bolest hlavy, v horších případech i nevolnost a zvracení. Zinek se však neukládá v těle, ale vylučuje se močí a stolicí. Symptomy zinkové horečky běžně zmizí během několika hodin. Trvalé následky nejsou známy [11].

## 1.5 Použití

Hlavní užití zinku je pro pozinkování (47 %), výrobu slitin (především mosazi 19 %), výrobu odlitků (14 %), výrobu válcového materiálu pro stavebnictví a výrobu baterií (7 %). Co do tonáže představuje zinek třetí nejužívanější neželezný kov po hliníku a mědi [14].

Zinek je taky součástí nejrůznějších barev, pigmentů, ochranných nátěrů. Uplatňuje se ve výrobě fungicidů, v kosmetickém průmyslu (deodoranty atd.). I ve farmacii jako důležitý doplněk stravy [2].

## 2 VÝROBA ZINKU

Postupy při recyklaci zinku vychází z postupů, které se běžně používají při výrobě zinku z přírodních rud.

Žárový způsob výroby zinku destilací v retortách (uzavřená žáruvzdorná roura, v níž se ohřívá materiál bez přístupu vzduchu) byl v podstatě jediným způsobem výroby až do první světové války. V té době se začala používat výroba mokrým způsobem, při níž se získává elektrolytický zinek [3,4].

### 2.1 Žárová výroba zinku (pyrometalurgicky)

Všechny způsoby pyrometalurgické výroby zinku jsou založeny na redukci ZnO uhlíkem. Redukce probíhá při teplotách nad 1 000 °C. Jelikož má zinek teplotu varu 906 °C, získávají se redukcí páry, které se v kondenzátorech mění na tekutý zinek. Celý proces, redukce i kondenzace, probíhá v značně redukčním prostředí.

Žárově vyrobený zinek obsahuje až 2 % Pb, 0,2 % Fe a 0,2 % Cd. Zinek této čistoty je pro řadu účelů nepoužitelný, a proto se musí rafinovat vycezováním nebo destilací. Rafinace vycezováním je založena na omezené rozpustnosti olova a železa v zinku při poklesu teploty a na rozdílných měrných hmotnostech. V plamenné peci při teplotě 420 - 430 °C zůstává v zinku asi 1 % olova. Zbývající olovo klesá dolů a vytváří v lázni spodní vrstvu s obsahem 90 - 95 % Pb. Teplota železa v zinku při této teplotě je rovněž malá. Železo se vylučuje jako krystaly sloučeniny  $Fe_zZn_y$ , které jsou těžší jak zinek a klesají dolů. Nevýhodou této rafinace je v tom, že příměsi se odstraní jen částečně a v zinku zůstává kadmium.

Rafinace destilací využívá rozdílných teplot varu jednotlivých kovů a různých tlaků par při teplotách destilace. Teplota varu některých kovů např. zinek 906 °C, železo 3 255 °C. Rafinuje se v tzv. rektifikační koloně, kde v jednom zařízení probíhá střídavě odpařování a kondenzace. Destilace je založena na tom, že páry vznikající vypařováním roztoků kovů jsou vždy bohatší na snáze těkající složku. Rektifikační kolona je sloupec na sebe naskládaných karborundových talířů [3,4].

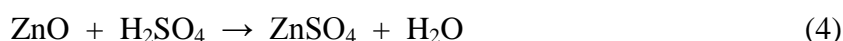
### 2.2 Výroba zinku mokrou cestou (hydrometalurgicky)

Předností mokrého způsobu je výroba velmi čistého zinku, který se dále nemusí rafinovat, menší potřeba pracovních sil, lepší pracovní prostředí a lepší možnost získat

kadmium a stopové prvky. Podstatou mokré cesty je loužení praženého koncentráту kyselinou sírovou. Zinek se převádí do roztoku, a tím se odděluje od hlušiny. Ze získaného roztoku síranu zinečnatého se elektronicky vysráží zinek s použitím nerozpustných olovňných anod a hliníkových katod.

Pro výrobu praženice se dnes používají převážně fluidizační pece. Výroba praženice musí probíhat tak, aby se co nejvíce zinku převedlo na sloučeninu rozpustnou ve zředěné kyselině sírové, což je ZnO. Přechod zinku do roztoku zmenšují nevypražený ZnS a zinek vázaný ve feritu zinku ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Obě tyto sloučeniny reagují se zředěnou kyselinou sírovou pomalu a zinek v nich vázaný v podstatě zůstává v louženci. Síran zinečnatý se dobře rozpouští ve vodě, takže k jeho loužení není třeba kyseliny sírové. Dále je nutné, aby praženec byl jemnozrný.

Při loužení praženice kyselinou sírovou přechází oxid zinečnatý do roztoku dle rovnice (4):



Praženec obsahuje také oxidy a sírany jiných kovů, které jsou ve zředěné kyselině rozpustné a které přecházejí podle své rozpustnosti do roztoku současně se zinkem např. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CuO atd. Všechny tyto kovy mají na průběh elektrolýzy nepříznivý vliv. Je tedy nutnost je z roztoku odstranit.

Loužení probíhá ve dvou stupních. V prvním loužícím stupni tzv. neutrální loužení působí na praženec roztok, který obsahuje 1-5 g volné kyseliny sírové na 1 litr roztoku. Při tomto loužení přejde do výluhu poměrně málo zinku, avšak roztok se neutralizuje. V louženci zůstává ještě většina zinku, a proto se louží ještě ve druhém stupni tzv. kyselém loužení. Při kyselém loužení působí na praženec roztok s koncentrací kyseliny sírové 100 - 120 g/l. Po kyselém loužení zůstává v louženci jen asi pětina zinku, avšak do roztoku přechází i část doprovodných kovů. Loužení probíhá v dřevěných kádích vyložených olovem nebo v betonových kádích vyložených kyselinovzdorným zdivem. Aby se louženec a lužidlo stýkalo co nejvíce, obsah kádě se promíchává.

Hospodárná výroba elektrolytického zinku vyžaduje velmi čisté roztoky. I malým množstvím příměsí jiných kovů v elektrolytu se zhoršuje proudová účinnost, popřípadě vznikají znečištěné, nerovné a málo hutné katody, při jejichž přetavování vznikají ztráty. Hlavní příměsí, které zůstávají v neutrálním roztoku jsou měď a kadmium, dále zbytkový obsah železa, arzén, antimon někdy i kobalt a chlor.



Na jakost katodového zinku i na životnost olověných anod působí nepříznivě chlor. Ten se dostává do roztoku většinou s vodou. Jinak mohou být jeho zdrojem chloridy kovů v koncentrátu nebo některé vratné materiály. Odstraňuje se srážením síranem stříbrným za vzniku nerozpustného chloridu stříbrného, rovnice (5).

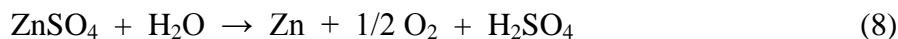


Stříbro se ze sraženiny regeneruje a znovu se používá. Větší obsah chloru se nejdříve odstraňuje cementační mědí, při čemž se vytváří málo rozpustný  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Měď může zmenšit obsah chloru asi na 150 mg/l.

Z roztoku síranu zinečnatého se zinek sráží stejnosměrným proudem za použití nerozpustné olověné anody a hliníkové katody, která se pokrývá v průběhu elektrolyzy zinkem a tvoří tak vlastně zinkovou katodu. Jednotlivé složky elektrolytu jsou disociovány a tvoří v roztoku anionty a kationty, rovnice (6,7).



Elektrolytické srážení zinku, při němž se vylučuje na katodě zinek, na anodě kyslík a v roztoku se hromadí kyselina sírová, rovnice (8).



Množství vyloučeného zinku je úměrné množství prošlého proudu a je dáno Faradayovým zákonem, rovnice (9).

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (9)$$

kde: Q – elektrický náboj [C], A - elektrochemický ekvivalent 1,22 kg/C; I - proud [A]; t - čas [h] [3,4].

### 2.3 Zpracování zinkových odpadů a zůstatků

Zinek se používá ve strojírenském, hutním a chemickém průmyslu. Při jeho zpracování vzniká kusový odpad zinku a jeho slitiny, stěry, popely a různé chemické sloučeniny. Odpady zinku se posuzují podle ČSN 421331.

Kusový odpad se zpracovává přetavováním v ocelových kotlích nebo plamenných pecích. Olovo a železo se od zinku odděluje na základě omezené rozpustnosti a rozdílných měrných hmotností. Zinek vyrobený přetavováním odpadů je znám pod názvem "remelt".

Tvrďého zinku, získaného z přetavování odpadů, lze použít k výrobě méně jakostní běloby zinkové nebo do vsázky destilačních pecí.

Při tavení zinku, zinkových slitin a při pozinkování vznikají stěry a popely. Ty obsahují 30 - 60 % zinku, 2- 20 % chloru, tavící soli v podobě  $ZnCl_2$  a chloridu amonného. Zůstatky s malým obsahem chloru (do 2 %) se přidávají do vsázky destilačních pecí. Stěry s větším obsahem chloru nejsou vhodné k přímému zpracování na zinek ani žárově, ani mokrou cestou, neboť při úpravě těchto stěrů je nutno odstraňovat salmiak a chlorid zinečnatý. Stěry se louží horkou vodou za současného vhánění vodní páry, která zároveň směs míchá. Loužením přejdou do roztoku  $NH_4Cl$  a  $ZnCl_2$ . Dalším způsobem odstraňování chloru ze stěru je loužení za přídavku vápna. Chlor se vylouží jako chlorid vápenatý a louženec se po vysušení a rozemletí přidává do vsázky destilačních pecí [3].

## 2.4 Recyklace

Při žárovém zinkování vznikají odpady (sekundární suroviny) jakou jsou např. tvrdý zinek, zinkový popel a prach z filtrů, ze kterých se recyklací získá prakticky veškerý zinek. Z recyklovaného zinku je dnes pokryto 35 % jeho roční spotřeby. Doba oběhu zinku je 30 - 40 let, což znamená, že přibližně 80 % z dostupného zinku se získá zpět. Zinek je možné stále recyklovat, aniž by se znehodnotil. Protikorozní ochrana oceli, která má životnost řadu desetiletí, se šetří železná ruda, energie, doprava a také se snižují emise, především oxidu uhličitého.

V současnosti se 36 % recyklovaného zinku využívá na novou výrobu. Spotřeba energie na výrobu jedné tuny zinku z rudy činí 13 GJ. Při výrobě sekundárního zinku je tato hodnota 0,65 GJ [13].

### 3 ŽÁROVÉ ZINKOVÁNÍ

Korozní agresivita atmosféry v průmyslově vyspělých zemích od konce 19. století rostla se znečištěním ovzduší. Maxima dosahovala v padesátých a šedesátých letech 20. století. V letech 1985 - 1995 se koncentrace a charakter znečištění ovzduší v Evropě změnilo v důsledku environmentální politiky a ekonomických změn v různých zemích. Především se snížila koncentrace  $\text{SO}_2$ . Současně s tímto snížením se během 1987 - 2001 snížily korozní úbytky zinku o 61% z průměrných hodnot  $13 \text{ g/m}^2$  na  $5 \text{ g/m}^2$ . Toto snížení korozních úbytků bylo způsobeno snížením koncentrace  $\text{SO}_2$  v ovzduší společně se snížením kyselosti atmosférických srážek.

Ocel je v současné době bezkonkurenčně nejpoužívanější kov. Její jedinou velkou nevýhodou je příliš vysoká korozní rychlost v mnoha běžných prostředích. Ocel je možné chránit proti korozi různými způsoby. Jedním ze způsobů je ochranný povlak z anorganického nebo organického materiálu, aby se zabránilo přístupu vlhkosti a kyslíku k povrchu oceli. Anorganickými materiály mohou být kovy, slitiny nebo smalty. Organickými povlaky např. nátěrové hmoty, plasty.

Kovový povlak na oceli je technicky možné vytvořit z většiny kovů a slitin, a tím zajistit korozní odolnost, odolnost vůči abrazi nebo vytvořit požadovaný dekorativní efekt. Cílem je použití kovu, který se snadno nanáší, poskytuje dobrou korozní odolnost a je akceptovatelný z hlediska životního prostředí. Z výše uvedených kritérií připadají prakticky v úvahu pouze zinek a hliník. Hliník se velmi obtížně nanáší, protože se snadno oxiduje kyslíkem. Proto se hliník využívá hlavně v kombinaci se zinkem při pokovení plechů (55 % Al, 43,5 % Zn, 1,5 % Si) nebo drátů (5 % Al, 95 % Zn) [13, 4].

#### 3.1 Reakce mezi železem a zinkem

Když se ocel dostane do kontaktu s roztaveným zinkem, dojde k reakci mezi oběma kovy a na povrchu oceli se vytvoří slitina železo - zinek. Tato slitina je tvořena povlakem složeným z několika vrstev slitinových Fe - Zn fází. Obsah Fe v jednotlivých fázích klesá se vzdáleností od podkladové oceli. Po vytažení ze zinkové lázně ztuhne vrstva čistého zinku na vnější vrstvě slitinové fáze [13, 4].

## 3.2 Postup zinkování

Pokud je povrch oceli znečištěn barvou nebo struskou po svařování, musí se tyto nečistoty nejprve mechanicky odstranit tryskáním nebo broušením. Pokud se jedná o odlitou část z pískové formy, je nutné ji zbavit částic písku. Písek není možné odmořit v kyselině chlorovodíkové, sírové nebo chloridu železnatém.

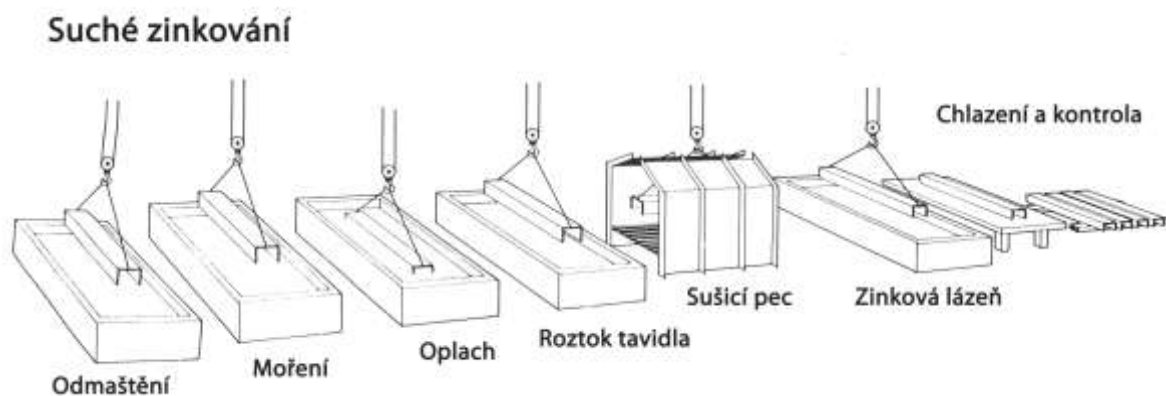
Dalším důležitým znečištěním, které je zapotřebí odstranit před samotným nanášením zinkového povlaku jsou tuk, olej a dehet. Zamaštěný povrch se nejčastěji odstraňuje alkalickým nebo kyselým odmašťováním. V současné době se používají ekologičtější lázně s tenzidy a bakteriemi, které se postarají o likvidaci tuků a olejů. Po alkalickém odmaštění následuje oplach. U kyselého odmašťovacího přípravku je možno oplach vynechat.

Moření probíhá v HCl (10- 12 %) či v kyselině sírové (max. 20 %). Pro zvýšení účinnosti moření mořící lázeň obsahuje železnaté soli.

Důležitým aspektem při technologii žárového zinkování je předcházení tvorby oxidů a zároveň rozpouštění již vzniklých během moření součástí určené k zinkování. Tato část technologického postupu se řeší nanášením tavidla na připravené zboží. Díky tomu se při ponoření do tavicí lázně dostává ocel do přímého kontaktu se zinkem. Podle této části technologie dělíme linky na úpravu povrchu ponorem do roztaveného zinku na dva postupy. Je to suchý a mokrý postup. Obě uvedené metody poskytují z hlediska kvality a úrovně protikorozi ochrany zcela rovnocenné povlaky [13, 4].

### 3.2.1 Suchý způsob nebo-li suché zinkování

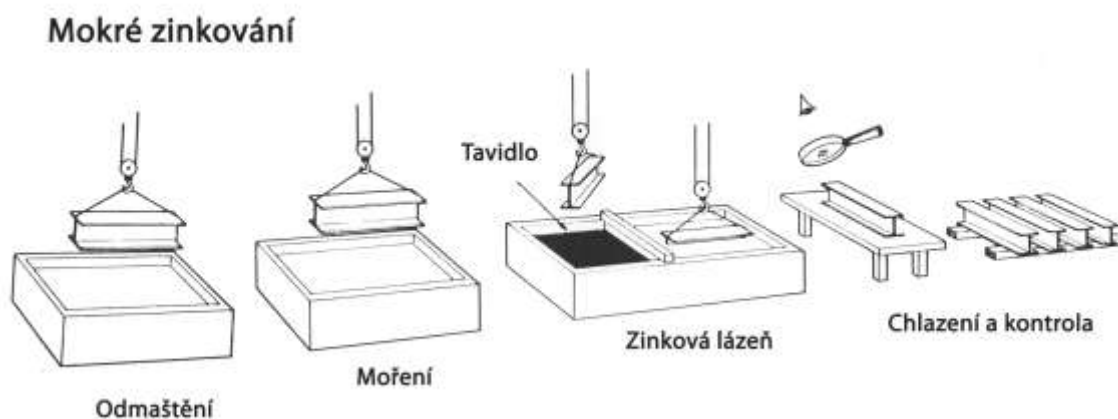
Po odmaštění, moření a oplachu se zboží ponoří do tavidlové lázně, což je vodný roztok chloridu zinečnatého  $ZnCl_2$  a chloridu amonného  $NH_4Cl$  (salmiak), a usuší se. Regenerací tavidla se udržuje nízký obsah železa, což umožňuje minimalizovat tvorbu tvrdého zinku v zinkové lázni. Ponořením do tavidla se na povrchu zboží vytvoří tenká vrstva tavidla, která brání oxidaci. Vrstva tavidla také čistí hladinu roztaveného zinku od oxidů při ponořování zboží. Před ponořením a vymořením zboží se z hladiny roztaveného zinku stírá popel ze spáleného tavidla a oxidy zinku. Po vytažení ze zinku se zinkované zboží ochladí ve vodě nebo na vzduchu. Zboží je připraveno ke kontrole, eventuálně k následným úpravám, zabalení a expedici. Suchý způsob je běžnější, protože se dá snáze mechanizovat [13, 4].



**Obr. 1.** Technologie žárového zinkování suchým způsobem.

### 3.2.2 Mokvý způsob nebo-li mokré zinkování

Při mokřém způsobu je hladina zinkovací lázně rozdělena na dvě části pomocí přepážky. V jedné části se na hladině zinkové lázně nachází vrstva tavidla - chloridu amonného  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Ihned po odmaštění a odmoření se zboží zanořuje přes vrstvu tavidla do zinkové lázně. Poté se zboží protáhne zinkovou lázní do jiné části, kde je čistá a volná hladina. Z jejího povrchu se stírá popel ze spáleného tavidla a oxidy zinku. Po vytažení ze zinku se zboží ochladí na vzduchu nebo ve vodě a připraví ke kontrole, k následným úpravám, zabalení a expedici [13, 4].



**Obr. 2.** Technologie žárového zinkování mokřím způsobem.

### 3.3 Zinkový povlak

Jakmile žárově zinkovaný výrobek opustí zinkovací lázeň, hned reaguje se vzdušným kyslíkem a na jeho povrchu se tvoří oxid zinečnatý. Působením atmosférické vlhkosti

a oxidu uhličitého ze vzduchu se tvoří zásadité uhličitany zinku, které jsou konzistentní a mají vynikající přilnavost. Protože uhličitany jsou navíc velmi málo rozpustné ve vodě, tvoří dobrou ochranu pro zinkovaný povrch. Ovzduší obsahuje ale i oxid siřičitý, který přetváří zásaditý uhličitán zinečnatý na snáze rozpustný siřičitan zinečnatý nebo na síran zinečnatý [13, 4].

### 3.4 Výhody a nevýhody

Mezi výhody patří např.:

- a) nízké vstupní náklady,
- b) dlouhá životnost, a tím i nízké náklady na opravy - konstrukci není třeba v průběhu její životnosti často udržovat,
- c) povrchová úprava se provádí v pevných zařízeních definovanou technologií, což dává velkou jistotu, že nedojde ke vzniku chyb,
- d) rovnoměrný a kvalitní povlak na celém povrchu zboží i na vnitřních a obtížně přístupných plochách
- e) dobrá odolnost zinkového povlaku proti mechanickým vlivům při dopravě, zatížení a montáži,
- f) jednoduchá a rychlá kontrola.

Mezi nevýhody můžeme zařadit např.:

- a) nelze provádět na místě, vyžaduje pevné zařízení,
- b) barvu zinkového povlaku je možné změnit pouze nátěrem,
- c) rozměry konstrukce jsou omezeny velikostí zinkovací lázně, hlavně u konstrukcí, které nejsou řešené svařením nebo šroubovým spojem
- d) určité riziko u povrchů tvářených za studena např. tenkých plechů, které se deformují vlivem tepla v zinkovací lázni
- e) při svařování pozinkované oceli vzniká nebezpečí zinkové horečky (pokud dojde k vdechnutí při svařování) [13, 4].

## 4 NAKLÁDÁNÍ S ODPADY

Může vzniknout situace, kdy odpad nesmí být uložen ani na skládku nebezpečných odpadů. Jedna z metod, jak s takovými odpady nakládat, je zpětné získání látky, která dělá odpad nebezpečným pro životní prostředí. Výhodou recyklace je možnost využití recyklované složky zpátky ve výrobě. Ostatními metodami jako je stabilizace/solidifikace lze nebezpečné látky imobilizovat v matrici vhodného pojiva. Během této metody vzniká solidifikát s menším obsahem nebezpečných látek.

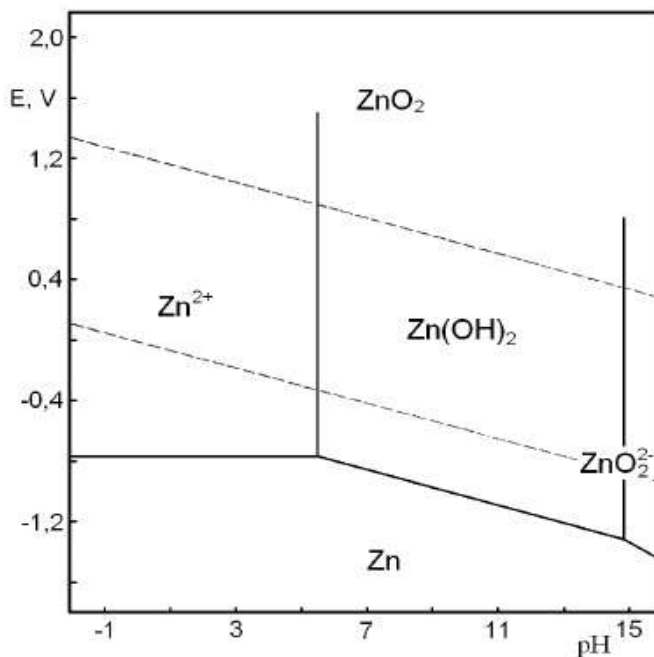
### 4.1 Recyklace

Studie autorů Pirošková a kolektiv [15] o optimálních podmínkách převodu zinku do roztoku je zaměřená na hydrometalurgické zpracování salmiakového stěru, který vzniká v procesu mokrého zinkování. Odpad ve zmíněné studii vyluhovali v HCl a sledovali množství rozpuštěného zinku. Při použití HCl o koncentraci 0,25 mol/l a poměru kapalné a tuhé fáze K:P = 80:1 dosáhli po 5 min luhování výtěžnosti Zn 92 %. Teplota neměla výrazný vliv na převod zinku. V této práci se dále autoři nezabývali získáním zinku z roztoku, pravděpodobně předpokládají použití elektrolýzy.

Autoři Dvořák a Jandová [16] se zabývali studií zpracování zinkového popela ze žárového zinkování. Popel se loužil v roztocích 10% HCl při poměru kapalné a pevné fáze K:P = 10:1. Nečistoty, které se během loužení rozpustí spolu se zinkem, byly odstraněny při rafinačních krocích. Z vyčištěných roztoků se přidávkem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vysrážel uhličitan zinečnatý, který může být po rozpuštění v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  využit pro elektrolytické získávání zinku. Účinnost extrakce zinku byla uvedena 98 %. Autoři ve své další práci [18] získaný uhličitan zinečnatý rozpustili ve zředěné  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . U takto vzniklého roztoku  $\text{ZnSO}_4$  byla provedena elektrolýza za podmínek: katoda hliníková, anoda stříbrná s 1 % obsahem olova, elektrodová teplota 40 °C, trvání 4 hod, proudová hustota (200, 300 a 400) A/m<sup>2</sup>. Tato metoda měla pro získání zinku účinnost 99,3 %.

Formánek a kolektiv se ve své práci [17] zabývali zpracováním odpadních Zn/MnO<sub>2</sub> baterií. Pro Zn/MnO<sub>2</sub> baterie byla vyvinuta řada recyklačních technologií, které vycházejí z pyrometalurgických a hydrometalurgických postupů výroby jejich základních složek. Autoři porovnávají hydrometalurgické a pyrometalurgické postupy při zpracování odpadních baterií z hlediska účinnosti a ekonomiky. Přednostmi hydrometalurgických postupů zpracování Zn/MnO<sub>2</sub> baterií ve srovnání s pyrometalurgickými postupy jsou nižší

finanční a energetické náklady, menší množství produkovaných odpadů, možnost dokonalejší separace jednotlivých složek baterií včetně zpětného získávání Zn a Mn v kovové formě. Cílem hydrometalurgického zpracování odpadu je převedení veškerého Zn do vyluču. Podmínky loužení zinku je možno odhadnout z E-pH diagramů obr. 3. [17].



**Obr. 3.** E-pH diagram pro systém Zn-H<sub>2</sub>O.

Nejrozšířenějším postupem výroby kovového Zn je elektrolytické vylučování ze síranových roztoků. Pro dobrou účinnost elektrolyzy je zejména nezbytné snížení koncentrace příměsí jako je Cu, Ni a Cd, které mají vyšší elektrodový potenciál, než Zn. Příměsí v elektrolytu způsobují pokles proudové účinnosti elektrolyzy a vznik nekvalitního Zn. Přítomnost chloridů má za následek zvýšenou korozi Pb anod. Limitní koncentrace nečistot, které se vyskytují ve vylučích jsou uvedeny v tabulce 1. [17].

**Tab. 1.** Limitní koncentrace nečistot v ZnSO<sub>4</sub> elektrolytu.

Nečistota	Rozsah koncentrací [mg/l]	Nečistota	Rozsah koncentrací [mg/l]
Fe	0,2-25	Cd	0,01-5
Cl <sup>-</sup>	20-100	Ni	<0,01-0,5
Mn	3-3,5 [g/l]	Cu	0,05-0,2



Zinek a další kovy lze zpětně získat z roztoků ve formě málo rozpustných sraženin přidáváním vhodných činidel při odpovídajících hodnotách pH. Typickým příkladem je srážení kovů ve formě sulfidů, uhličitánů nebo hydroxidů. Uhličitán zinečnatý se při laboratorní teplotě začne srážet při hodnotě pH 5. [17].

V roce 1954 byl publikován patent na výrobu zinkového prachu a plynného chloru z elektrolýzy roztoku chloridu zinečnatého [19]. Teoreticky elektrolýza roztoku chloridu zinečnatého má mnoho výhod, pro výrobu kovového zinku, oproti elektrolýze roztoků síranu zinečnatého. Získání plynného chloru je jedna z výhod. Během zinkování vznikají odpady např. stěry, které obsahují velké množství zinku. Odpady jsou kontaminovány chloridy, které komplikují elektrolytické získávání zinku při použití kyseliny sírové jako elektrolyt. Zinek se vyskytuje ve stěrech jako kovový zinek, oxid zinečnatý a chlorid zinečnatý. Obsah chloridu se pohybuje cca 2 – 35 %. Postup je vhodný pro koncentrace  $ZnCl_2$  v roztoku v rozmezí 15 - 80 g/l. Hodnotu pH roztoku při elektrolýze je výhodné mít v rozmezí hodnot pH 4,4 - 5,8, pro větší efektivnost v úzkých mezích pH 4,8 - 5,3.

Indičtí autoři Subbaiah T. a kolektiv [20] získali zinek z popela ve formě ZnO. V 33-40 % kyselině sírové rozpouštěli zinkový popel s obsahem zinku 81,32 %. Po filtraci byly ve filtrátu odstraněny příměsi a poté byl zinek vysrážen různými činidly (uhličitán amonný, uhličitán sodný). Vzniklá sraženina se odfiltrovala, důkladně promyla destilovanou vodou a byla vysušena při 100 °C po dobu 24 hodin. Poté byla provedena kalcinace za vzniku ZnO. Při loužení popela ve 40 % kys. sírové docházelo k 99,9 % rozpuštění zinku.

## 4.2 Jiné nakládání s odpady

V práci Bednařík V. a kolektiv [21] se zabývali stabilizací/solidifikací galvanických kalů pomocí asfaltové emulze. Testy byly prováděny na čtyřech vzorcích galvanických kalů ze čtyř různých zinkoven. Každý vzorek obsahoval jiné procentuální zastoupení kovů. První krok stabilizace zahrnoval míšení galvanického kalu s asfaltovou emulzí po dobu 15 min. Ze vzniklé směsi byly vytlačeny válce, které byly nechány 48 hodin volně na vzduchu a poté byla na válec nanesena rychle tuhnoucí asfaltová emulze. V práci bylo zjištěno, že sekundární bariéra vytvořená z asfaltového nátěru brání vyluhování jakýchkoliv znečišťujících látek. Neošetřené galvanické vzorky představují nebezpečný odpad, ale testy vyluhovatelnosti ošetřených vzorků ukázaly, že koncentrace znečišťujících látek po vyluhování je blízká standardům pro pitnou vodu.

Autoři Kafka a Punčochářová [22] se také zabývali solidifikací/stabilizací nebezpečných složek. Jeden ze vzorků byl galvanický kal s vysokým obsahem zinku a niklu. Jako stabilizační pojivo byl použit vápenný hydrát smíchaný s vodou v takovém poměru, aby získaná hmota během relativně krátké doby ztuhla. Dalším záměrem práce bylo prověřit možnost náhrady vápna jako stabilizačního činidla popílkem. Pro hodnocení účinnosti solidifikace byly provedeny neutrální a kyselé výluhy ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) připravených solidifikátů. K významnému nárůstu kontaminantů došlo zejména při použití roztoku kyseliny octové jako loužícího média. Při částečné náhradě vápna popílkem byl získán solidifikát s vyhovující mechanickou pevností, ale obsah sledovaných těžkých kovů v neutrálním výluhu solidifikátu se zvýšil. Při úplné náhradě vápna popílkem však koncentrace kovů ve výluhu opět poklesla.

Brown a kolektiv [23] se zabývali fytořemediací zinku a kadmia z kontaminovaných půd. K maximalizaci fytořemediace použili dvě rostliny (Penízek modravý, Silenka nadmutá), které se porovnávaly s odrůdou rajčat (*Lycopersicon esculentum L.*). Ve studii byly porovnávány množství vychytených kovů z půdy ve vztahu k pH půdy. Vzorky půd obsahovaly (48 000, 41 000 a 2 100)mg Zn na kilo půdy. Dílčí vzorky každé půdy měly upravenou hodnotu pH v rozmezí od 5,06-7,04. Penízek modravý ukázal mnohem větší toleranci vůči kovům než ostatní rostliny. Při všech experimentech obsahoval penízek modravý větší koncentrace zinku než ostatní rostliny.

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍSTROJE A POSTUPY STANOVENÍ

### 5.1 Odpad

Ve své experimentální práci se zabývám odpadem, který pochází z firmy zabývající se žárovým zinkováním a sídlí mimo Českou republiku. Je to odpad z filtrů, které zachytávají prach při žárovém zinkování. Odpad je šedé barvy, jemnozrnný s občasným výskytem větších zrn, prašný

### 5.2 Použité chemikálie

- oxid vápenatý (CaO, Lachema n. p., p. a.)
- hydroxid sodný (NaOH, Ing. Petr Lukeš, p.a.)
- kyselina sírová (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96%, Lachema n. p., p. a.)
- kyselina octová (CH<sub>3</sub>COOH koncentrovaná, Ing. Petr Lukeš)
- sodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové (Cheleaton 3, Lachema n. p., p)
- Schvarzenbachuv pufr (NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl)
- indikátor eriochromová čerň T
- fenolftalein (FF)
- methyloranž (MO)
- indikátor chroman draselný (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)
- dusičnan olovnatý (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Lachema n. p., p. a.)
- dusičnan stříbrný (AgNO<sub>3</sub>, Lachema n. p., p. a.)
- kyselina chlorovodíková (HCl 34-36 %, Lachema n. p., p. a.)
- chlorid barnatý (BaCl<sub>2</sub> 10% hmot., Lachema n. p., p. a.)
- uhličitan sodný (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Lachema n. p., p. a.)
- hydrogenuhličitan sodný (NaHCO<sub>3</sub>, Lachema n. p., p. a.)
- sulfid amonný ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, Lachema n. p., p. a.)
- sulfid sodný (Na<sub>2</sub>S, Lachema n. p., p. a.)
- síran zinečnatý heptahydrát (ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O, Lachema n. p., p.a.)
- destilovaná voda
- petrolej technický

### 5.3 Přístrojové vybavení

Rentgenový fluorescenční spektrometr (XRF) ElvaX, Elvatech Ltd., Kyjev, Ukrajina

Plamenový AAS GBS 933-AA GBC, Scientific equipment PTYL LTD, Braeside, Austrálie

Předvážky KERN 440-47, Kern & Sohn GmbH, Balingen, Německo

Analytické váhy PRECISA 120A, typ 290-9212/F, Zurich, Švýcarsko

Elektromagnetické míchadlo MM2, Laboratorní přístroje Praha, Česká republika

pH metr Inolab pH 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, Německo

Zdroj stejnosměrného napětí HY 1803D, MASTECH (AXIO)

Laboratorní sušárna MEMMERT GmbH+CO.KG, model 100, Schwabach, Německo

Laboratorní muflová pec M505-1.1., Martínek laboratorní pece, Kladno, Česká republika

Topné hnízdo LTHS 250, Brněnská Drutěva, Brno, Česká republika

Teflonové filtrační zařízení - UTB FT Zlín, Česká republika

Dále byly v rámci experimentální práce používány i běžné laboratorní pomůcky např. pipety, navažovací lodičky, exsikátor a další běžné laboratorní sklo.

### 5.4 Pyknometrické stanovení

Nejdříve byla stanovena hustota petroleje. Zvážil se prázdný suchý pyknometr, pyknometr naplněný destilovanou vodou vytemperovanou na 30 °C a tak i pyknometr s petrolejem. Hustota petroleje se vypočítala dle vzorce (10) [24].

$$\rho_{\text{petrolej}} = \frac{m_3 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot \rho_{\text{vody}} \quad (10)$$

kde:

$m_0$  - hmotnost pyknometru [g]

$m_1$  - hmotnost pyknometru s vodou [g]

$m_3$  - hmotnost pyknometru s petrolejem [g]

$\rho_{\text{voda}}$  - hustota vody při 30 °C [0,99561 g/cm<sup>3</sup>]

Po stanovení hustoty petroleje byla stanovena hustota odpadu. Postup byl stejný jako u stanovení hustoty petroleje. Pro odstranění vzduchových bublinek při zalití odpadu petrolejem byl použit ultrazvuk. Hustota odpadu se vypočítala dle vzorce (11).

$$\rho_{odpadu} = \frac{(m_2 + m_0) \cdot \rho_{petrolej}}{(m_3 - m_0) - (m_4 - m_2)} \quad (11)$$

kde:

$m_0$	- hmotnost pyknometru	[g]
$m_2$	- hmotnost pyknometru naplněný odpadem	[g]
$m_3$	- hmotnost pyknometru naplněný petrolejem	[g]
$m_4$	- hmotnost pyknometru naplněný odpadem a petrolejem	[g]
$\rho_{petrolej}$	- průměrná hustota petroleje zjištěná pyknometricky	[0,7964 g/cm <sup>3</sup> ]

## 5.5 Sypná hmotnost

Zkouška byla provedena zvážením prázdného 100 ml odměrného válce. Do zváženého odměrného válce se nasypalo 50 ml odpadu. Vrstva odpadu se zarovnávala poklepáním válce o stůl a případně dosypala. Dle vzorce (12) se vypočítala sypná hmotnost [25].

$$\rho_{syp.} = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000 \quad (12)$$

kde:

$\rho_{syp.}$	- stanovená sypná hmotnost odpadu	[mg/cm <sup>3</sup> ]
$m_2$	- hmotnost odměrného válce s odpadem	[g]
$m_1$	- hmotnost prázdného odměrného válce	[g]
$V$	- množství odpadu v odměrném válci	[cm <sup>3</sup> ]

## 5.6 Chelatometrické stanovení zinku

5 ml vzorku kyselého výluhu odpadu bylo odpipetováno do 250 ml titrační baňky, přidalo se 100 ml destilované vody, 5 ml amoniakálního pufru o pH = 10, a na špičku lžičky indikátoru eriochromové čerňi T. Titrovalo se odměrným roztokem Chelaton 3 o koncentraci 0,05 mol/l do barevné změny z červeno-fialové do modré. Přesná koncentrace

Chelatonu 3 se stanovila standardizací na odměrný roztok  $Pb(NO_3)_2$  o koncentraci 0,05 mol/l [26].

Přesná koncentrace Chelatonu 3 se vypočítá dle vzorce (13):

$$c_{Ch} = \frac{c_{Pb(NO_3)_2} \cdot V_{Pb(NO_3)_2}}{V_{Ch}} \quad (13)$$

Obsah zinku se vypočítá dle vzorce (14).

$$m_{Zn} = M_{Zn} \cdot c_{Ch} \cdot V_{Ch} \cdot f \quad (14)$$

kde:

$m_{Zn}$  - obsah zinku ve vzorku [g]

$M_{Zn}$  - molární hmotnost zinku [65,38 g/mol]

$c_{Ch}$  - skutečná koncentrace Chelaton 3 [mol/l]

$V_{Ch}$  - objem Chelaton 3 [ml]

$f$  - ředící faktor [250 ml/5 ml = 50]

## 5.7 Stanovení amoniakálního dusíku dle Hanuše

Do titrační baňky bylo napipetováno 5 ml kyselého výluhu, 1-2 kapky fenolftaleinu. Roztok byl zneutralizován NaOH o koncentraci 0,5 mol/l do světle růžového zbarvení (kvůli vysoké kyselosti výluhu). Přidalo se 0,5 ml 30 % formaldehydu, roztok se zředil na cca 100 ml. Titrovalo se odměrným roztokem 0,1 mol/l NaOH, standardizace na kyselinu šťavelovou. Přesná koncentrace NaOH se vypočítá dle vzorce (15). Obsah amoniakálního dusíku v kyselém výluhu se vypočítá dle vzorce (16). Správnost metody byla ověřena titrací odměrného roztoku síranu amonného o známé koncentraci [26].

$$c_{NaOH} = 2 \cdot \frac{V_{H_2C_2O_4} \cdot c_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}} \quad (15)$$

kde:

$c_{NaOH}$  - skutečná koncentrace NaOH [mol/l]

$V_{H_2C_2O_4}$  - pipetovaný objem odměrného roztoku kys. šťavelové [25 ml]

$c_{H_2C_2O_4}$  - skutečná koncentrace roztoku kys. šťavelové [mol/l]

$V_{NaOH}$  - průměrná spotřeba odměrného roztoku NaOH [ml]

$$m_{NH_4^+} = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{NH_4^+} \quad (16)$$

kde:

$m_{NH_4^+}$  - obsah amoniakálního dusíku [g]

$c_{NaOH}$  - skutečná koncentrace odměrného roztoku NaOH [mol/l]

$V_{NaOH}$  - průměrná spotřeba NaOH při titraci vzorku [l]

$M_{NH_4^+}$  - molární hmotnost amoniakálního dusíku [18,038 g/mol]

## 5.8 Argentometrické stanovení chloridů

Do titrační baňky bylo napipetováno 1 – 5 ml vzorku, 1 kapka fenolftaleinu. Kyselý roztok byl zneutralizován pomocí NaOH o koncentraci 5 mol/l do slabě růžového zbarvení a poté naředěn destilovanou vodou na cca 20 - 30 ml. Do roztoku bylo přidáno 3 – 5 kapek  $K_2CrO_4$  a titrovalo se odměrným roztokem  $AgNO_3$ . Obsah chloridů se vypočítá dle vzorce (17) [26].

$$m_{Cl} = M_{Cl} \cdot B \cdot c_{AgNO_3} \cdot f \quad (17)$$

kde:

$m_{Cl}$  - obsah chloridů ve vzorku [g]

$M_{Cl}$  - molární hmotnost chloru [35,45 g/mol]

$B$  - spotřeba roztoku  $AgNO_3$  při titraci vzorku [ml]

$c_{AgNO_3}$  - skutečná koncentrace roztoku  $AgNO_3$  [mol/l]

$f$  - podílový faktor [l]

## 5.9 Gravimetrické stanovení síranů

Ke 200 ml vodného výluhu v kádince byly přidány 2 kapky indikátoru MO a roztok byl zneutralizován HCl do žluté barvy. Byl přidán 1 ml koncentrované HCl. Vše bylo zahřáto k varu a za stálého míchání bylo přidáno 100 ml horkého roztoku  $BaCl_2$  o koncentraci 10 hmot. % a ponecháno 1 min intenzivně míchat na magnetické míchačce. Směs byla vařena asi 1 hod na vodní lázni. Pak se směs nechala stát 1 hodinu při laboratorní teplotě.

Vzniklá sraženina byla odfiltrována a pořádně promyta destilovanou vodou. Vlhký filtr se sraženinou byl vložen do porcelánového kelímku a zpopelněn plynovým kahanem. Zpo-



plněný filtr se sraženinou byl vyžihán v laboratorní muflové peci při 1000 °C do konstantní hmotnosti.

Koncentrace síranů se vypočítá dle vzorce (18) [26].

$$c_{SO_4^{2-}} = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}} \cdot \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10^3}{V} \quad (18)$$

kde:

$c_{SO_4^{2-}}$  - stanovená koncentrace síranů ve vodném výluhu [mg/l]

$M_{SO_4^{2-}}$  - molární hmotnost síranu [96,06 g/mol]

$M_{BaSO_4}$  - molární hmotnost BaSO<sub>4</sub> [233,43 g/mol]

$m_2$  - hmotnost vyžihaného porcelánového kelímku se sraženinou [g]

$m_1$  - hmotnost prázdného vyžihaného porcelánového kelímku [g]

$V$  - objem vzorku pro stanovení [l]

## 5.10 Stanovení koncentrace amoniaku ve vodě

Do titrační baňky bylo napipetováno 10 ml získaného vodného amoniaku. Obsah amoniaku byl stanoven podle spotřeby standardizované HCl o koncentraci cca 0,4 mol/l. Koncentrace amoniaku se vypočítá dle vzorce (19) [26].

$$m_{NH_3} = c_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot M_{NH_3} \quad (19)$$

kde:

$m_{NH_3}$  - stanovený obsah NH<sub>3</sub> [g]

$c_{HCl}$  - skutečná koncentrace HCl [mol/l]

$V_{HCl}$  - spotřeba HCl při titraci [l]

$M_{NH_3}$  - molární hmotnost NH<sub>3</sub> [17,031 g/mol]

## 5.11 Rozpuštěné látky

Obsah rozpuštěných látek byl stanoven napipetováním 10 ml vodného výluhu do předem vysušených a zvážených skleněných misek. Naplněné misky byly vysušeny v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti. Obsah rozpuštěných látek se vypočítá dle vzorce (20).

$$RL = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (20)$$

kde:

RL - obsah rozpuštěných látek [g/l]

$m_1$  - hmotnost vysušené skleněné misky [g]

$m_2$  - hmotnost misky se sraženinou po vysušení [g]

V - pipetovaný objem výluhu [l]

### 5.12 Stanovení zinku atomovou absorpční spektroskopií (AAS)

Rozpuštěný zinek byl stanoven AAS. Kalibrace byla provedena na sadu standardů připravených z  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  o koncentracích zinku 0,1 - 5 g/l.

### 5.13 Kvantitativní analýza pomocí XRF

Kvantitativní analýza byla provedena na přístroji XRF. Podmínky stanovení byli teplota 52 °C, těžké prvky se stanovily při napětí 45 kV, proud 0,7  $\mu A$ , počet fotonů 2 000 - 2 200. Lehké prvky byly stanoveny při napětí 10 kV.

### 5.14 Výluhy

Při přípravě vodného výluhu bylo postupováno dle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Výluh byl připraven v poměru pevné a kapalné fáze 1:10 (P:K = 1:10) např. 100 g odpadu bylo vyluhováno v 1000 g destilované vody. Směs vzorku odpadu s destilovanou vodou byla míchána 24 hodin při 120 kmitů/min a poté byla přefiltrována přes filtrační papír ze skleněných vláken o velikosti pórů 0,4  $\mu m$ .

### 5.15 Příprava roztoků odpadu

Roztoky odpadů byly připraveny navážením cca 5 g odpadu a jeho rozpuštěním ve zvoleném činidle ( $H_2SO_4$ , NaOH, Chelaton 3 a  $CH_3COOH$ ) o zvoleném objemu a koncentraci. Rozpuštění se provádělo mícháním směsi na magnetickém míchadle po dobu cca 15 - 30 min. Poté byly roztoky přefiltrovány a v některých případech byl filtrát doplněn destilovanou vodou na objem 250 ml.

## 5.16 Metody získání zinku z odpadu

### 5.16.1 Vysrážení $Zn^{2+}$ pomocí uhličitanu a hydroxidu

Pro vysrážení zinku ve formě uhličitanu byl použit uhličitan sodný  $Na_2CO_3$  a  $NaHCO_3$ . Pro hydroxidové srážení byl použit  $NaOH$ . Pro zjištění potřebné dávky srážedla byly provedeny zkoušky ve zkumavkách. Do zkumavek bylo nadávkováno určité množství výluhu. Do každé zkumavky bylo přidáno srážedlo o určitém objemu. Po vysrážení byl roztok přefiltrován. Na AAS byla ve filtrátu stanovena zbytková koncentrace zinku. Složení sraženiny bylo zjištěno pomocí XRF.

### 5.16.2 Získání pevného $ZnS$

Vodný výluh připravený smícháním 5 g odpadu se 100 ml destilované vody byl míchán 15 min na magnetickém míchadle. Poté byl roztok přefiltrován a k vodnému roztoku byl přidáván 10 %  $(NH_4)_2S$  za vzniku sraženiny  $ZnS$ . Sraženina byla odfiltrována, vysušena při 105 °C do konstantní hmotnosti. Pevný zbytek odpadu po vyluhování vodou se nechal luhovat v 50 ml  $NaOH$  o koncentraci 5 mol/l po dobu cca 1 hod. Vzniklý roztok byl přefiltrován a do zásaditého výluhu byl přidáván  $Na_2S$  za vzniku sraženiny  $ZnS$ . Pevný zbytek po zásaditém loužení i sraženina  $ZnS$  byli vysušeny a zváženy.

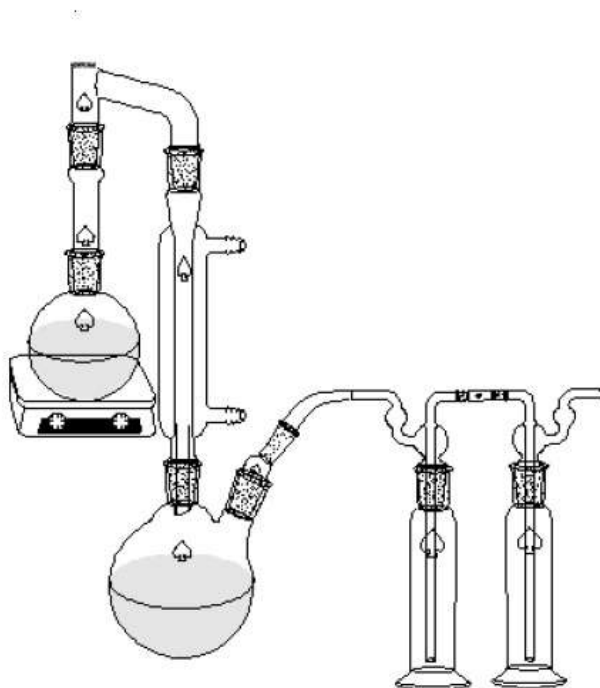
### 5.16.3 Elektrolýza roztoku odpadu v kyselině sírové

Získat zinek elektrolýzou z roztoků s obsahem chloru lze ve dvou variantách. V první variantě byly chloridy odstraněny z pevného odpadu ještě před jeho rozpuštěním v kyselině sírové. U druhé varianty byly chloridy odstraněny z filtrátu až po vyluhování odpadu v kyselině sírové.

#### *Odstranění chloridů z pevného odpadu*

Postup byl proveden v aparatuře, která je znázorněna na obr. 4. Do destilační baňky umístěné na topném hnízdě bylo odváženo 5 g odpadu, 1,6 g  $CaO$  a odměřeno 100 ml destilované vody a vloženo několik varných kamínků proti utajenému varu. Směs se vařila 30 min. Do baňky na jímání plynného amoniaku bylo odměřeno 100 ml destilované vody. Za touto baňkou byly ještě umístěny promývačky. Druhá promývačka obsahovala 60 ml 1 mol/l  $H_2SO_4$ , pro jímání zbytkových par. Tyto promývačky byly zapojeny tak, aby absorpční kapalina vlivem změny tlaku při zahřívání a následném ochlazení proudila pouze mezi těmito promývačkami [27]. Po ukončení experimentu byla stanovena koncentrace

amoniaku v kondenzátu. Suspenze, která zůstala v destilační baňce byla přefiltrována. Zachycený pevný podíl byl loužen ve 125 ml 5 mol/l  $H_2SO_4$  po dobu 30 min a poté přefiltrován. Filtrát z loužení v  $H_2SO_4$  byl použit pro elektrolýzu. Pevný zbytek po loužení  $H_2SO_4$  byl vysušen a zvážen. Elektrolýza byla prováděna s platinovou anodou i katodou při 3,6 V po dobu cca 30- 40 min. Koncentrace amoniaku se vypočítá dle rovnice (19).



**Obr. 4.** Schéma destilační aparatury

#### *Odstranění chloridů po luhování v $H_2SO_4$*

Ve 125 ml  $H_2SO_4$  o koncentraci 5 mol/l bylo 1 hodinu louženo 5 g odpadu. Poté byl roztok přefiltrován. Do filtrátu byl přidán  $AgNO_3$  za vzniku bílé sraženiny  $AgCl$ . Sraženina byla odfiltrována, vysušena a zvážena. Filtrát zbavený sraženiny byl použit pro elektrolýzu. Elektrolýza byla prováděna s platinovou anodou i katodou při napětí 3,6 V po dobu 30 min.

#### **5.16.4 Elektrolýza roztoku odpadu v kyselině octové**

Pro elektrolýzu byly použity dva druhy výluhů. První výluh byl připraven mícháním 5 g vzorku se 125 ml 1 mol/l  $CH_3COOH$  po dobu 1 hodiny. U druhého výluhu bylo použito jen 50 ml 1 mol/l  $CH_3COOH$ . Elektrolýza byla prováděna s grafitovou anodou a hliníkovou katodou, napětí 4V, pH elektrolytu 4,75 po dobu 4-5 hodin.

### 5.16.5 Rozpouštění odpadu v koncentrované $\text{H}_2\text{SO}_4$ a $\text{HCl}$

K navážce 5 g vzorku odpadu bylo přidáno 5 ml koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 2,5 ml destilované vody. Směs byla důkladně promíchána a vzniklý produkt byl vysušen při  $105\text{ }^\circ\text{C}$  do konstantní hmotnosti.

V 5 ml koncentrované  $\text{HCl}$  bylo rozpuštěno 5 g vzorku odpadu a 0,1 g aktivního uhlí. Směs se krátkou dobu povařila a poté přefiltrovala za tepla. Filtrát se nechal stát při laboratorní teplotě za vzniku krystalů. Nadbytečný filtrát byl odfiltrován a krystaly byly rozpuštěny v acetonu. V acetonovém roztoku byla změřena koncentrace rozpuštěného zinku a v případě velké koncentrace zinku byla provedena elektrolýza za podmínek platinová anoda, hliníková katoda, napětí 4 V po dobu 1,5 hod.

Část získaných produktů byla rozpuštěna ve vodě a stanovil se obsah chloridů, zinku a síranů.

## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledná část je rozdělena do dvou částí. A to na analýzu a regeneraci zinku z odpadu.

### 6.1 Analýza odpadu

Byla stanovena hustota odpadu pyknometricky postupem uvedeným v kapitole 5.4.. Nejdříve byla stanovena hustota použitého petroleje dle vzorce (10) a poté odpadu dle vzorce (11). Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tab. 2.** Stanovení hustoty petroleje a odpadu pomocí pyknometrie.

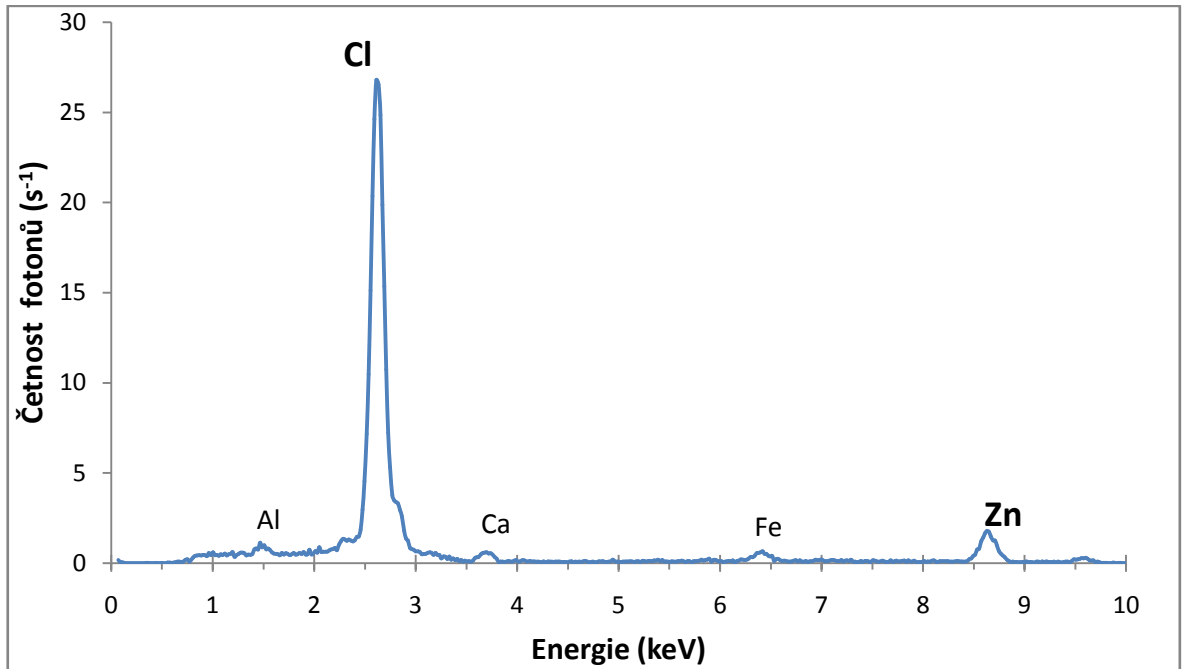
Stanovení č.	$m_0$ [g]	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$m_3$ [g]	$m_4$ [g]	$\rho_{petr.}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{odpadu}$ [g/cm <sup>3</sup> ]
1	36,2173	84,6371	36,7385	75,0950	75,3780	0,7994	1,743
2	42,6936	88,3948	43,1638	78,9948	79,2835	0,7908	2,063
3	25,8434	75,8690	26,3751	65,9822	66,3521	0,7988	2,617
					průměr	0,7964	2,141

Dále byla stanovena sypná hmotnost odpadu pomocí vzorce (12). V tabulce 3. jsou uvedeny výsledky stanovení.

**Tab. 3.** Stanovení sypné hmotnosti odpadu.

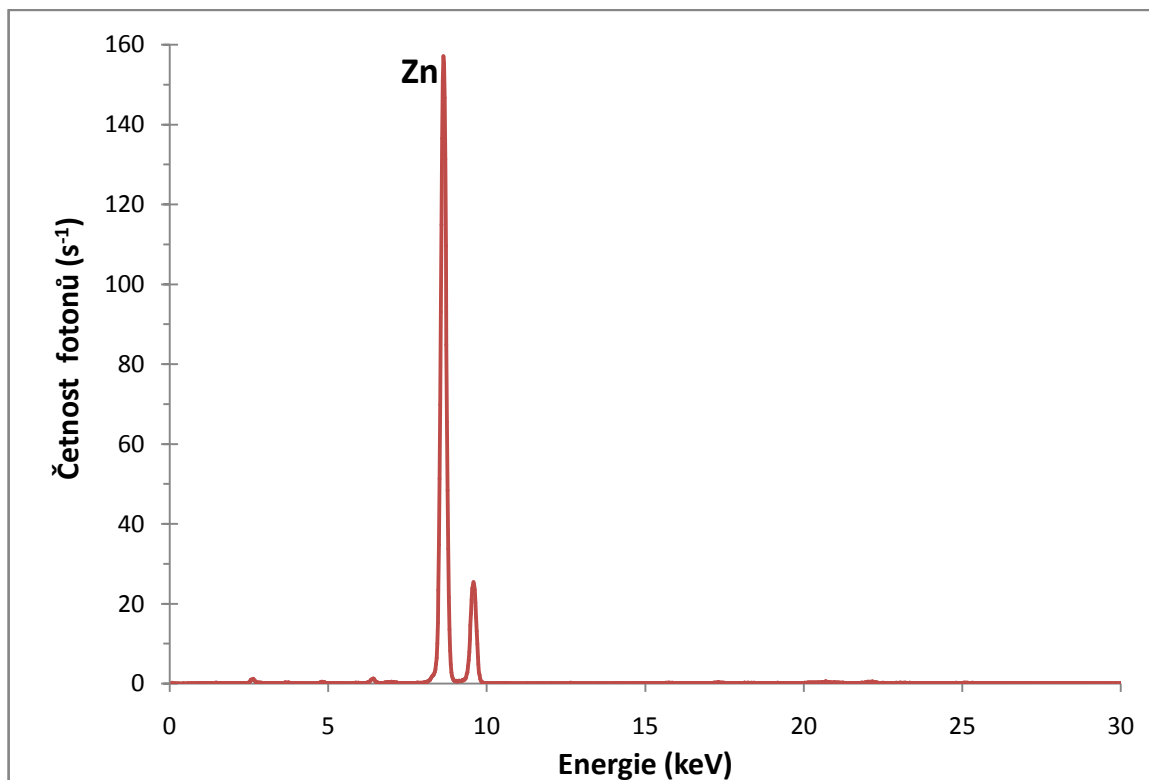
Měření č.	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$\rho_{syp.}$ [g/cm <sup>3</sup> ]
1	134,37	173,39	0,7804
2	134,39	172,79	0,7680
3	134,39	174,17	0,7956
4	134,51	174,79	0,8056
5	134,30	174,35	0,8010
		průměr	0,79

Pomocí XRF byla zjištěna přítomnost lehkých a těžkých prvků v odpadu. Jejich množství bylo stanoveno pomocí analytických postupů uvedených v kapitole 5. XRF ukázal, že z lehkých prvků obsahuje odpad hlavně chlor (Cl). V menším zastoupení hliník (Al) a vápník (Ca) jak lze vidět na obrázku 5.

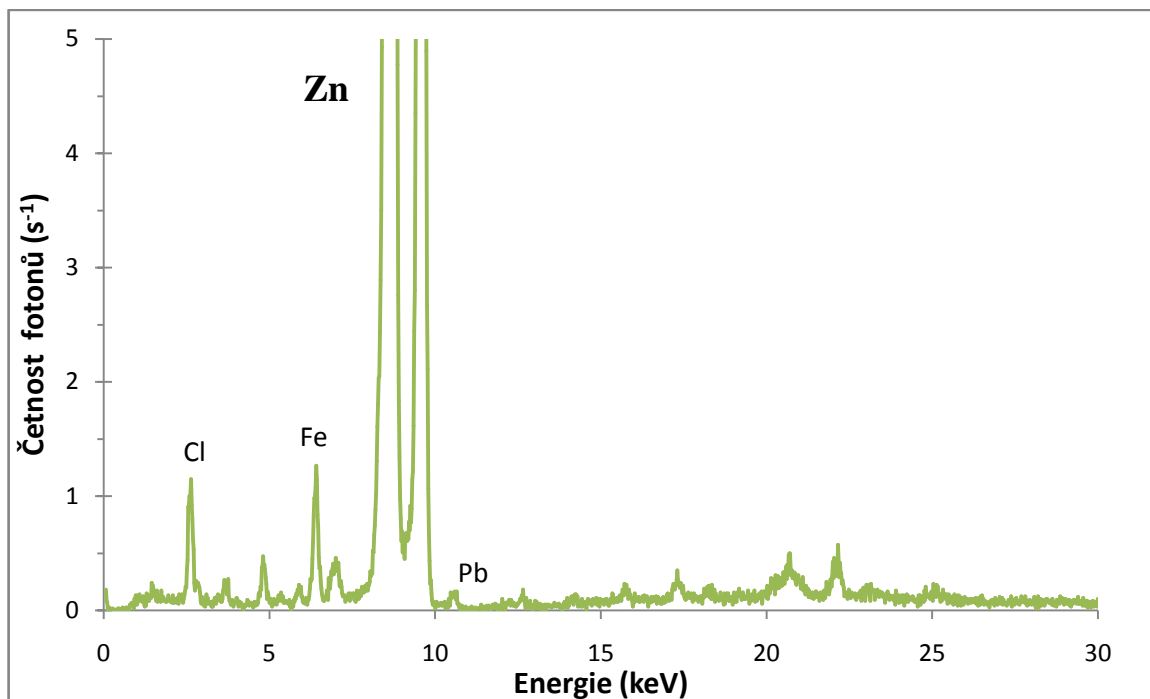


**Obr. 5.** XRF spektrum lehkých prvků v odpadu.

Další obrázek znázorňuje zastoupení těžkých prvků v odpadu. Nejvýraznější je pík zinku (Zn), viditelný v grafu na obrázku 6. Dále byly v odpadu zastoupeny kovy železo (Fe) a olovo (Pb), které lze vidět až při přiblížení málo viditelných píků (viz obrázek 7.).



**Obr. 6.** XRF spektrum těžkých prvků v odpadu.



**Obr. 7.** XRF spektrum těžkých prvků v odpadu - přiblížení špatně viditelných píků.

Bylo zjištěno, že odpad obsahuje hlavně zinek a chlor. Množství zinku bylo stanoveno chelatometricky postupem uvedeným v kapitole 5.

Ze spotřeby Chelaton 3 se vypočítá koncentrace zinku dle vzorce (14). Obsah zinku byl stanoven v kyselém roztoku. Byly připraveny tři kyselé roztoky a zinek byl stanoven dvakrát vedle sebe v každém výluhu. Z koncentrace zinku byla vypočítána hmotnostní zastoupení Zn v odpadu. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 4.

**Tab. 4.** Chelatometrické stanovení zinku v odpadu.

Kyselý výluh č.	Navážka odpadu [g]	Stanovení č.	$V_{Ch}$ [ml]	$c_{Zn}$ [g/l]	$W_{Zn}$ (%)
1	5,0036	1	8,65	5,554	27,75
		2	8,66	5,560	27,78
2	5,0021	3	8,63	5,541	27,69
		4	8,62	5,534	27,66
3	5,0077	5	8,62	5,534	27,63
		6	8,64	5,547	27,69
			průměr	5,545	27,70



Dalším hodně zastoupeným prvkem byl chlor. Chlor se dostává do odpadu během procesu zinkování. Při moření oceli se používá HCl, tavidlová lázeň je připravena z  $ZnCl_2$  a  $NH_4Cl$  [10].

Množství chloru bylo stanoveno jak v kyselých roztocích tak i ve vodném výluhu. U vodného výluhu byl titrován 1 ml vodného výluhu. Při stanovení chloru v kyselém roztoku bylo titrováno 5 ml zneutralizovaného kyselého výluhu. Ze spotřeby titračního činidla  $AgNO_3$  bylo vypočítáno množství chloridů ve výluhu dle vzorce (17). V tabulce 5. jsou uvedeny výsledky stanovení chloridů v kyselých roztocích. Výsledky stanovení chloridů ve vodném výluhu jsou uvedeny v tabulce 6.

**Tab. 5.** Stanovení chloridů v kyselých roztocích.

Kyselý výluh č.	Navážka odpadu [g]	Stanovení č.	$V_{AgNO_3}$ [ml]	$m_{Cl}$ [g]	W [%]
1	5,0036	1	21,4	7,649	38,22
		2	21,5	7,684	38,39
2	5,0021	3	21,6	7,720	38,58
		4	21,6	7,720	38,58
3	5,0077	5	21,3	7,613	38,01
		6	21,4	7,649	38,18
průměr				7,672	38,33

**Tab. 6.** Stanovení chloridů ve vodném výluhu 100 g/l l.

Stanovení č.	$V_{AgNO_3}$ [ml]	$m_{Cl}$ [g/l]
1	13,1	23,24
2	13,5	23,95
3	13,6	24,13
průměr		23,78

Stanovení amoniakálního dusíku bylo provedeno modifikovanou metodou dle Hanuš. Koncentrace  $NH_4^+$  byla stanovena v kyselých roztocích, vždy dvakrát vedle sebe. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 7., obsah  $NH_4^+$  se vypočítá dle vzorce (16).

Budeme-li předpokládat, že  $\text{NH}_4^+$  jsou v odpadu zastoupeny jako  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , který se používá v tavidlové lázni [10], měl by být obsah  $\text{NH}_4^+$  poloviční než obsah chloru, jak vyplývá z poměru jejich molárních hmotností. Dosažené výsledky to potvrzují. Chloridů je oproti  $\text{NH}_4^+$  jistý přebytek. V odpadu nejsou chloridy přítomné jen jako  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ale pravděpodobně i jako  $\text{ZnCl}_2$ .

**Tab. 7.** Stanovení obsahu  $\text{NH}_4^+$  v kyselém výluhu.

Kyselý výluh č.	Navážka odpadu [g]	Stanovení č.	$V_{\text{NaOH}}$ [ml]	$m_{\text{NH}_4^+}$ [g/l]	$W_{\text{NH}_4^+}$ [%]
1	5,0036	1	9,5	3,009	15,04
		2	9,7	3,073	15,35
2	5,0021	3	9,2	2,914	14,57
		4	9,4	2,978	14,88
3	5,0077	5	9,4	2,978	14,87
		6	9,5	3,009	15,02
průměr				2,994	14,95

Ve vodném výluhu odpadu byly stanoveny sírany. Obsah síranů byl stanoven 3x vedle sebe a obsah se vypočítá dle vzorce (18), výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.

**Tab. 8.** Gravimetrické stanovení síranů ve vodném výluhu.

Stanovení č.	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$c_{\text{SO}_4^{2-}}$ [g/l]	$W_{\text{SO}_4^{2-}}$ [%]
1	35,9623	36,1000	0,2830	0,28
2	32,4994	32,6384	0,2856	0,29
3	32,5879	32,7259	0,2836	0,28
průměr			0,2841	0,28

Obsah síranů je relativně nízký s porovnáním obsahu chloru. Při zároveň zinkování se nepoužívají žádné sírany, což stanovení prokázalo.

Obsah rozpuštěných látek byl stanoven ve vodném výluhu. Výpočet dle vzorce (20). Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 9.

**Tab. 9.** Stanovení rozpuštěných látek ve vodném výluhu (100g / 1 l).

Stanovení č.	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	RL [g/ l]
1	82,0930	82,4714	37,84
2	49,6043	49,9695	36,52
3	70,8361	71,2819	44,58
průměr			39,65

Za předpokladu, že RL jsou tvořeny především NH<sub>4</sub>Cl, měla by být koncentrace RL 53,28 g/l. Stanovená hodnota je poměrně nižší. Mohlo dojít k chybě při stanovení chloridů v kyselém roztoku, kdy při titraci AgNO<sub>3</sub> docházelo i k vysrážení síranu a tím bylo ovlivněno stanovení chloridů. Je, ale i možné, že při luhování odpadu destilovanou vodou, se nerozpustí všechny látky. Ověření příčiny nebylo účelem mé práce.

Podle vyhlášky č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky jsou stanoveny nejvyšší přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti. V tabulce 10. je srovnání stanovených hodnot s limity normy.

**Tab. 10.** Srovnávací tabulka hodnot s limity ČSN EN.

Ukazatel	Stanovené hodnoty [mg/l]	Limity pro III třídu vyluhovatelnosti [mg/l]
Zn	4 529	20
Cl <sup>-</sup>	23 780	2 500
RL	39 650	10 000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	280	5 000
pH	6,44	> = 6

Při porovnání stanovených hodnot s limity pro III. třídu vyluhovatelnosti vyplývá, že daný odpad převyšuje limity u obsahu Zn, Cl<sup>-</sup> a RL. Limitní hodnota pro Zn je 2 mg/l, odpad obsahoval 4 529 mg/l. Chloridy byly stanoveny v koncentraci 23 780 mg/l a limitní hodnota je 2 500 mg/l. Odpad splňuje limitní hodnoty u RL, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a pH. Odpad by nesměl být uložen ani na skládku nebezpečných odpadů.

## 6.2 Regenerace zinku z odpadu

Z analýzy odpadu bylo zjištěno, že odpad obsahoval 27,70 hmotnostních % zinku. Během experimentu byly připraveny vodné výluhy a různé roztoky. Koncentrace zinku ve výluzích a roztocích byla stanovena pomocí AAS, výsledky jsou uvedeny v tabulce 11.

**Tab. 11.** Koncentrace zinku ve výluzích a roztocích.

Činidla	P : K	$c_{Zn}$ [g/l]	g Zn/ g odpadu	Průměr g Zn/ g odpadu
0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5 : 250	5.447	0.2722	<b>0.2709</b>
		5.437	0.2717	
		5.384	0.2688	
1 mol/l NaOH	5 : 250	4.535	0.2268	
5 mol/l NaOH	5 : 250	2.386	0.1192	
0,2 mol/l Chelaton 3	5 : 125	5.429	0.2715	
Destilovaná voda	100 : 1000	3.799	0.0373	0.0473
	10 : 100	4.529	0.0453	
	10 : 100	5.936	0.0594	
1 mol/l CH <sub>3</sub> COOH	5 : 125	10.40	0.2600	<b>0.2935</b>
	5 : 50	31.51	0.3151	
		30.10	0.3010	
		26.45	0.2645	

Při luhování odpadu v destilované vodě bylo dosaženo nejnižších koncentrací zinku z 1 g odpadu. Zinek je pravděpodobně v odpadu obsažen převážně ve formě ZnO či kovový zinek, které nejsou rozpustné ve vodě. ZnO a kovový zinek se rozpouští při použití kyselých či alkalických činidel. Je pozoruhodné, že při luhování ve více koncentrovaném NaOH se Zn rozpouštěl méně, než při použití NaOH o koncentraci 1 mol/l. Dobrá rozpustnost byla v komplexotvorném činidle Chelaton 3. Z roztoku Chelaton 3 se nepodařilo najít efektivní způsob, jak Zn z komplexu zpětně uvolnit. V případě kyselých roztoků, kde je Zn obsažen jako Zn<sup>2+</sup> se efektivním postupem získání zinku jeví elektrolýza. Na katodě dochází k redukci Zn<sup>2+</sup> na kovový zinek. Elektrolýzou není možné získat zinek z alkalických roztoků a u roztoku chelatonu, protože zinek je zde ve formě aniontu, který by při elektrolýze migroval k anodě, na které by se zinek oxidoval a kovový zinek by se nevyloučil. U alkalických roztoků je vhodné získat zinek vysrážením pomocí sulfidů. Srážení pomocí sulfidů nejde pro změnu použít u kyselých roztoků, kde by se sulfid měnil na plynný sulfan.

### 6.2.1 Vysrážení $Zn^{2+}$ pomocí uhličitanu a hydroxidu

Nejdříve bylo zkoušeno získat zinek ve formě sraženiny  $ZnCO_3$  z kyselého roztoku i vodného výluhu. Byl používán uhličitan sodný, který byl použit ke stejnému účelu jako v práci Dvořák a Jandová [16]. Srážení zinku z kyselého roztoku probíhalo zkušebně ve zkumavkách. Nejdříve byl roztok zneutralizován pomocí NaOH. Do přichystaných zkumavek bylo napipetováno 2,5 ml zneutralizovaného kyselého roztoku. Byl přidáván  $NaCO_3$  ve formě roztoku o koncentraci 2 mol/l v objemech (75 - 125)  $\mu$ l. Vzniklá sraženina byla odfiltrována. U vodného filtrátu byla stanovena koncentrace zinku pomocí AAS. Podle literatury [16] je vhodné, aby roztok pro srážení měl hodnotu pH 8. Při použití 2 mol/l  $NaHCO_3$  místo 2 mol/l  $Na_2CO_3$  bylo pH roztoku v rozmezí 7-8. Byly provedeny zkušební zkumavkové testy, kdy bylo pipetováno 2,5 ml kyselého roztoku s 2 mol/l  $NaHCO_3$  v pipetovaném objemu (50-200) $\mu$ l. Zbytkové koncentrace zinku po odfiltrování sraženiny byly stanoveny AAS a jsou uvedeny v tabulce 12.

**Tab. 12.** Zbytkové koncentrace zinku po vysrážení pomocí 2mol/l  $NaHCO_3$ .

$V_{2M NaHCO_3}$ [ $\mu$ l]	50	75	100	125	150	<b>175</b>	200
$c_{Zn}$ [g/l]	0,876	0,553	0,198	0,068	0,081	<b>0,055</b>	0,059

Při dávkování 175  $\mu$ l  $NaHCO_3$  byla koncentrace zinku ve výluhu nejmenší. Tento objem srážedla byl použit i ve větším množství roztoku. Do 50 ml kyselého roztoku bylo nadávkováno 38 ml srážedla. Počáteční koncentrace zinku byla cca 5,423 g/l, konečná 0,099 g/l. Celkem bylo z výluhu odstraněno cca 98% zinku.

Ve vodném výluhu bylo zkoušeno získat zinek ve formě sraženiny uhličitanu a hydroxidu. Do zkumavek bylo odpipetováno 2,5 ml vodného výluhu. NaOH o koncentraci 2 mol/l byl přidáván v rozmezí (175-400) $\mu$ l.  $Na_2CO_3$  byl dávkován v rozmezí (25 - 200) $\mu$ l. Vzniklá sraženina byla odfiltrována a zbytková koncentrace zinku byla stanovena na AAS (tabulka 13)

**Tab. 13.** Koncentrace zinku ve vodném výluhu po vysrážení.

$V_{2M NaOH}$ [ $\mu$ l]	$c_{Zn}$ [g/l]	$V_{Na_2CO_3}$ [ $\mu$ l]	$c_{Zn}$ [g/l]
175	1,223	25	2,342
200	1,072	50	1,221
225	1,043	75	0,647
250	1,236	100	0,274
275	1,495	125	0,301
300	1,826	150	0,617
325	2,088	175	0,474
350	2,503	200	0,763
375	3,372		
400	3,551		

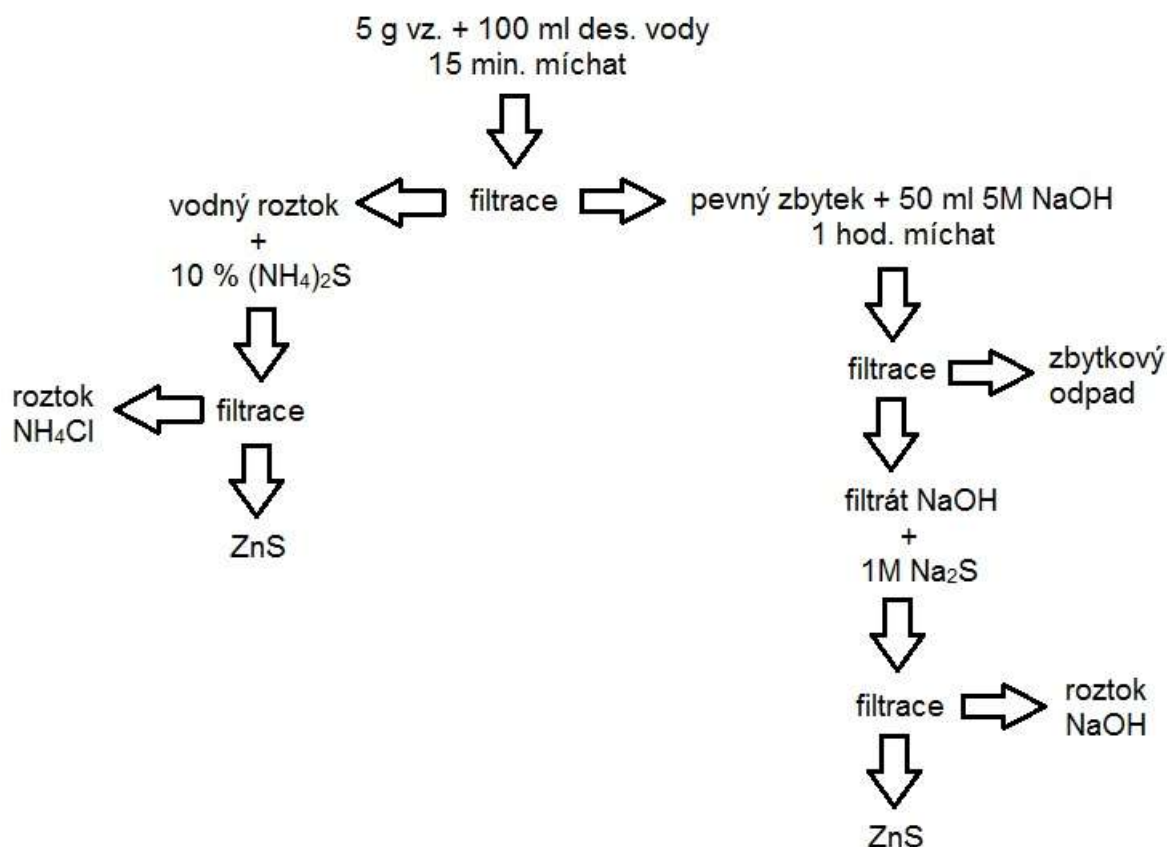
Ze zbytkových koncentrací zinku jsem usoudila, že lepší je zinek srážet ve formě uhličitanu. Koncentrace zinku ve vodném výluhu byla mnohem menší, než při srážení pomocí NaOH a spotřebovalo se méně srážecího činidla. Srážení z vodného výluhu pomocí uhličitanu bylo zkoušeno ve větším objemu. Do 50 ml vodného výluhu s počáteční koncentrací zinku 3,799 g/l bylo přidáno 2 ml  $Na_2CO_3$ . Po odfiltrování sraženiny byla koncentrace zinku ve filtrátu 0,376 g/l. Z výluhu bylo odstraněno cca 90 % zinku.

Při tomto pokusu bylo zjištěno, že pro udržení optimálních podmínek srážení  $ZnCO_3$  se vyplatí použít  $NaHCO_3$ . Pro srážení bylo výnosnější použít výluh s vyšší koncentrací zinku, což byl kyselý roztok. U vzniklých sraženin bylo zjištěno zastoupení prvků pomocí XRF. Všechny sraženiny obsahovaly hlavně Zn a Cl, který v produktu zůstal pravděpodobně z nedostatečného promytí sraženiny destilovanou vodou.

Výtěžnost Zn při tomto pokusu byla 90%. Zn se získal ve formě  $ZnCO_3$ , který se může dále zpracovat elektrolýzou [16].

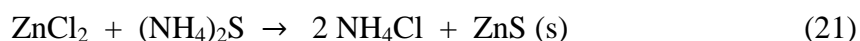
### 6.2.2 Získání pevného ZnS

V přírodě se zinek nachází v rudách jako je např. sfalerit  $ZnS$ , z kterého se běžně v průmyslu zinek vyrábí. Proto byl proveden pokus pro získání  $ZnS$ , z kterého by se pak pomocí používaných technologických postupů vyrobil čistý zinek. Postup získání pevného zinku je uveden na obrázku 8.



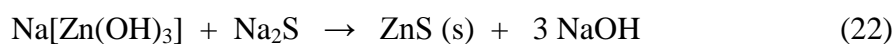
**Obr. 8.** Schéma postupu získání pevného ZnS.

Nejprve se 5 g odpadu vyluhuje ve 100 ml destilované vodě po dobu 15 min, za účelem odstranění  $\text{Cl}^-$ . Většina  $\text{Cl}^-$  je v odpadu přítomna ve formě  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , jak již bylo uvedeno, který má rozpustnost ve vodě při 20 °C 37,14 g/100 ml. Během loužení v destilované se z odpadu vyloužilo určité množství zinku. Rozpuštěný zinek byl po odfiltrování pevného zbytku z vodného roztoku získán ve formě  $\text{ZnS}$  pomocí srážedla 10 % roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Při použití  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , lze předpokládat reakci dle rovnice (21).



Vzniklá sraženina  $\text{ZnS}$  ve vodném výluhu byla odfiltrována a získaný vedlejší produkt, roztok  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , lze využít při žárovém zinkování pro přípravu tavících lázní.

Zinek obsažený v pevném zbytku po vyluhování v destilované vodě se v druhém kroku rozpouštěl v 5 mol/l  $\text{NaOH}$ . Po odfiltrování zbytkového odpadu byl do filtrátu přidáván 1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}$  za vzniku sraženiny  $\text{ZnS}$  dle reakce (22):



Po odfiltrování sraženiny ZnS ze zásaditého loužení, lze zbylý roztok NaOH použít pro loužení dalšího odpadu.

Přidávané množství srážecích činidel 10 % roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  a 1 mol/l  $\text{Na}_2\text{S}$  bylo kontrolováno kápnutím kapky roztoku, po usazení sraženiny ZnS, na kapkovací destičku, ke které byla přikápnuta kapka roztoku  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Při nadbytku sulfidu v roztoku tvoří s olovem černou sraženinu  $\text{PbS}$ .

Filtrace sraženiny ZnS ze zásaditého výluhu probíhala časově náročněji. V zásaditém výluhu byla větší koncentrace zinku, takže bylo vytvořeno více ZnS. Vzniklá sraženina byla tvořena jemnými vločkami, které při filtraci vytvořily na filtru špatně propustnou vrstvu ZnS. Filtrace sraženiny ze zásaditého výluhu probíhala s porovnáním filtrace sraženiny z vodného výluhu o desítky minut déle. Pevný ZnS se získal třikrát vedle sebe. Výsledky získání a objemy použitých činidel jsou uvedeny v tabulce 14.

**Tab. 14.** Spotřeby činidel, množství pevného ZnS a pevného zbytku.

Stanovení č.	V <sub>10%</sub> ( $\text{NH}_4$ ) <sub>2</sub> S [ml]	m <sub>ZnS</sub> z VV [g]	V <sub>1 M Na<sub>2</sub>S</sub> [ml]	m <sub>ZnS</sub> NaOH výluh [g]	Pevný zbytek [g]	Celkem m <sub>ZnS</sub> [g]
1	3	0.3813	18	2.0115	0.3524	2.393
2	7	0.4918	10	1.3679	0.3192	1.860
3	5	0.5222	13	1.9603	0.3248	2.483
průměr	5	0.4651	13.7	1.7799	0.3321	2.245

Původní odpad obsahoval 27,70 hmot. % Zn. Tedy z 5 g odpadu by se mělo získat 2,064 g ZnS. Ze tří stanovení bylo získáno v průměru 2,245 g ZnS z 5 g odpadu. Účinnost této metody byla v cca 108 %. Vysoká účinnost metody se dá vysvětlit nehomogenitou odpadu či v rámci experimentální chyby při analytických metodách stanovení. Jako vedlejší produkt bylo získáno vysušením extraktu roztoku 5,6 g pevného  $\text{NH}_4\text{Cl}$  z 15 g odpadu s výtěžností 83 %.

### 6.2.3 Odstranění chloridů

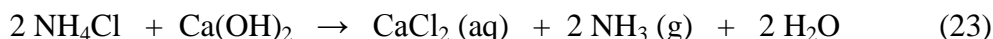
Hodně používaným technologickým postupem získávání zinku je elektrolýza roztoku např. síranového. Byla odzkoušena elektrolýza kyselého výluhu s platinovou katodou i anodou. Během elektrolýzy docházelo na anodě k oxidaci  $\text{Cl}^-$  a uvolňoval se plynný vodík, na katodě se nevysráželo nic. Dle informací v literatuře [3,4] má na jakost katodového



zinku a na životnost olověných anod vliv přítomný C v elektrolytu. Proto byly navrženy postupy pro odstranění  $\text{Cl}^-$  před elektrolyzou.

První metoda byla navržena pro odstranění chloridů před luhováním odpadu v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Postup byl proveden podle schématu na obrázku 9.

Tento pokus byl zopakován 3x vedle sebe. V prvním kroku se odpad vařil v  $\text{CaO}$ , přičemž by mělo dojít k reakci dle rovnice (23).

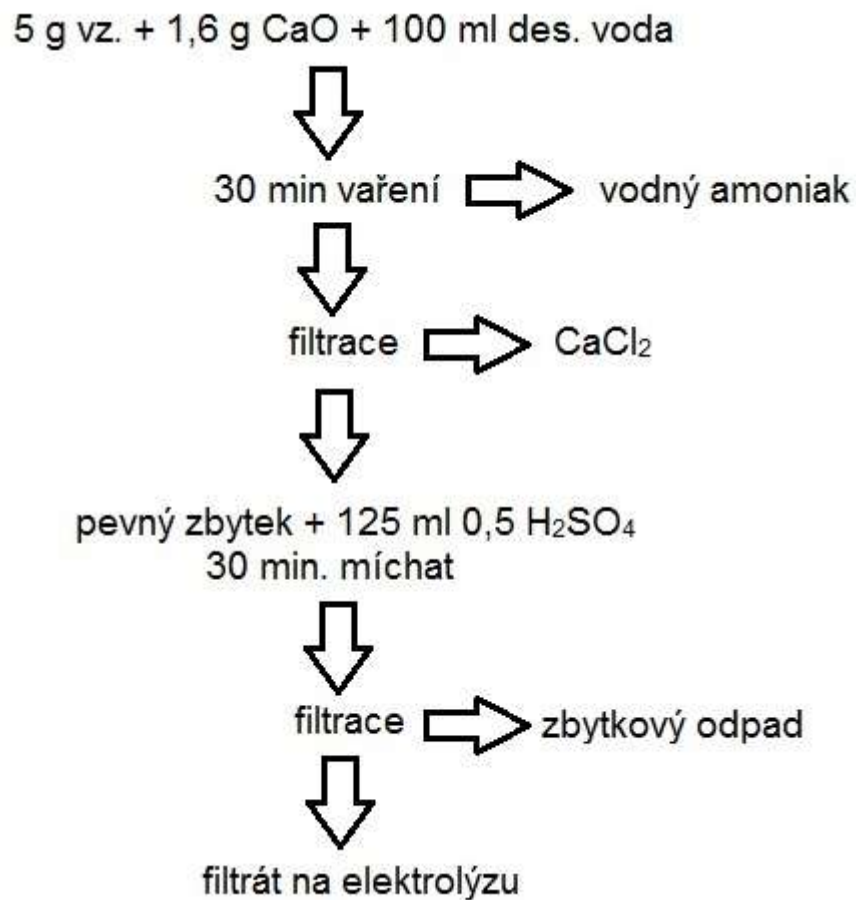


Při vaření směsi byl vznikající amoniak oddestilován do vodní předlohy. Získané množství vodného amoniaku bylo doplněno destilovanou vodou na 250 ml. V roztoku vodného amoniaku byla stanovena koncentrace amoniaku titrací cca 0,04 mol/l  $\text{HCl}$  dle rovnice (19).

Po uplynutí 30 min vaření byl odfiltrován pevný zbytek z roztoku  $\text{CaCl}_2$ . Zinek obsažený v pevném zbytku se pak rozpustil v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nerozpuštěný zbytkový odpad se odfiltroval a  $\text{Zn}$  z kyselého filtrátu se získal elektrolyzou. Během elektrolyzy vznikla na katodě šedá sraženina, která na dotek nedržela pevně. Získané množství zinku a vedlejších produktů jsou uvedeny v tabulce 15.

**Tab. 15.** Získané množství zinku a vedlejších produktů.

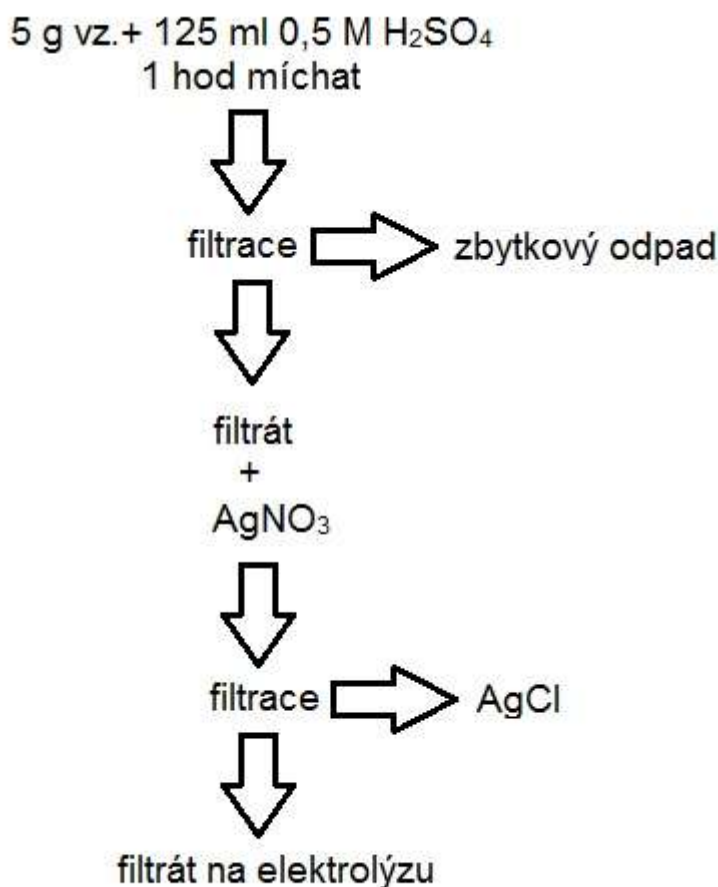
Stanovení č.	$V_{\text{HCl}}$ [ml]	$m_{\text{NH}_3}$ [g/l]	$c_{\text{NH}_3}$ [mol/l]	$m_{\text{CaCl}_2}$ [g]	$m_{\text{pevný zbytek}}$ [g]	$m_{\text{Zn}}$ [g]
1	0,01035	5,4501	0,3200	3,5442	0,4252	0,0757
2	0,0102	5,3711	0,3154	3,4321	0,6668	0,2496
3	0,0104	5,4764	0,3216	3,4059	0,6856	0,0857
	celkem	16,30	0,9570	10,3822	1,7776	0,411



**Obr. 9.** Schéma postupu odstranění Cl<sup>-</sup> z pevného odpadu.

Při tomto pokusu byly získány 2 vedlejší produkty a to 250 ml 0,5% vodného amoniaku a podle tabulek rozložitelnosti CaCl<sub>2</sub> byl získán CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O o hmotnosti cca 10,3822 g z 15 g odpadu. Výtěžnost získání CaCl<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O je 99 %. Okolnost, že se na katodě nevyloučil žádný kovový zinek je asi dána hodnotou pH elektrolytu. Silná H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byla poté nahrazena slabou CH<sub>3</sub>COOH. Nerozpuštěný zbytek odpadu je zbaven rozpuštěných látek i Zn, a proto by neměl být problém s jeho odstraněním. I jeho množství s porovnáním s původním odpadem je minimální.

Druhou metodou je odstranění chloridů z kyselého roztoku. V literatuře [3] jsou chloridy odstraněny srážením Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> za vzniku nerozpustné sraženiny AgCl. Pro vysrážení zinku z kyselého roztoku byl zvolen AgNO<sub>3</sub>, protože ke srážení byl potřebný roztok a Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> má rozpustnost 0,8 g/100 g vody a AgNO<sub>3</sub> 222 g/100 g vody. Postup byl proveden podle schématu uvedeném na obrázku 10.



**Obr. 10.** Schéma postupu odstranění Cl<sup>-</sup> po luhování v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Odpad byl míchán v H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, protože se kyselina ukázala jako vhodné činidlo pro rozpouštění zinku z odpadu a také je to vhodný elektrolyt. Zbytkový odpad byl odfiltrován a do filtrátu byl přidán roztok AgNO<sub>3</sub> o co nejvyšší koncentraci za vzniku nerozpustné sraženiny AgCl. Během elektrolýzy sírového elektrolytu docházelo na katodě k redukci zinku, ale i přebytečného stříbra. Aby se v elektrolytu nevyskytovalo přebytečné Ag, při srážení AgCl byl použit indikátor K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> a byl vyzkoušen i indikátor fluorescein. Při použití K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> byl do roztoku zanesen Cr, který se během elektrolýzy mohl redukovat na katodě. Vzniklá sraženina za použití fluoresceinu se musela hodně promýt destilovanou vodou, protože když se nepromyla, fluorescein zůstal ve sraženině a tím byla jeho funkce eliminována a docházelo ke zbytečnému dávkování AgNO<sub>3</sub> do roztoku a tedy při elektrolýze k vysrážení Ag na katodě. Výhodou elektrolýzy bylo, že přebytečné Ag bylo získáno zpět. Kvůli získání nekvalitního (smíšeného) zinku a použití celkem drahé chemikálie byla metoda provedena jen jednou při získání 0,9335 g směsi Zn+Ag z 5 g odpadu. Kdyby šlo o

čistý Zn účinnost metody byla 67 %. Jako vedlejší produkt bylo získáno 5,9639 g AgCl z 5 g odpadu s účinností metody 77 %.

#### 6.2.4 Elektrolýza roztoku CH<sub>3</sub>COOH

Aby se při elektrolýze vyloučil kovový zinek, je důležité, aby elektrolyt nebyl příliš kyselý a proto byla místo 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> použita 1 mol/l CH<sub>3</sub>COOH. V literatuře [19] byl elektrolyt udržen v mírně kyselém prostředí v úzkých mezích pH 4,8 - 5,3. V připravených roztocích CH<sub>3</sub>COOH byla hodnota pH upravena 2 mol/l NaOH na hodnotu 4,75, což je hodnota pH acetátového pufru. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 16.

**Tab. 16.** Podmínky elektrolýzy a množství získaného kovového zinku.

Stanovení č.	I [A]	U [V]	t [min]	m <sub>Zn</sub> [g]	pH [1]
1	0,19-0,18	4,0	240	0,7646	4,75
2	0,16	4,0	280	0,7238	4,75
3	0,19-0,20	4,0	240	0,7691	4,75

Touto metodou byl získán kovový zinek s výtěžností cca 88 %. Při pozorování elektrolýzy po určité době docházelo k rozpouštění vyloučeného zinku na katodě, čímž mohla být ovlivněna výtěžnost elektrolýzy.

#### 6.2.5 Jiné metody

Na konci experimentu byly provedeny pokusy se získáním ZnSO<sub>4</sub> a blíže neidentifikovatelného produktu (produktu AC). Při míchání 5 g vzorku odpadu s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vzniklo cca 4,1254 g ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O. Účinnost reakce byla 68 %.

Při smíchání vzorku odpadu s HCl, aktivního uhlí, povaření směsi a přefiltrováním za tepla ve filtrátu vznikaly krystaly zabarvené lehce do oranžova kvůli obsahu železa. Po odfiltrování nadbytečné koncentrované HCl byly krystaly rozpuštěny v acetonu, kdy docházelo k vymytí železa z krystalů a krystaly se změnilly v jemný bílý prášek = produkt AC. Produkt AC byl odfiltrován a roztok acetonu byl použit na elektrolýzu s hliníkovou katodou a platinovou anodou při napětí 4 V po dobu 1,5 hodiny. Během elektrolýzy se na katodě nevysrážel žádný kovový zinek. Celkem se z 5 g vzorku odpadu získalo 0,9928 g produktu AC. Ze získaných sloučenin ZnSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O a produktu AC byly připraveny vodné roztoky, v kterých byl stanoven obsah Cl<sup>-</sup>, Zn a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tabulce 17.

**Tab. 17.** Obsah  $\text{Cl}^-$ , Zn a  $\text{NH}_4^+$  ve vodných roztocích připravených ze získaných sloučenin.

Produkt	$m_{\text{Cl}^-}$ [g/kg]	$m_{\text{Zn}}$ [g/kg]	$m_{\text{NH}_4^+}$ [g/kg]
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	4,6	190,0	5,9
Produkt AC	585,6	110,8	17,7

Získaný  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  obsahoval cca 68 % Zn a produkt AC 40 % Zn z 5 g původního odpadu.

## 7 ZÁVĚR

V diplomové práci byl analyzován odpad ze žárového zinkování a byly navrženy i experimentálně ověřeny metody pro recyklaci zinku z daného odpadu.

Část diplomové práce je zaměřena na metody recyklace zinku z odpadu. Odpad byl rozpouštěn ve zvoleném činidle ( $H_2SO_4$ , NaOH, Chelaton 3 a  $CH_3COOH$ ) o zvoleném objemu a koncentraci a byl připraven i vodný výluh dle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Pomocí AAS byly změřeny koncentrace zinku ve výluhu a v roztocích. Destilovaná voda není vhodná jako rozpouštěcí činidlo zinku z odpadu, protože zinek je v odpadu pravděpodobně obsažen ve formě ZnO či jako kovový zinek, které nejsou ve vodě rozpustné. Koncentrace zinku ve vodném výluhu byla 0,00473 g/l. Největší účinnost převodu zinku z odpadu do roztoku měla 1 mol/l  $CH_3COOH$  a 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ . Nejvyšší koncentrace zinku 0,2935 g/l byla v roztoku, který byl připraven smícháním 5 g vzorku odpadu s 50 ml 1 mol/l  $CH_3COOH$ . V případě kyselých roztoků, kde je Zn obsažen jako  $Zn^{2+}$  se efektivním postupem získání zinku jeví elektrolýza. Dle informací v literatuře [3] má na jakost katodového zinku a na životnost olověných anod vliv přítomný chlor v elektrolytu. Proto byly navrženy postupy pro odstranění  $Cl^-$  před elektrolýzou.

V první metodě byly chloridy z odpadu odstraněny vařením pevného odpadu s CaO za vzniku  $CaCl_2$  (aq) a  $NH_3$  (g). Odfiltrovaný pevný zbytek o obsahem nerozpuštěného zinku byl rozpuštěn v  $H_2SO_4$ , zbytkový odpad se odfiltroval a z kyselého filtrátu se získal zinek elektrolýzou. Touto metodou byl získán z 15 g odpadu zinek ve formě šedé sraženiny o hmotnosti 0,411 g. Okolnost, že se na katodě nevyloučil žádný kovový zinek je asi dána hodnotou pH elektrolytu. Zároveň byly získány 2 vedlejší produkty a to 250 ml 0,5% vodného amoniaku a 10,3288 g  $CaCl_2 \cdot H_2O$  z 15 g odpadu. Účinnost odstranění chloridů byla 99 %.

Druhou metodou se odstranily chloridy z kyselého roztoku pomocí  $AgNO_3$  za vzniku nerozpustné sraženiny AgCl. Elektrolýza byla provedena u kyselého roztoku zbaveného chloridů, ale při použití  $AgNO_3$  se do roztoku dostalo přebytečné množství Ag, které se při elektrolýze vysráželo společně se Zn na katodě. Tato metoda není vhodná, protože byla získána směs Zn+Ag.

Účelem další metody bylo získat elektrolytický zinek z roztoku  $CH_3COOH$  bez odstranění chloridů. Touto metodou se zinek vylučoval na katodě v kovové formě a na

dotek vysrážený zinek držel pevně. Účinnost získání zinku elektrolyticky z  $\text{CH}_3\text{COOH}$  roztoku je 88 %.

Další pokus jak získat zinek z odpadu, bylo loužení odpadu v koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s přidavkem vody, kdy byl zinek získán ve formě krystalů  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . Výtěžnost zinku z původních 5 g odpadu byla 68 %.

Při obdobném pokusu, kdy rozpouštěcím činidlem byla koncentrovaná  $\text{HCl}$ , byl získán zinek v blíže neidentifikovaném produktu (produkt AC), který obsahoval  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Zn}$  a  $\text{NH}_4^+$ . Výtěžnost zinku z původních 5 g odpadu byla 40 %.

Nejvyšší účinnost regenerace zinku má metoda, při které se z vodného výluhu a zásaditého roztoku odpadu získá pevný  $\text{ZnS}$  pomocí srážecích činidel (10 % roztok  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  a  $\text{Na}_2\text{S}$  o koncentraci 1 mol/l). Při srážení  $\text{ZnS}$  v zásaditém roztoku vzniká velmi jemná sraženina, která při odfiltrování vytvořila na filtru špatně propustnou vrstvu. Z 15 g původního odpadu bylo touto metodou získáno 6,736 g  $\text{ZnS}$ , což je cca 108 % účinnost výtěžnosti zinku. Vysoká účinnost metody se dá vysvětlit nehomogenitou odpadu či v rámci experimentální chyby při analytických metodách stanovení. Vysušením extraktu roztoku bylo získáno 5,6 pevného  $\text{NH}_4\text{Cl}$  z 15 g odpadu.

Z uvedených metod regenerace zinku z odpadu vyplývá, že nejlepší metodou je získat zinek z odpadu ve formě  $\text{ZnS}$  a nejjednodušší způsob získání zinku se jeví elektrolýza roztoku  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1 ] Vojtěch D., *Skripta - Kovové materiály*, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006
- [2 ] Arnika. *Zinek* [online] [cit. 2016-04-01] Dostupné z: <http://arnika.org/zinek>
- [3 ] Metalurgie neželezných kovů. *Zinek* [online] [cit. 2016-04-01]  
Dostupné z: <http://nom.wz.cz/KOVY/zinek.htm>
- [4 ] Kinc M., *Bakalářská práce - Povrchová úprava slitin zinku*, Vysoké učení technické v Brně, 2013
- [5 ] Toužín J., *Skripta - Stručný přehled chemie prvků*, Masaryková univerzita, 2008
- [6 ] Periodická tabulka - chemické prvky. *Zinek* [online] [cit. 2016-04-01]  
Dostupné z: <http://www.prvky.com/30.html>
- [7 ] Ministerstvo životního prostředí Česká geologická služba. Surovinové zdroje České republiky - *Nerostné suroviny 2014*
- [8 ] Štefka M., *Bakalářská práce - Zinek a jeho sloučeniny*, Vysoké učení technické v Brně, 2010
- [9 ] Emily P. Rhodes, Zhiyong Ren, David C. Mays, *Zinc Leaching from Tire Crumb Rubber*, Environ. Sci. Technol., 2012
- [10 ] Fanule S. Degaffe, Andrew Turner, *Leaching of zinc from tire wear particles under simulated estuarine conditions*, Chemosphere, 2011
- [11 ] The European Food Information Council. Význam zinku ve výživě [online] [cit. 2016-03-06]  
Dostupné z: <http://www.eufic.org/article/cs/nutrition/vitamins-minerals-phytonutrients/artid/vyznam-zinku-ve-vyzive/>
- [12 ] World Health Organization, *Trace elements in human nutrition and health*, s. 72-100, Geneva 1996
- [13 ] Asociace českých a slovenských zinkoven (AČSZ). *Příručka zárového zinkování*. Ostrava 2011
- [14 ] Ministerstvo životního prostředí Česká geologická služba - Geofond. Surovinové zdroje České republiky - *Nerostné suroviny 2005*, s. 41



- [15 ] Pirošková J., Trpčevská J., Sminčáková E., *Štúdium optimálnych podmienok prevodu zinku do roztoku z nebezpečného odpadu - salmiakového steru*, Waste Forum, ročník 2014, s. 151-159
- [16 ] Dvořák P., Jandová J., *Zinc recovery from chloride-bearing galvanizing waste*, Acta Metallurgica Slovaca, ročník 12, 2006, s. 90-94
- [17 ] Formánek J., Jandová J., Sís J., *Přehled hydrometalurgických technologií pro získávání Zn a Mn z odpadních alkalických a zinko-chloridových Zn/MnO<sub>2</sub> baterií*, Chemické listy 106, 2006, s. 350-356
- [18 ] Dvořák P., Jandová J., *Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash*, Elsevier hydrometallurgy 77, 2005, s. 29-33
- [19 ] Ducan D. W., *Electrolysis of zinc chloride*, patentováno březen 1954, Portsmouth
- [20 ] Subbaiah T.N., S.C. Mallick, I.N. Bhattacharya, S. Anand, R.P. Das, *Preparation and characterisation of ferrite grade zinc oxide from zinc ash*, The European Journal of Mineral processing and Environmental Protection, červenec 2004
- [21 ] Bednařík V., Vondruška M., Koutný M., *Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions*, Univerzita T. B., Journal of Hazardous Materials, s. 139-145, 2005
- [22 ] Kafka z., Punčochářová J., *Využití prosequ solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech*, Vysoká škola chemicko-technologická Ústav chemie ochrany prostředí, Praha 2000
- [23 ] S. L. Brown, R. L. Chaney, J. S. Angle and A. M. Baker, *Phytoremediation Potential of Thlaspi caerulescens and Bladder Campion for Zinc- and Cadmium-Contaminated Soil*, Alliance of Crop, Soil and Environmental Science Societies (ACSSSESS), Vol. 23 No. 6, s. 1151 - 1557, 1993
- [24 ] Brož J. a kolektiv, *Základy fyzikálních měření*, vyd. Státní pedagogické nakladatelství Praha 1965, s. 89. ISBN26-924-67
- [25 ] Ing. Židek, Ing. Kurková, *Návod do cvičení z laboratoří stavebních hmot - Stanovení sypné hmotnosti*, Vysoká škola báňská, Laboratoř stavebních hmot 2005

- [26 ] Holzbecher Z., *Návody pro laboratorní cvičení z chemické analýzy*,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 1981
- [27 ] Tomašík M., *Diplomová práce - Stabilizace/solidifikace kyselého odpadu z obsahem aminů*, Univerzita T. Bati, Fakulta technologická 2012

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

XRF    Rentgenová fluorescenční spektroskopie

RL     Rozpuštěné látky

AAS    Atomový absorpční spektrofotomet

AC     Označení získaného produktu

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1.	Technologie žárového zinkování suchým způsobem .....	21
Obrázek 2.	Technologie žárového zinkování mokrým způsobem .....	21
Obrázek 3.	E-pH diagram pro systém Zn-H <sub>2</sub> O .....	24
Obrázek 4.	Schéma destilační aparatury .....	35
Obrázek 5.	XRF spektrum lehkých prvků v odpadu .....	38
Obrázek 6.	XRF spektrum těžkých prvků v odpadu .....	38
Obrázek 7.	XRF spektrum těžkých prvků v odpadu - přiblížení špatně viditelných píků .....	39
Obrázek 8.	Schéma postupu získání pevného ZnS .....	46
Obrázek 9.	Schéma postupu odstranění Cl <sup>-</sup> z pevného odpadu .....	49
Obrázek 10.	Schéma postupu odstranění Cl <sup>-</sup> po luhoání v H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	50

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1.	Limitní koncentrace nečistot v ZnSO <sub>4</sub> elektrolytu.....	24
Tabulka 2.	Stanovení hustoty petroleje a odpadu pomocí pyknometrie. ....	38
Tabulka 3.	Stanovení sypné hmotnosti odpadu.....	38
Tabulka 4.	Chelatometrické stanovení zinku v odpadu. ....	40
Tabulka 5.	Stanovení chloridů v kyselých roztocích. ....	41
Tabulka 6.	Stanovení chloridů ve vodném výluhu 100 g/1 l. ....	41
Tabulka 7.	Stanovení obsahu NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> v kyselém výluhu. ....	42
Tabulka 8.	Gravimetrické stanovení síranů ve vodném výluhu.....	42
Tabulka 9.	Stanovení rozpuštěných látek ve vodném výluhu (100g / 1 l). ....	43
Tabulka 10.	Srovnávací tabulka hodnot s limity ČSN EN.....	43
Tabulka 11.	Koncentrace zinku ve výluzích a roztocích. ....	44
Tabulka 12.	Zbytkové koncentrace zinku po vysrážení pomocí 2 mol/l NaHCO <sub>3</sub> . ....	45
Tabulka 13.	Koncentrace zinku ve vodném výluhu po vysrážení.....	46
Tabulka 14.	Spotřeby činidel, množství pevného ZnS a pevného zbytku. ....	48
Tabulka 15.	Získané množství zinku a vedlejších produktů. ....	49
Tabulka 16.	Podmínky elektrolýzy a množství získaného kovového zinku. ....	52
Tabulka 17.	Obsah Cl <sup>-</sup> , Zn a NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ve vodných roztocích připravených ze získaných sloučenin. ....	53

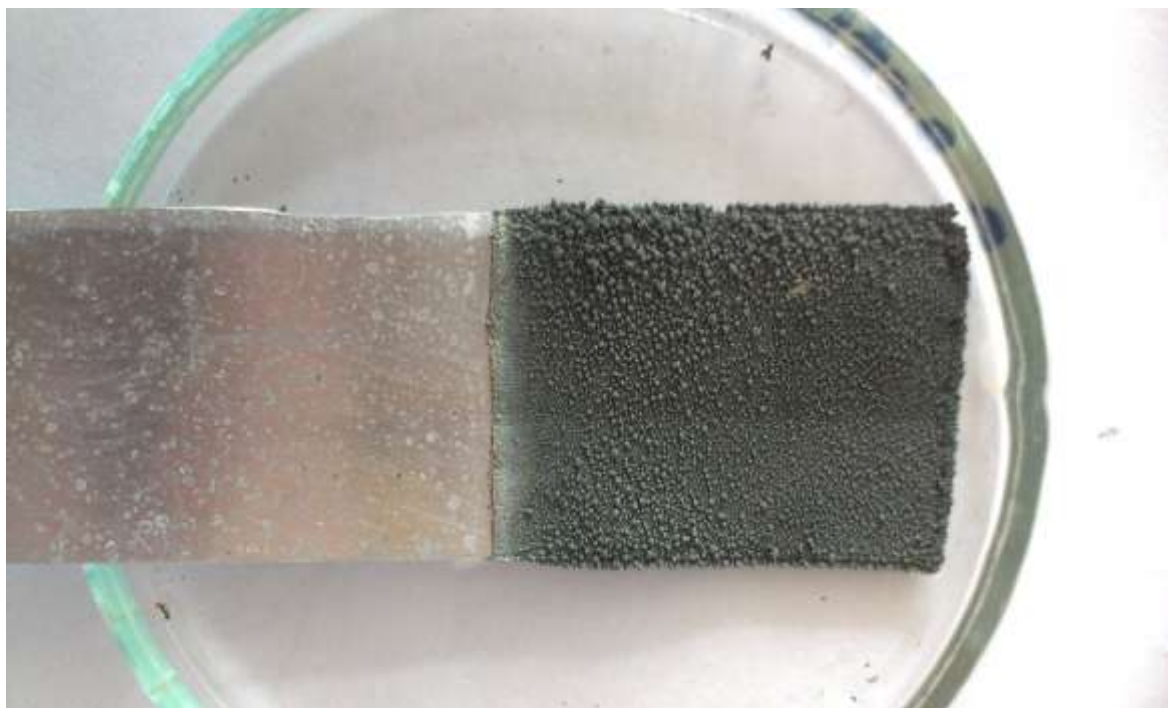
## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I. Získaný zinek

## PŘÍLOHA P I: ZÍSKANÝ ZINEK



ZnS z vodného výluhu



Kovový zinek z elektrolýzy  $\text{CH}_3\text{COOH}$  roztoku