

# Zneškodnění odpadu s obsahem cínu

Bc. Martina Kopová

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

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

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši o odpadech obsahujících cín, o způsobech jejich zneškodňování a o regeneraci cínu z těchto odpadů.
2. Dále provedte literární rešerši o stabilizaci/solidifikaci odpadů obsahujících těžké kovy.
3. Provedte laboratorní experimentální studii stabilizace/solidifikace dodaného odpadu s obsahem cínu.
4. Pokuste se navrhnout a experimentálně ověřit postup na získání a regeneraci cínu z daného odpadu.
5. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Časopisy Odpady, Odpadové fórum, Waste, časopisy abstrahované v databázi Web of Science, Sbírka zákonů ČR.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

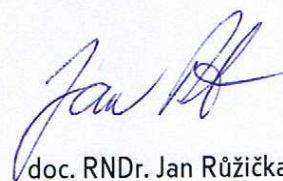
Termín odevzdání diplomové práce:

**14. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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

## 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 .....

.....

---

<sup>1)</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 nevýdělečně 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 nahlížení 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 pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

<sup>2)</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>3)</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, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá zneškodněním odpadního kalu s obsahem kovů, zejména cínu. V experimentální části byla testována regenerace cínu z odpadního kalu vyluhováním v KOH nebo NaOH. Koncentrace cínu v alkalickém výluhu odpadního kalu byla stanovena atomovou absorpční spektrometrií. Kvalitativní zastoupení prvků obsažených v odpadním kalu bylo stanoveno energodisperzní rentgenovou fluorescenční spektrometrií. Dále byla testována stabilizace/solidifikace odpadního kalu do geopolymery.

Klíčová slova:

geopolymer, rentgenová fluorescenční spektrometrie, atomová absorpční spektrometrie, cín, regenerace cínu, vyluhování, stabilizace/solidifikace

## **ABSTRACT**

This thesis deals with the disposal of waste sludge containing metals, particularly tin. In the experiment, the recovery of tin from waste sludge was tested by leaching in KOH or NaOH. The concentration of tin in alkaline liquor of waste sludge was determined by an atomic absorption spectrometry. The qualitative representation of the elements contained in the waste sludge was determined by energodispersive X-ray fluorescence spectrometry. Was also tested stabilization/solidification of waste sludge into geopolymer was also carried out .

Keywords:

geopolymer, X-ray fluorescence spectrometry, atomic absorption spectrometry, tin, recovery of tin, leaching, stabilization/solidification

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení a četné konzultace, které mi pomohly při psaní této práce. Také děkuji laborantkám paní Zbrankové a paní Neprašové za ochotu a pomoc při řešení experimentální části.

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

Ve Zlíně,

.....

Podpis

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 TĚŽKÉ KOVY</b> .....	<b>12</b>
1.1 CÍN A JEHO SLOUČENINY .....	12
1.2 TĚŽBA CÍNU A JEHO ZÁSoby V ČR .....	13
1.3 RECYKLACE .....	13
<b>2 METODY REGENERACE CÍNU</b> .....	<b>15</b>
2.1 EXTRAKCE A REGENERACE ELEKTROLYTICKOU RAFINACÍ PEVNÉHO ODPADU .....	15
2.2 REGENERACE CÍNU TAVENÍM.....	16
2.3 ELEKTROLYTICKÁ REGENERACE.....	16
2.3.1 Regenerace mědi a cínu z odpadního odcínovacího roztoku .....	16
2.3.2 Regenerace kovů z odpadních lázní .....	17
2.4. NÁVRH TRVALE UDRŽITELNÝCH TECHNOLOGIÍ PRO ODCÍNOVACÍ ROZTOK.....	18
<b>3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ</b> .....	<b>20</b>
3.1 POJIVA A ADITIVA POUŽÍVANÁ PŘI SOLIDIFIKACI .....	20
3.2 ODPADNÍ KALY.....	21
3.2.1 Solidifikace bentonitového kalu s obsahem těžkých kovů.....	21
3.3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE DO GEOPOLYMERU.....	22
3.4 HODNOCENÍ SOLIDIFIKOVANÉHO ODPADU .....	22
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>24</b>
<b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>25</b>
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	25
4.2 ODPAD .....	25
4.3 JÍL S-N .....	25
4.4 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY .....	25
4.5 POUŽITÉ METODY .....	26
4.5.1 Stanovení sušiny odpadního kalu .....	26
4.5.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie .....	27
4.5.3 Vyluhování odpadního kalu v roztocích KOH.....	27
4.5.4 Atomová absorpční spektrometrie .....	28
4.5.5 Regenerace cínu vyluhováním .....	29
4.5.6 Příprava zkušebních těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu .....	30
4.5.7 Stanovení pevnosti v tlaku těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu .....	32
4.5.8 Provedení testů vyluhovatelnosti zkušebních těles .....	33
<b>III VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>35</b>
<b>5 VYLUHOVÁNÍ KALU A REGENERACE CÍNU</b> .....	<b>36</b>



5.1	ZÁKLADNÍ CHARAKTERIZACE ODPADNÍHO KALU.....	36
5.2	VYLUHOVÁNÍ ODPADNÍHO KALU V ROZTOCÍCH ALKALICKÝCH HYDROXIDŮ.....	37
<b>6</b>	<b>STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADNÍHO KALU.....</b>	<b>42</b>
6.1	MĚŘENÍ PEVNOSTI V TLAKU ZKUŠEBNÍCH TĚLES.....	42
6.2	TESTY VYLUHOVATELNOSTI ZKUŠEBNÍCH TĚLES .....	43
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>46</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>47</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>50</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>51</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>52</b>
	<b>EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE.....</b>	<b>53</b>

## ÚVOD

Celosvětová rostoucí výroba v průmyslu trvale zvyšuje spotřebu kovů a to jak železných, tak i neželezných. Tuto rostoucí spotřebu nestačí krýt tuzemská výroba hutnictví železa ani hutnictví neželezných kovů. S vývojem nových technologií globálně spotřeba kovů stoupá. Vzniká tedy otázka, která je aktuálnější, jak dlouho ještě kovy na zeměkouli vydrží? Zpomalení úbytku světových zásob a zdrojů je recyklace nedostatkových kovů. Dosloužilé elektrospotřebiče mohou být cenným zdrojem druhotných surovin. Se zvyšující se životní úrovní obyvatelstva vzniká stále více odpadního materiálu. Tyto odpady by neměly končit na skládkách, protože negativně ovlivňují životní prostředí.

Výzkumná Fraunhoferova organizace v Německu společně s dalšími sestavily tabulku s údaji a těžbě 10 kovů, které jsou považovány za strategické a jejich zásoby za kritické. Mezi tyto kovy patří mimo jiné i cín. Podle údajů UNCTAD představuje recyklovaný kov jen 10 % světové spotřeby cínu. Nedostatek kovů může vést k problémům v elektrotechnice a high-tech oborech [1, 2].

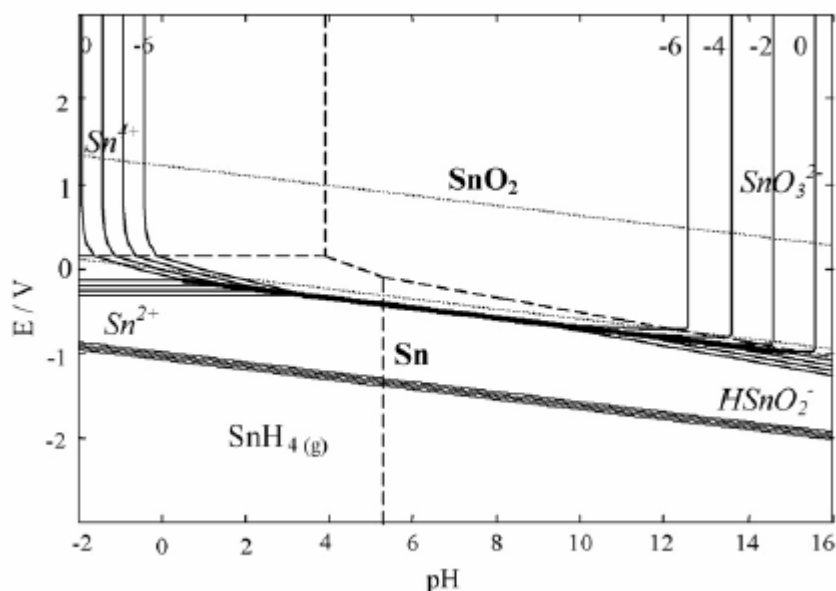
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 TĚŽKÉ KOVY

Těžké kovy patří mezi nejrizikovější kontaminanty, které se dostávají do vodních toků a jsou toxické pro vodní organismy. Potravním řetězcem se dostávají k vyšším trofickým úrovním až k člověku. Karcinogenitu nebo teratogenitu projevují již při nízkých koncentracích. Mezi těžké kovy patří např. olovo, cín, měď, kadmium, rtuť, nikl, hliník, zlato, stříbro, platina. Zdroje těžkých kovů jsou výfukové plyny aut, cigaretový kouř, zubní materiály, mořské ryby, produkty pěstované podél silnic či pracovní prostředí [3,4].

### 1.1 Cín a jeho sloučeniny

Cín patří k nejstarším známým kovům, je lidstvu znám již od starověku. Jeho chemická značka je Sn, latinský název Stannum. Jeho protonové číslo je 50. Cín je stříbrobílý lesklý kov. Není příliš tvrdý, je značně tažný. Lze válcovat na velmi tenkou vrstvu – staniol. Má nízký bod tání, je kujný a dobře odolný vůči korozi. Jeho hustota je  $5,77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství  $\text{Sn}^{+2}$  a  $\text{Sn}^{+4}$  [5]. Formy cínu ve vodném roztoku popisuje E-pH diagram (viz. Obr.1). Hlavní užití cínu je pro výrobu pájek (35 %), pro pocínování plechů (25 %) a pro výrobu chemikálií (15 %). Další užití je pro výrobu slitin [1].

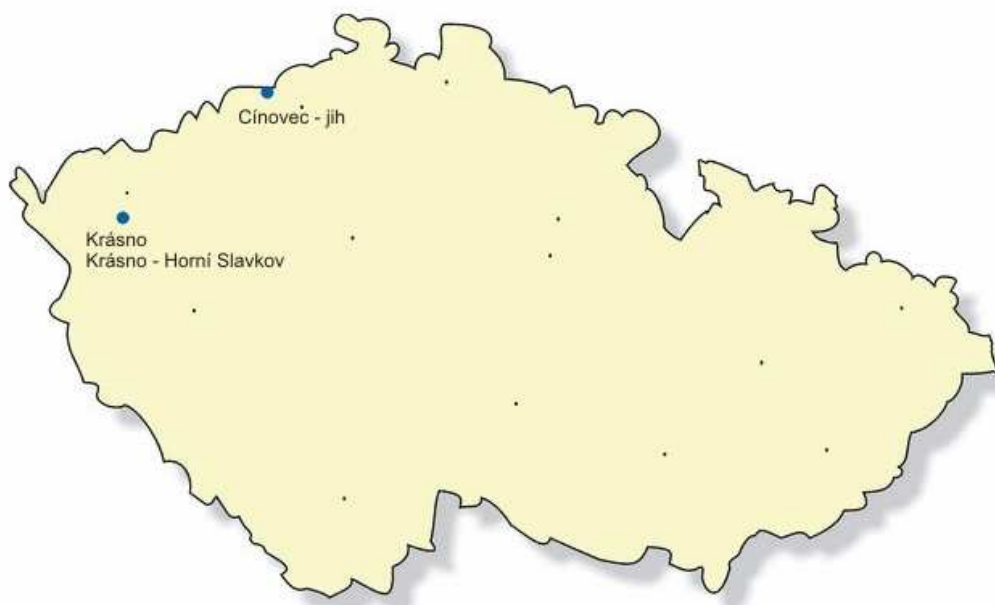


Obr. 1 E-pH diagram cín-dusičnan-voda [6]

Organické sloučeniny cínu jsou toxičtější než anorganický cín a jeho soli, které jsou z těla rychle vylučovány. Organické sloučeniny cínu poškozují ledviny a centrální nervovou soustavu. Pro svou odolnost vůči teplu se používají jako stabilizátory PVC. Používají se také jako biocidy. Jsou bioakumulativní a persistentní. Sloučeniny cínu se používají i na výrobu mléčného skla, bílých glazur, leštících prášků a jako mořidla [7].

## 1.2 Těžba cínu a jeho zásoby v ČR

Hlavní ložiskové zdroje cínu jsou v oblasti Krušných hor. Zásoba cínu v ČR činila 174500 tun. Světové zásoby jsou asi 6,1 milionů tun. Cínová ložiska v Krušnohorské oblasti jsou v podstatě vytěžena. Pouze ve Slavkovském lese zůstaly zachovány těžitelné sekundární akumulace kasiteritu, což je hlavní cínová ruda [3].



Obr. 2 Ložiska cínu v ČR [8]

## 1.3 Recyklace

Dnešní společnost potřebuje téměř všechny přirozeně se vyskytující chemické prvky. Vyhledávají se, těží a zpracovávají. Lidé si od počátku vyspívající společnosti uvědomovali význam potřeby nerostných surovin. Protože zdroje nerostných surovin jsou na zemském povrchu rozloženy nerovnoměrně, vedou a i v minulosti se vedly o ně spory. Spotřeba nerostných surovin stále stoupá

a proto je třeba recyklace a využití druhotných surovin. V ČR je využívání druhotných surovin zatím celkem nízké [9].

## 2 METODY REGENERACE CÍNU

Dosloužilé elektrospotřebiče by neměly končit v komunálním odpadu a poté na skládkách, protože obsahují nebezpečné složky, které v případě úniku negativně ovlivňují životní prostředí. Dalším důležitým hlediskem je, že mohou sloužit jako zdroje druhotných surovin a je možné tyto materiály dále využít. Desky s plošnými spoji obsahují cín, který se nachází podle vyhlášky ministerstva životního prostředí na "zeleném" seznamu odpadů [10].

### 2.1 Extrakce a regenerace elektrolytickou rafinací pevného odpadu

Saleh a kolektiv z Helwan Univerzity a Mansoura Univerzity laboratorně zkoušeli provést extrakci z vyluhovací lázně obsahující cín, antimon a zlato. Vyhodnotili parametry, které ovlivňují vyluhovací proces jako např. koncentraci kyseliny, čas míchání a teplotu. Maximální regenerace zlata z organické fáze byla dosažena při použití thiomocoviny s HCl. Extrakce antimonu z vyluhovací lázně byla kvantitativně získána použitím Aliquat-336 v petroleji po oxidaci 8% jodistanem sodným. Aliquat-336 je ve vodě nerozpustná kvartérní amonná sůl vytvořená metylací směsi C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub> řetězců. Sb(V)-Aliquat-336 ion v organické fázi byl oddělen jako Sb<sup>3+</sup> redukcí s 1M-kys. šťavelovou, pak byl vysrážen jako Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sulfidem sodíku a nakonec redukován na antimon vodíkem. Forma Sn<sup>4+</sup> ve vyluhovací lázni byla redukována na Sn<sup>2+</sup> zinkovými granulemi (viz 2.1.2) [11].

#### 2.1.1 Vyluhování zlata, cínu a antimonu

Při pokusu nejprve byly cín, antimon a zlato louženy. Přesná navážka pevného kalu se umístila do Erlenmayerovy baňky, která obsahovala 2M-HCl. Tato směs se probublávala chlorem po dobu 1 h. Poté byl tento roztok protřepáván při 60°C po dobu 6 h a filtrován. Vyluhovací tekutina a promývací roztok 2M-HCl byly shromážděny a doplněny na objem 200 ml 0,5-M HCl [11].

#### 2.1.2 Regenerace cínu z vyluhovací lázně

Po vyluhování tekutina obsahující 6M-HCl a Sn<sup>4+</sup> byla protřepána s 6,5% (w/v) zinkovými granulemi po dobu 2h při 60°C. Reakční směs pak byla filtrována. Zinkové granule redukovaly Sn<sup>4+</sup> na Sn<sup>2+</sup>. Filtrát obsahující Sn<sup>2+</sup> byl pak třepán s 10% (w/v) Aliquatu-336 v petroleji obsahujícího bezvodý Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po dobu 15 min. Vyprodukovaný iontový asociál Sn<sup>2+</sup> - aliquat-336 v organické fázi byl oddělen 1M-NaOH pod probubláváním dusíkem.

Sraženina oxidu  $\text{Sn}^{2+}$  pak byla oddělena, vymytá horkou vodou, sušena při  $120^\circ\text{C}$  a nakonec redukována vodíkem na Sn [11].

## 2.2 Regenerace cínu tavením

Pro získání kovů z elektroodpadů se používá tavení. Jednotlivé části jsou nejprve ručně separovány od plastů a poté kovové části dány do tavicí pece. V ČR tuto metodu provádí např. firma Bambas Elektroodpady s.r.o. Tato firma se zabývá zpracováním elektrošrotu, zpracováním a regenerací cínoolověných a bezolovnatých pájek, strusek a jiných sloučenin. Tyto materiály jsou ve firmě demontovány, separovány na jednotlivé druhy a připraveny k využití jako druhotná surovina. Firma vykoupí odpady, které obsahují zbytky cínových slitin. Tento odpad ve formě stěrů se taví v kelímkové peci několik hodin. Kelímkové pece jsou určeny k tavení barevných a drahých kovů. Po přetavení se kov odleje do speciálních forem (dle přání zákazníka). Výsledným produktem je slitina cínu jako druhotná surovina, připravena na další výrobní procesy. Z roztaveného kovu se také odlévá reprezentativní vzorek, aby bylo zjištěno kvalitativní zastoupení kovů. Stanovení se provádí na rentgenovém fluorescenčním spektrometru EX-3600. Při procesu se oddělí prach, který má podobné složení jako vstupní surovina a je dále zpracováván. Znečišťující plyny uvolňující se během procesu tavení jsou zachytávány v absorbéru do alkalického roztoku [12].

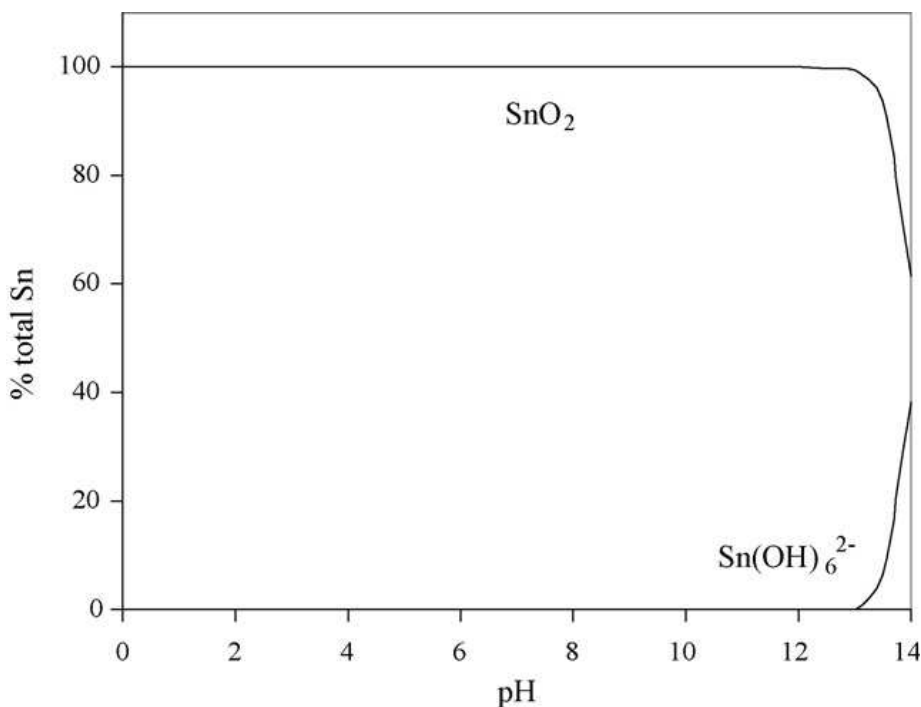
## 2.3 Elektrolytická regenerace

### 2.3.1 Regenerace mědi a cínu z odpadního odcínovacího roztoku

Při výrobě desek s plošnými spoji vzniká jako vedlejší produkt roztok obsahující suspendovaný cín a rozpuštěnou měď a železo. Regenerace těchto kovů je ekologicky a ekonomicky výhodná. Vědci se zaměřili na metody procesu regenerace kovu, přičemž nejprve prozkoumali termodynamiku systému. Použitím simulace MINEQL+ byly spočítány iontové síly. MINEQL+ je plně vybavený program, který umožňuje vytvořit si vlastní model chemické rovnováhy. Studie ukázala, že rozpuštěná měď a suspendovaný oxid cíničitý mohly být filtrovány, jestliže pH bylo udržováno mezi -0,4 a 2,4. Rozpuštěná měď by pak mohla být odstraněna elektrolytickým vylučováním [6].



Chemickou formu cínu v 1M dusičnanovém roztoku ukazuje Obr. 3. V rozmezí pH 0 – 12 se cín vyskytuje ve formě pevného  $\text{SnO}_2$ . Až v silně zásaditém prostředí okolo pH = 13 se začne  $\text{SnO}_2$  rozpouštět na  $\text{Sn(OH)}_6^{2-}$  [6].



Obr. 3 Rozpustnost oxidu cíničitého v závislosti na pH [6]

### 2.3.2 Regenerace kovů z odpadních lázní

Pro regeneraci cínu se nejčastěji používá vyčerpaný roztok chloridu měďnatého. V současné době je velká část kyselých odpadů chloridu měďnatého a odpadů z odcínování upravováno neutralizací, což má za následek odpadní kovové kaly, které často končí na speciálních skládkách. Aby se takto neplýtvalo cennými přírodními zdroji, jsou vyvíjeny metody pro regeneraci těchto odpadních lázní. Protože koncentrace kovů je relativně vysoká ve spotřebovaném odcínovacím roztoku, zdá se být přijatelná elektrolytická regenerace. Nicméně elektrolytické pokovování je možné pouze z elektrolytických systémů, které jsou pravými roztoky (tvořeny homogenní jednofázovou soustavou). Scott a kolektiv (1997) studovali elektrochemickou recyklaci všech kovů z vyčerpaného na kys. dusičné založeného odcínovacího roztoku, tak jako kombinaci elektrochemického ukládání mědi a srážení cínu a olova, následuje proces v recyklační peci. Jejich studie ukázala dvě omezení v poku-

sech s recyklací komerčního oddělení roztoků. Za prvé, cín má schopnost tvořit s mědí a olovem slitiny, které znemožňují separaci kovů. Za druhé, protože v komerčních oddělovacích roztocích jsou přísady, současná schopnost skládkování kovů je nižší u komerčních oddělovacích roztocích než u roztoků složených výlučně z kyseliny dusičné a kovů. Také vylučovací potenciály komerčních oddělovacích roztoků jsou negativnější, což vede k vyšší spotřebě energie. Scoot a kolektiv tedy ve svém experimentu použili vodný roztok kyseliny dusičné, který byl kompatibilnější s elektrochemickým recyklačním procesem. Koncentrace kyseliny dusičné byla tedy nižší (1,4–2,1 M) v jejich experimentu než v komerčním na kyselině založeném odcínovacím roztoku (5 M). Také zjistili, že zředěnější roztok selektivněji odděluje cín z desek s plošnými spoji v podstatně vyšší rychlosti. Po oddělovacím procesu se oxid cíničitý sráží z roztoku. Ve svých experimentech Scoot a kolektiv nejprve separují oxid cíničitý z roztoku filtrací. Získaná sraženina může být rozpuštěna v kyselině chlorovodíkové při zahřívání. Cín se poté nacházel v roztoku ve formě  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ . Cín může být elektrolyticky nanášen na stacionární nerezové ocelové elektrody. Tento proces regenerace cínu je poněkud komplikovaný a energeticky náročný. Po zfiltrování oxidu cíničitého, roztok obsahuje především měď a olovo. Měď může být elektrolyticky nanášena s vysokou proudovou účinností. Uložení mědi je také selektivnější v přítomnosti olova, protože při elektrolytickém pokovování je potenciál olova zápornější než u mědi. Tímto způsobem lze dosáhnout vysoké čistoty mědi. Po regeneraci cínu a mědi, olovo může být elektrolyticky pokovováno na stacionární ocelové elektrodě. Avšak problémem je, že olověné usazeniny mají tendenci odpadávat od elektrody a znovu se rozpouštět v roztoku. Zde se tedy ukazuje stinná stránka chemické recyklace kovů z odpadního odcínovacího roztoku. Jako alternativu studovali Scott a kolektiv proces, který zahrnuje elektrochemickou recyklaci mědi a tavící recyklaci cínu a olova. V tomto procesu jsou cín a olovo vysráženy z vyčerpaného oddělovacího roztoku jako oxid cíničitý a síran olovnatý [13].

#### 2.4. Návrh trvale udržitelných technologií pro odcínovací roztok

Keer (2004) diskutuje o trvale udržitelných technologiích pro regeneraci cínu pomocí iontově-výměnné membránové technologie v kombinaci s jinými technologiemi. Proces by byl rozdělen do tří operací: regenerace kyseliny, regenerace kovu a filtrace. Regenerace kyselin by byla provedena difúzní dialýzou. V jedné cele by byla voda a ve druhé kyselý odcínovací roztok. Cely jsou odděleny iontově-výměnnou membránou, která blokuje transport kovových iontů a zároveň umožňuje průchod vodíkových iontů a dusičnanů. Difúzní dialýza

je založena na koncentračním gradientu mezi dvěma celami, které činí celkovou účinnost procesu přímo závislou na povrchu iontově-výměnné membrány. V průmyslovém měřítku se postupuje tak, že se sloučí několik dvoucelových oddělení za sebou, aby bylo možné pracovat s velkými objemy roztoku. Hlavní výhodou tohoto procesu je, že spotřeba energie není vysoká. Regenerovaná kyselina by mohla být po přidání přísad znovu použita při od-cínovacím procesu. Jakmile by byla kyselina regenerována, navrhuje Keer membránovou filtraci pro odstranění oxidu cíničitého. Protože částice oxidu cíničitého jsou velmi jemné, je vhodná ultrafiltrace (velikost pórů 20-50 nm) a mikrofiltrace (velikost pórů 1  $\mu\text{m}$ ). Takto vyseparovaný oxid cíničitý může být prodán. Třetím krokem je potom regenerace ostatních kovů, které jsou přítomny v zařízení, elektrolyticky (viz 2.3.) [13].

### 3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ

Téma odpadů v dnešní době představuje široké spektrum problému. Produkce množství odpadů neustále stoupá vlivem průmyslové činnosti, technickému pokroku i nárůstu obyvatel. Proto je zapotřebí řešit otázku "Kam s nimi?" Vzniku odpadu se především musí předcházet, výrobky maximálně využívat a dále třídít a recyklovat. Ne každý odpad je však dále využitelný nebo recyklovatelný. Odpady mohou obsahovat toxické látky nebo vykazují nebezpečné vlastnosti. Proto je tedy nutno odpady zneškodňovat.

Stabilizace/solidifikace odpadů (S/S) zaujímá v hierarchii odpadového hospodářství významné místo. Tato metoda umožňuje převést nebezpečné odpady do fyzikálně a chemicky stabilní formy, čímž dojde ke zlepšení manipulovatelnosti s odpadem a k zamezení úniku škodlivých látek do prostředí [14,15]. Stabilizace využívá chemických reakcí k přeměně odpadu na jinou formu tak, aby nedocházelo k uvolňování polutantů do prostředí. Je to přeměna odpadu na nerozpustný produkt pomocí chemických procesů nebo jeho zachycení na vhodný sorbent. Solidifikace je přeměna kapalného nebo pevného odpadu pomocí matrice do tuhé formy vyznačující se dobrou fyzikální charakteristikou (nízkou propustností). Technologie S/S snižují mobilitu nebezpečných polutantů fyzikální a chemickou vazbou [16].

#### 3.1 Pojiva a aditiva používaná při solidifikaci

Při solidifikaci se používají anorganická i organická pojiva, případně jejich kombinace. Anorganická pojiva se dělí na hydraulická a nehydraulická. Hydraulická pojiva po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou. Do této skupiny pojiv patří látky na bázi cementu, jako jsou portlandské a struskoportlandské cementy, struskové cementy s vysokými sorpčními vlastnostmi a speciální rychlovažné cementy. Pevná matrice vzniká v důsledku hydratace hlavních krystalických složek portlandského cementu -dikalciua a trikalciukřemičitanů. Potřebná voda je přítomna buď v odpadu nebo se přidává zvlášť. Po kontaktu cementu s vodou začíná tuhnutí směsi a dochází ke zvyšování pH, zmenšuje se měrný povrch. K nejčastěji používaným nehydraulickým pojivům tuhoucím na vzduchu karbonizací vzdušným oxidem uhličitým patří bílé vápno a vápenný hydrát. Organická pojiva jsou využívána hlavně při solidifikaci radioaktivních odpadů. Do této skupiny pojiv patří například bitumenové živce, epoxidové pryskyřice nebo polyestery. Puzzolánová po-

řiva s vysokým obsahem sklotvorného materiálu netuhnou samovolně, ale pouze s přidáváním dalších látek, např. cementem nebo sádrou.

Pro zlepšení vlastností solidifikátů se k anorganickým pojivům přidávají různá aditiva, která přispívají k fyzikálně-chemickým interakcím v pevné fázi. Jako aditiva se používají např. rozpustné křemičitany nebo aktivní uhlí. Přídavkem bentonitu s obsahem sodíku se docílí adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů. Přídavkem křemičitanového prachu se zvyšuje pevnost v tlaku vzniklého solidifikovaného odpadu [17,18].

## 3.2 Odpadní kaly

Heterogenní suspenze anorganických a organických látek v kapalně fázi vznikající jako odpad v různých průmyslových procesech a technologiích. Často obsahují toxické složky, které představují riziko pro životní prostředí. Významným zdrojem znečištění životního prostředí jsou galvanické kaly, které vznikají při srážení těžkých kovů z odpadních vod a vyčerpaných lázní při technologiích povrchových úprav kovových výrobků [17].

### 3.2.1 Solidifikace bentonitového kalu s obsahem těžkých kovů

Odpadní kaly vznikají v různých odvětvích průmyslu. Produkce kalů v České republice neustále stoupá. Jednou z progresivních fyzikálně-chemických metod úpravy je jejich stabilizace/solidifikace, kdy přidáním vhodného pojiva dochází k vytvoření pevné matrice. Jako pojiva se používají nejčastěji různé typy cementu nebo sádra.

K solidifikaci byl použit kal vznikající v kovhutích z povrchových vod. Těžké kovy přítomny v těchto odpadních vodách se vážou na bentonit a vzniklý kal se považuje za nebezpečný odpad. Obsahuje sloučeniny olova, chromu a kadmia. Jako pojivový materiál byl použit cement nebo odpadní sádra a jako aditivum popílek. V laboratorním měřítku byla připravena řada vzorků s různým zastoupením odpadu, pojiva a aditiva a byla získána solidifikovaná tělesa. Tato tělesa byla podrobena testu vyluhovatelnosti a posuzovala se kvalita. Byla realizována simulace prostředí na skládkách a připraveny dva druhy kyselých výluhů. Jednalo se o roztok směsi minerálních kyselin, odpovídající působením kyselých dešťů a dále o roztok organické kyseliny (kyselina octová o hodnotě pH=3) simulující fázi kyselinotvorného kvašení na skládkách. Koncentrace těžkých kovů ve vyluzích solidifikovaných vzorků odpadů byly stanovovány metodou atomové absorpční spektrometrie. Výsledky analýz prokázaly, že vyluky cementu obsahovaly vysoké koncentrace chromu a olo-

va a byly silně zásadité. Ve vyluzích odpadní sádry byla zjištěna zvýšená koncentrace olova a kadmia. Obsah těžkých kovů byl dále zjišťován ve vyluzích solidifikovaného odpadu, obsahující bentonitový kal a cement v různých poměrech. Cementací bentonitového kalu došlo ke snížení vyluhovatelnosti olova a kadmia, ale zároveň se zvýšila koncentrace chromu. Všechny vyluky měly rovněž vysokou hodnotu pH. Při hodnocení mechanických vlastností připravených těles bylo zjištěno, že jejich pevnost je dobrá. Nejpevnější byl solidifikovaný odpad připravený v poměru cement:kal 1:0,5. Se zvyšujícím obsahem kalu mechanická pevnost klesala [19].

### 3.3 Stabilizace/solidifikace do geopolymery

Jako geopolymery jsou označovány anorganické polymerní materiály, které jsou připravovány polykondenzační reakcí hlinitokřemičitanových materiálů a vodního skla v alkalickém prostředí [20]. Geopolymery lze připravit z přírodních surovin jako je např. kaolinit, ale i z druhotných surovin vznikajících lidskou činností. Předpokládá se, že mechanismem geopolymery je polykondenzace monomerních prekursorů vzniklých rozpouštěním výchozí hlinito-křemičitanové suroviny [21].

Empirický vzorec geopolymery:  $M_n [-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O$  /1/

kde M je atom K, Na nebo Ca,  $n$  je stupeň polykondenzace,  $z$  je číslo 1,2,3 nebo vyšší. Základem geopolymerní sítě jsou tetraedry  $SiO_4$  a  $AlO_4$  spojené O můstky, kde následně vytváří řetězce či kruhy spojené Si-O-Al můstky [22].

### 3.4 Hodnocení solidifikovaného odpadu

Pro posouzení účinnosti solidifikace byla navržena řada analytických metod, které umožňují odpad charakterizovat a předpovídat jeho chování při skládkování, případně jiném využití. K vyhodnocení se provádí zkoušky pevnosti, při kterých se zjišťuje, jak bude daný solidifikovaný odpad snášet mechanické namáhání. Hodnocení fyzikální stability vypovídá o schopnosti materiálu odolávat změnám klimatických podmínek. Nejdůležitější součástí analytických zkoušek jsou vyluhovací testy, jejichž podstatou je vystavení S/S odpadu různým loužícím médiím na určitý časový interval a následné stanovení kontaminantů ve vyluhovacím médiu. Mezi tyto média patří destilovaná voda a vodné roztoky směsi kyseliny sírové a dusičné simulující působení kyselého deště, dále roztok kyseliny octové (viz 3.2.1). V České republice je provedení testu vyluhovatelnosti pro nebezpečné odpady sta-

noveno postupem daným vyhláškou MŽP č.338/97 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady [17]. K prozkoumání vnitřní struktury tuhých solidifikovaných odpadů se využívá instrumentální metoda nukleární magnetická rezonance. Dále se provádí biologické testy na posouzení potenciální toxicity solidifikačního pojiva a zhodnocení biodegradability matrice. Dalším možným využitím je stanovení akutní toxicity výluhů ze solidifikovaných těles. Biotesty zahrnují testy na rybách, perloočkách a zelených řasách. Moderní jsou v současnosti také bioluminiscenční testy [18].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Použité materiály

- Kyselina chlorovodíková (HCl p.a) 37%, dodavatel: Petr Lukeš, Uherský Brod
- Draselné vodní sklo s obsahem 21,7 % SiO<sub>2</sub> a 14,7 % K<sub>2</sub>O, KOMA s.r.o. Ústí nad Labem
- jíl S-N, dodavatel: sklopísek Střeleč a.s.
- Hydroxid sodný (NaOH p.a), dodavatel: Petr Lukeš, Uherský Brod
- Hydroxid draselný (KOH p.a), výrobní divize Chrudim
- Kyselina dusičná (HNO<sub>3</sub>) 65%
- Kyselina octová (CH<sub>3</sub>COOH) 99%

### 4.2 Odpad

Byl použit anorganický kal z čištění odpadních vod, který vzniká při výrobě zrcadel. Firma produkující tento odpad si nepřeje být jmenována. Množství vznikajícího kalu je 30 tun/rok. Obsah Sn stanoven producentem kalu je následující: 160-210 g/kg suš.

### 4.3 Jíl S-N

Jíl byl dodán firmou Sklopísek Střeleč a.s. Jeho složení je následující: 23,9 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 67,2 % SiO<sub>2</sub>; 0,24 % K<sub>2</sub>O; 0,12% CaO; 0,37% TiO<sub>2</sub>; 0,35 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzniká jako doprovodný produkt při úpravě písků. Jíl byl univerzitě poskytnut v mokřém stavu ve formě filtračních koláčů z kalolisu, poté byl vysušen a rozmělněn v kulovém mlýnu. Takto upravený jíl byl kalcinován při 650°C po dobu 6 hod.

### 4.4 Použité přístroje a pomůcky

Atomový absorpční spektrometr GBC 933AA, GBC Scientific Equipment Australia

Pec GBC GF 3000 k AAS

Robot kuchyňský 5K9M150 ARTISAN

Magnetické míchadlo Elmag MM2A

Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX , Elvatech Ltd.Ukrajina

Teflonové filtrační zařízení

Filtry ze skleněných mikrovláken, typ Z8, průměr 50 mm, Pernštejn

pH elektroda Dentic 41 MERCI s.r.o.

pH metr inoLab WTW pH730

Hydraulický lis TRYSTOM H-62 Olomouc spol. s.r.o.

Odstředivka Rotana 460R, Schoeller

Třepačka RS 10 Basic IKA

Konduktometr LF 3000 WTW

Laboratorní sušárna MEMMERT GmbH+Co.KG, model 100, Schwabach

Muflová pec M505-1.1. Martínek laboratorní pece, Kladno

Předvážky KERN 440-47, Kern & Sohn GmbH, Deutschland

Analytické váhy 290-9212/F, Schwitterland

## 4.5 Použité metody

### 4.5.1 Stanovení sušiny odpadního kalu

Přesná navážka kalu byla zvážena na analytických vahách a poté se sušila do konstantní hmotnosti při 105°C. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

Vzorec pro výpočet sušiny:

$$s = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 \text{ [%]}$$

/2/

Vysvětlení symbolů:

$m_0$ : hmotnost vysušené prázdné misky [g]

$m_1$ : hmotnost misky + navážky kalu [g]

$m_2$ : hmotnost misky + sušiny [g]

s: sušina [%]

#### 4.5.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Kal byl vysušen v sušárně po zvolenou dobu (min.3 hod) a v třecí misce rozetřen na prach. Prach byl převeden do vzorkovnic pro XRF analýzu. Poté byla provedena XRF analýza takto připraveného kalu na přístroji ElvaX.

Měření spekter probíhalo za podmínek:

napětí na rentgence = 45 kV (pro spektra těžkých prvků)

napětí na rentgence = 15 kV (pro spektra lehkých prvků)

budící proud: byl nastavován automaticky tak, aby bylo dosaženo optimálního počtu detekovaných fotonů

doba expozice = 60 s (pro měření spektra vysušeného kalu)

doba expozice = 100 s (pro měření ostatních spekter)

#### 4.5.3 Vyluhování odpadního kalu v roztocích KOH

Byly připraveny zásobní roztoky 5M-KOH, 2M-KOH, 1M-KOH, 0,5M-KOH a 0,1M-KOH do 250 ml odměrných baněk. Z každé bylo odebráno 100 ml roztoku do 250 ml kádinky a bylo přidáno 10 g vysušeného kalu (viz 5.3.2). Kádinky byly umístěny na elektromagnetické míchadlo a byly míchány po dobu 24 hod. Poté byl výluh přefiltrován přes filtry ze skleněných vláken. Podle Tab. 1 byly přidány 2M-HNO<sub>3</sub> a destilovaná voda. S takto připravenými vzorky se provedla atomová absorpční spektrometrie (AAS).

Vyluhovaný kal od každé koncentrace KOH, který byl zachycen na filtru, byl promyt destilovanou vodou a poté byl nechán při laboratorní teplotě vyschnout do druhého dne. Kaly byly rozetřeny v achátové třecí misce a převedeny do vzorkovnic na XRF analýzu.

Tab. 1. Okyselení alkalických výluhů kalu pro stanovení obsahu Sn pomocí metody AAS

V výluhu [ml]	$c \text{ KOH}$ [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]	$n \text{ KOH}$ [mmol]	$n \text{ HNO}_3$ [mmol]	$V \text{ HNO}_3$ [ml]	$V \text{ H}_2\text{O}$ [ml]
10	5	50	80	40	0
10	2	20	50	25	15
10	1	10	40	20	20
10	0,5	5	35	17,5	22,5
10	0,1	1	31	15,5	24,5
0 *	0	0	30	15	35

Vysvětlení symbolů:

V výluhu: objem alkalického výluhu kalu [ml]

c KOH: koncentrace roztoku KOH [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

n KOH: počet mmolů KOH vypočtených dle vzorce:

$$n_{\text{KOH}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{výluh}} \quad /3/$$

n HNO<sub>3</sub>: počet mmolů 2M-HNO<sub>3</sub> potřebných k okyselení výluhu, aby ve výsledném roztoku přebývalo 30 mmol kyseliny

V H<sub>2</sub>O: objem destil. vody potřebný k doplnění v odm.baňce na 50 ml vypočtený dle vzorce:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 50 - (V_{\text{výluh}} + V_{\text{HNO}_3}) \quad /4/$$

\* slepý pokus

#### 4.5.4 Atomová absorpční spektrometrie

Pro stanovení koncentrace cínu ve výluhu byla použita metoda AAS. Připravené vzorky byly promíchány a převedeny do kyvet, které byly umístěny do automatického podavače. Jako slepý pokus byl použit vzorek destilované vody s přídavkem HNO<sub>3</sub>. Jako standard byl použit komerční roztok o koncentraci Sn = 1 g. l<sup>-1</sup>. Vzorek byl nanášen na podložku do elektrotermického atomizátoru automaticky. Objem vzorku byl 20 μl. Jako nosný plyn byl při analýze použit dusík. Protože se koncentrace vzorků nevešla do kalibrace, musely být vzorky ředěny destilovanou vodou.

Měření probíhalo za těchto podmínek:

spalovací teplota = 800°C

atomizační teplota = 2400°C

Vzorce na výpočet hmotnosti vylouženého cínu

$$m_{\text{Sn}} = c_{\text{Sn}} \cdot V \quad /5/$$

$$w_{\text{Sn}} = \frac{m_{\text{Sn}}}{m_n} \cdot 100 \quad /6/$$

Vysvětlení symbolů:

$m_{Sn}$ : hmotnost cínu [g]

$c_{Sn}$ : koncentrace cínu [ $g \cdot l^{-1}$ ]

V: objem výluhu [l]

$m_n$ : hmotnost navážky odpadního kalu [g]

$w_{Sn}$ : hmotnostní zlomek [%]

#### 4.5.5 Regenerace cínu vyluhováním

Byly připraveny tyto roztoky: 5M-KOH, 10M-KOH, 5M-NaOH a 10M-NaOH. Bylo provedeno vyluhování kalu v připravených roztocích NaOH a KOH. Do 250 ml kádinky bylo naváženo 20 g nevysušeného kalu a přidáno 80 ml hydroxidu. Vzniklá suspenze byla míchána po dobu 24 hod na elektromagnetickém míchadle. Suspenze s vyluhovaným kalem byla cca den ponechána při laboratorní teplotě a poté filtrována. Z každého filtrátu bylo odpipetováno 50 ml a byla provedena neutralizace pomocí 5M-HCl. pH bylo sledováno jen orientačně pomocí pH papírků. Vznikal bílý nebo bílohnědý zákal. Sraženinu nebylo možno filtrovat, a proto se muselo provést odstředování. Odstředování probíhalo za těchto podmínek:

$t = 20^\circ C$

počet ot. = 4600/min

čas = 20 min

Vzorky byly během odstředování promývány 4x destilovanou vodou, aby se vymyla vzniklá sůl z roztoku. Po ukončení byla sraženina každého vzorku dána na misku a vysušena nejdříve při  $90^\circ C$ , aby se odpařila přebytečná voda, a poté při  $105^\circ C$ . Vysušená sraženina byla analyzována na XRF spektrometru. Během pokusu bylo zjištěno, že v NaOH se kal vyluhuje lépe, a proto byla analýza provedena znovu jen s 10M-NaOH 2x vedle sebe. Navážka kalu (2x) byla 20,09 g, objem NaOH 80 ml. Dále se postupovalo stejně, jak je popsáno zde (4.5.5).

Když byla sraženina vysušena při  $105^\circ C$  do konstantní hmotnosti, každá byla zvážena a vypočítala se výtěžnost. Po zvážení byla sraženina převedena do achátové třecí misky, kde byla rozetřena na prach a provedena XRF analýza.

#### 4.5.6 Příprava zkušebních těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu

Pro přípravu solidifikačních směsí byly použity tyto materiály: KOH, draselné vodní sklo, destilovaná voda, kalcinovaný jíl S-N při 650°C po dobu 6 hodin a anorganický kal z čištění odpadních vod z výroby zrcadel.

Byly vypočteny navážky materiálů při různých poměrech Si:Sn, K:Sn a Si:Al (známe složení vodního skla i jílu S-N, viz 4.1 a 4.3). Do navážky vodního skla bylo přidáno vypočtené množství KOH a roztok byl na elektromagnetickém míchadle míchán po dobu 10 min. Tento roztok byl přidán k vypočtené navážce kalu (vysušeného nebo nevysušeného), případně k navážce kalu a jílu S-N. Směs byla míchána po dobu 20 min v kuchyňském robotu. Po uplynutí doby míchání byla směs převedena do plastových krabiček tvaru čtverce a uzavřena. Za 3 dny byla víčka sundána a směs se nechala tuhnout. Celkem bylo připraveno 17 různých směsí a to z vysušeného i z mokrého odpadu. Asi po 14 dnech byla vybrána nejvhodnější tělesa, taková, která byla pevná a nepraskala. Za vhodná byla vybrána pouze 3 tělesa. Podle příslušné receptury byla namíchána znova směs č. 15, 16 a 6. Od jedné směsi bylo připraveno 6 stejných těles do plastové nádoby ve tvaru válce cca 30 x 50 mm, nádoby byly uzavřeny a takto ponechány při laboratorní teplotě. Za 3 dny byla víčka sundána. Tělesa se nechala tuhnout celkem 28 dní. Po uplynutí této doby byly provedeny testy pevnosti v tlaku a testy vyluhovatelnosti.

Tab. 2. Složení solidifikačních směsí

směs č.	$m_{kal}$ [g]	$m_{v.s}$ [g]	$m_{KOH}$ [g]	$V_{voda}$ [ml]	$m_{S-N\ jíl}$ [g]	$w_k$
suchý odpad						
1	100	50	7,1	40	0	50,74
2	100	163,4	0	0	0	37,97
3	100	50	0	30	0	55,56
4	100	70	9	15	0	51,55
5	100	50	7,1	30	0	53,45
6	100	50	7,1	40	0	50,74
7	75	50	7,1	40	25	38,05
8	50	50	7,1	30	50	26,72
16	75	50	7,1	34	25	39,25
17	100	50	7,1	28	0	54,02
mokrý odpad						
9	100	50	7,1	0	0	27,56
10	75	50	7,1	0	25	20,67
11	70,5	16,7	2,4	0	0	34,07
12	100	30	4,26	0	0	32,25
13	100	40	5,68	0	0	29,72
14	70,55	70	9,8	0	69,45	13,9
15	70,55	50	7,1	0	69,45	15,5

Vysvětlení symbolů:

$m_{kal}$ : navážka kalu [g]

$m_{v.s.}$ : navážka vodního skla [g]

$m_{KOH}$ : navážka hydroxidu draselného [g]

$m_{S-N\ jíl}$ : navážka jílu S-N [g]

$w_k$ : sušina kalu, obsažená ve směsi [%]

Výpočet směsi v poměru Si:Sn = 3:1, K:Sn = 2:1

ze 100 g kalu se vyloužilo cca 9 g Sn (z 2M-KOH, viz Tab.4, str.36)

Výpočet počtu molů cínu

$$n_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{M_{Sn}}$$

Výpočet počtu molů křemíku, kdy poměr Si:Sn = 3:1 – vhodný poměr byl převzat z literatury [21]

$$n_{Si} = n_{Sn} \cdot 3 \quad /8/$$

Výpočet hmotnosti SiO<sub>2</sub> potřebná k výpočtu hmotnosti vodního skla

$$m_{SiO_2} = n_{Si} \cdot M_{SiO_2} \quad /9/$$

Výpočet potřebného množství vodního skla

$$m_{v.s.} = \frac{m_{SiO_2}}{w_{SiO_2}} \cdot 100 \quad /10/$$

Výpočet hmotnosti K<sub>2</sub>O

$$m_{K_2O} = \frac{m_{v.s.} \cdot w_{K_2O}}{100} \quad /11/$$

Výpočet počtu molů draslíku, kdy poměr K: Sn = 2:1

$$n_K = \frac{m_{K_2O}}{M_{K_2O}} \cdot 2 \quad /12/$$

Vysvětlení symbolů:

n: látkové množství [mol]

m: hmotnost [g]

M: molární hmotnost [ $g \cdot mol^{-1}$ ]

indexy značí příslušné prvky nebo sloučeniny

#### 4.5.7 Stanovení pevnosti v tlaku těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu

U každého tělesa byl nejprve změřen 3x průměr posuvným měřidlem v mm. Podstava válce byla zbrusena smirkovým papírem, aby byla rovná. Poté bylo těleso umístěno do hydraulického lisu a byla změřena tlaková síla potřebná k rozdrčení tělesa, ze které byla potom vypočtena pevnost v tlaku podle následujícího vzorce:

$$p = \frac{F}{S} \quad /13/$$



vysvětlení symbolů:

p: tlak [MPa]

F: síla [N]

S: plocha tělesa [mm<sup>2</sup>]

#### 4.5.8 Provedení testů vyluhovatelnosti zkušebních těles

Výluh v destilované vodě byl proveden tak, že se navážilo 100 g drti těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu, která zůstala po měření pevnosti v tlaku a objem destilované vody byl 1 litr. K tomuto stanovení byly použity skleněné lahve o objemu 1250 ml s uzávěry. Byl proveden také test vyluhovatelnosti s nesolidifikovaným kalem, kdy bylo naváženo 100 g nevysušeného kalu a 0,37 l destilované vody, což odpovídá poměru vody a pevné fáze 1:10. Lahve se umístily na třepačku, kde byly ponechány 24 hod za mírného míchání (120 vibrací/min). Po uplynutí této doby byly výluhy přefiltrovány na teflonovém filtračním zařízení přes filtry ze skleněných vláken. Ve filtrátu bylo změřeno pH, konduktivita a stanovena koncentrace Sn metodou AAS.

Dále byl proveden test vyluhovatelnosti v kyselině octové, která byla připravena tak, aby její pH bylo 2,88. Bylo odváženo 50 g drti těles a přidán 1 litr CH<sub>3</sub>COOH. Byl opět proveden test vyluhovatelnosti s nesolidifikovaným kalem, kdy bylo naváženo 50 g nevysušeného kalu a 0,43 l CH<sub>3</sub>COOH. Vzorky byly umístěny opět na třepačku, kde byly ponechány po dobu 18 hod při stejné frekvenci jako u výluhů v destilované vodě. Po uplynutí této doby byla provedena filtrace a změřeno pH a koncentrace Sn ve výluhu.

Vzorce pro výpočet % cínu, který se vyluhoval z těles S/S kalu

Výpočet % sušiny kalu obsažených v tělese

$$w_k = \frac{m_s}{m_c} \cdot 100 \quad /14/$$

Výpočet % cínu, který je obsažen v tělese S/S kalu

$$\% Sn = w_k \cdot \frac{x_{Sn}}{100} \quad /15/$$

Výpočet hmotnosti vylouženého cínu

$$m_{Sn}^v = c_{Sn} \cdot V \quad /16/$$

Výpočet hmotnosti cínu v tělese

$$m_{Sn}^t = m_t \cdot \% Sn \quad /17/$$

Výpočet % Sn vylouženého z tělesa

$$\% Sn_v = \frac{m_{Sn}^v}{m_{Sn}^t} \cdot 100 \quad /18/$$

Vysvětlení symbolů:

$w_k$ : hmotnostní procenta sušiny kalu [%]

$m_s$ : hmotnost sušiny kalu ve směsi [g]

$m_c$ : hmotnost celé směsi (odečtena všechna voda) [g]

$x_{Sn}$ : % Sn v kalu podle analýzy, která byla provedena producentem ( $x_{Sn} = 20$  %)

$m_{Sn}^v$ : hmotnost vylouženého cínu [g]

$c_{Sn}$ : koncentrace cínu ve výluhu stanovena AAS [ $g \cdot l^{-1}$ ]

V: objem výluhu [l]

$m_{Sn}^t$ : hmotnost cínu v tělese [g]

%  $Sn_v$ : obsah vylouženého cínu [%]

### **III. VÝSLEDKY A DISKUZE**

## 5 VYLUHOVÁNÍ KALU A REGENERACE CÍNU

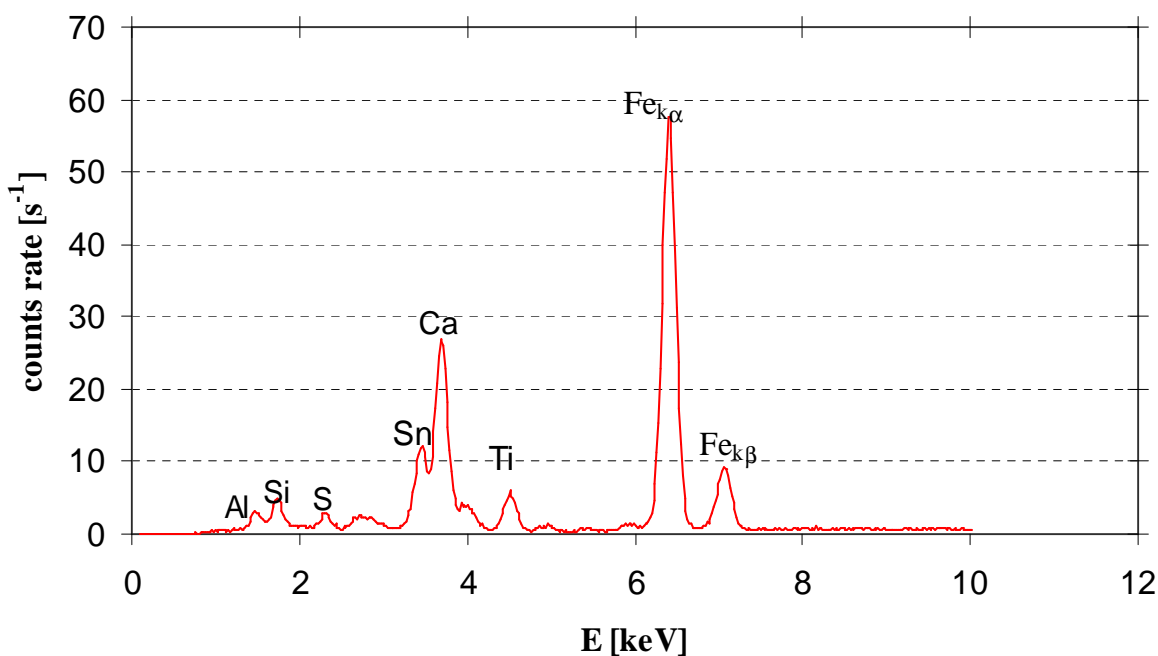
### 5.1 Základní charakterizace odpadního kalu

Bylo provedeno stanovení sušiny kalu, jak je popsáno v kapitole 4.5.1. Výsledky jsou uvedeny níže (viz Tab.3). Také byla provedena XRF analýza, aby bylo zjištěno, které prvky jsou v kalu obsaženy. Byla potvrzena přítomnost cínu, což bylo pro tuto diplomovou práci podstatné. Spektra jsou znázorněna na Obr. 4 a 5.

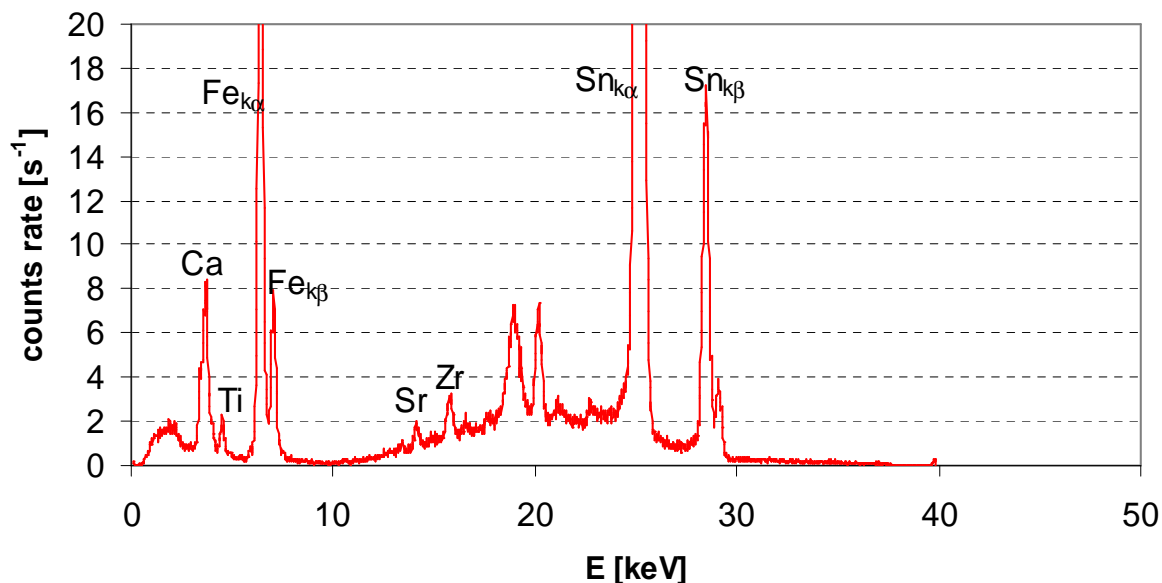
Tab. 3. Stanovení sušiny

měření	$m_0$ [g]	$m_1$ [g]	$m_2$ [g]	$s$ [%]
1.	11,5984	14,2265	12,7066	42,17
2.	11,9034	16,1667	13,8177	44,12
3.	12,3731	16,7119	14,2670	43,65
průměr				43,31±0,83

Pro XRF analýzu byl použit vysušený kal. Obsahuje tyto prvky: hliník, křemík, síra, cín, vápník, titan, železo, stroncium a zirkonium.



Obr. 4 XRF spektrum lehkých prvků vysušeného kalu



Obr. 5 XRF spektrum těžkých prvků vysušeného kalu

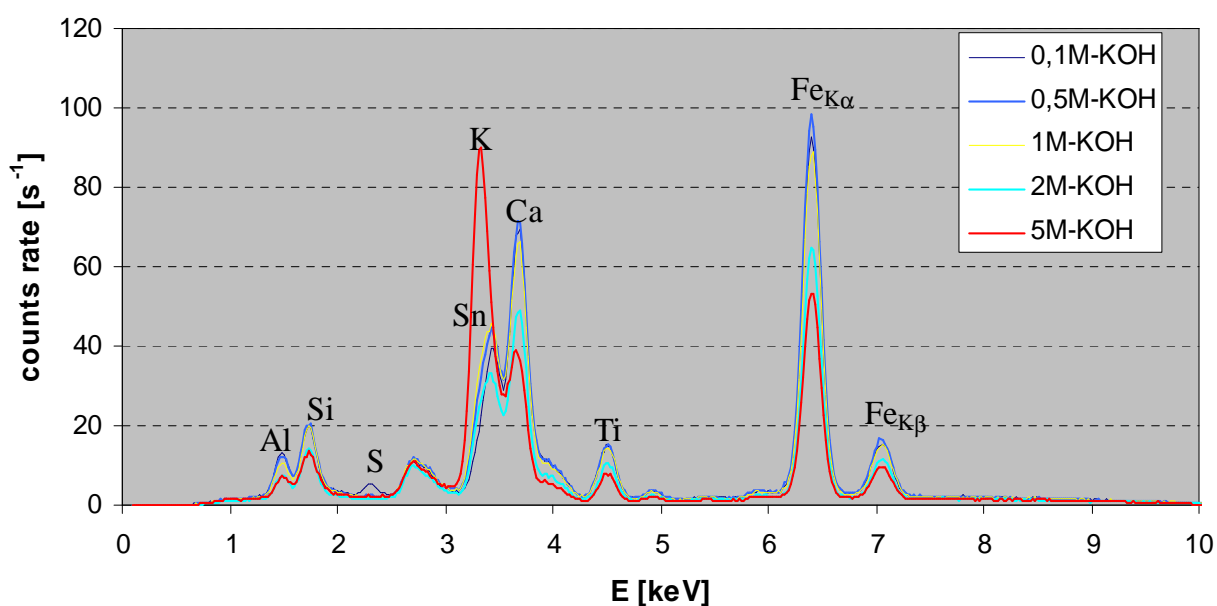
## 5.2 Vyluhování odpadního kalu v roztocích alkalických hydroxidů

Bylo provedeno vyluhování vysušeného kalu v různě koncentrovaných roztocích KOH dle postupu uvedeného v kap. 4.5.3. V získaných vyluzích byla změřena koncentrace Sn metodou AAS. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 4. Lze vidět, že čím koncentrovanější roztok KOH byl, tím více cínu se vyluhovalo. Je nutno ale podotknout, že u poslední hodnoty (5M-KOH) musel být vzorek 1000x ředěn, a tudíž se mohla do měření zanést chyba. Hodnota 53,51 % vylouženého cínu ze 100 g odpadu je velmi nepravděpodobná a také by byla v rozporu s hodnotou obsahu Sn v kalu stanovenou producentem (viz 4.2). Další možností je, že metoda AAS nebyla dobře zvolená, protože koncentrace cínu ve vyluzích byla řádově vyšší a tato metoda je vhodná pro stanovování koncentrací 0,00X – 0,0X mg/l. XRF analýzu jsme na kvantitativní stanovení nepoužili proto, že nebyl k dispozici vhodný standard na kalibraci.

Tab. 4. Výsledky měření z atomové absorpční spektrometrie

<i>koncentrace KOH</i> [mol · l <sup>-1</sup> ]	<i>ředění</i>	<i>koncentrace Sn AAS</i> [mg · l <sup>-1</sup> ]	<i>koncentrace Sn ve výluhu</i> [mg · l <sup>-1</sup> ]	<i>hmotnost Sn vylouženého ze 100 g odpadu [%]</i>
0,1	5x	107,042	535,21	0,53
0,5	25x	54,522	1363,05	1,36
1	50x	79,924	3996,2	4,00
2	100x	89,976	8997,6	9,00
5	1000x	53,511	53511	53,51

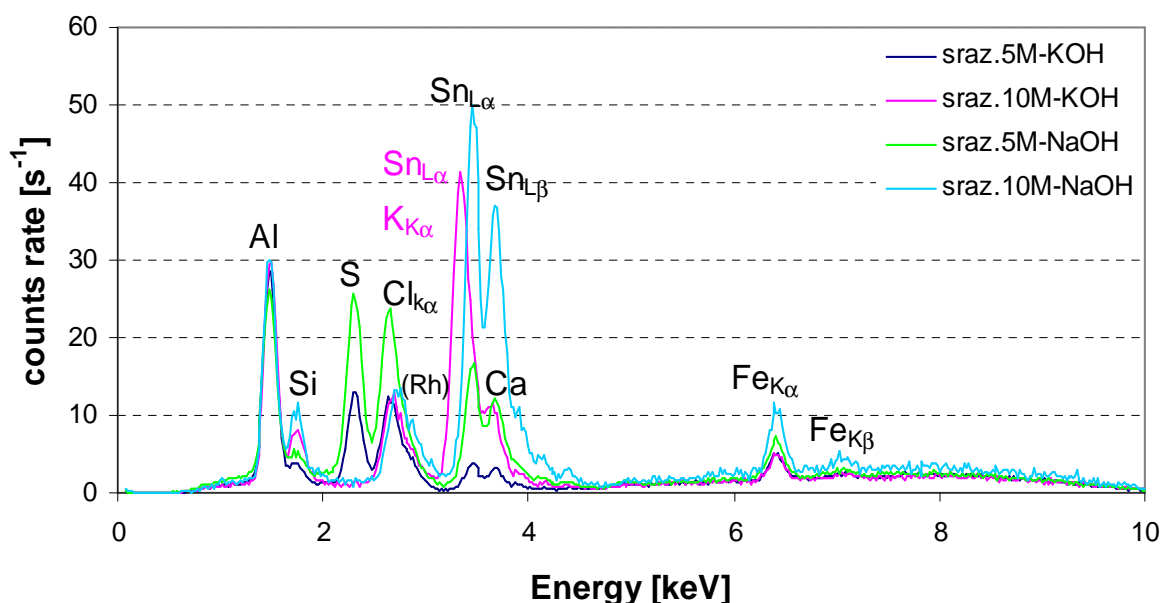
Kromě AAS bylo provedeno měření XRF spekter vyluhovaného kalu. Pokusili jsme se porovnat vyluhovatelnost odpadního kalu v různě koncentrovaných roztocích KOH. Bylo účelem sledovat, zda se Sn v hydroxidu vyluhuje. Podle Obr.3 (str. 15) se předpokládalo, že se cín vyluhuje do vodného roztoku hydroxidu jako hexahydroxocínitan. Odpadní kal vyloužený v roztoku hydroxidu byl separován filtrací, promyt, vysušen a podroben XRF analýze (viz Obr. 6). Na Obr. 6 můžeme vidět, že při vyšší koncentraci KOH se snižuje množství zbylého Sn v odpadním kalu. I přesto, že vyluhovaný kal byl na filtru několikrát promyt destilovanou vodou, je na obrázku ve spektru 5M-KOH vidět hodně draslíku. Protože je pík draslíku vidět jen v nejkonzentrovanějším KOH, je to zřejmě způsobeno nedostatečným promytím. Ve spektru 5M-KOH poklesl obsah všech prvků, síra se všechna vyloužila. Na obrázku vidíme, že síra zůstala jen ve spektru 0,1M-KOH.



Obr. 6 Porovnání XRF spekter vyluhovaného kalu v různě konc. roztocích KOH

Dále bylo testováno srovnání vyluhovatelnosti v roztocích KOH a NaOH. Po 24 hodinovém loužení byla patrná vizuální změna barvy. Na začátku loužení byly všechny připravené roztoky stejné barvy, hnědé. Na konci byl kal loužený v 5M-NaOH světle hnědý, v 10M-NaOH šedý, v 5M-KOH šedo-hnědý a v 10M-KOH stejná barva jako u 10M-NaOH. Byla provedena separace kalu filtrací a filtrát byl zneutralizován HCl. Vznikla sraženina, která byla promyta destilovanou vodou, vysušena a zvážena. Váženy byly jen sraženiny vzniklé loužením kalu v 10M-NaOH. Experiment s loužením kalu v roztoku KOH probíhal první, a proto nebyly sraženiny zváženy. Používali jsme totiž metodu AAS, která, jak se ukázalo, nebyla pravděpodobně správná. Výtěžnost procesu vyšla 13,5% (viz Tab.5). Na Obr. 7 jsou zobrazena spektra vzniklých sraženin vyluhováním v 5M-KOH, 5M-NaOH, 10M-KOH a 10M-NaOH. Dle XRF analýzy sraženiny obsahují: Al, Si, S, Sn, Ca, Fe. Na obrázku jsou vidět píky Cl. To může být způsobeno zřejmě tím, že sraženina nebyla dostatečně promyta. Nevýhodou zůstává to, že sraženina obsahovala i jiné kovy než jen cín. Cín a hliník jsou amfoterní kovy, proto je logické, že se oba vyluhovaly do roztoku.

Z Obr. 7 můžeme vidět, že loužením kalu v roztocích NaOH a následnou neutralizací je ve sraženině obsaženo větší množství Sn než ve stejně koncentrovaných roztocích KOH.

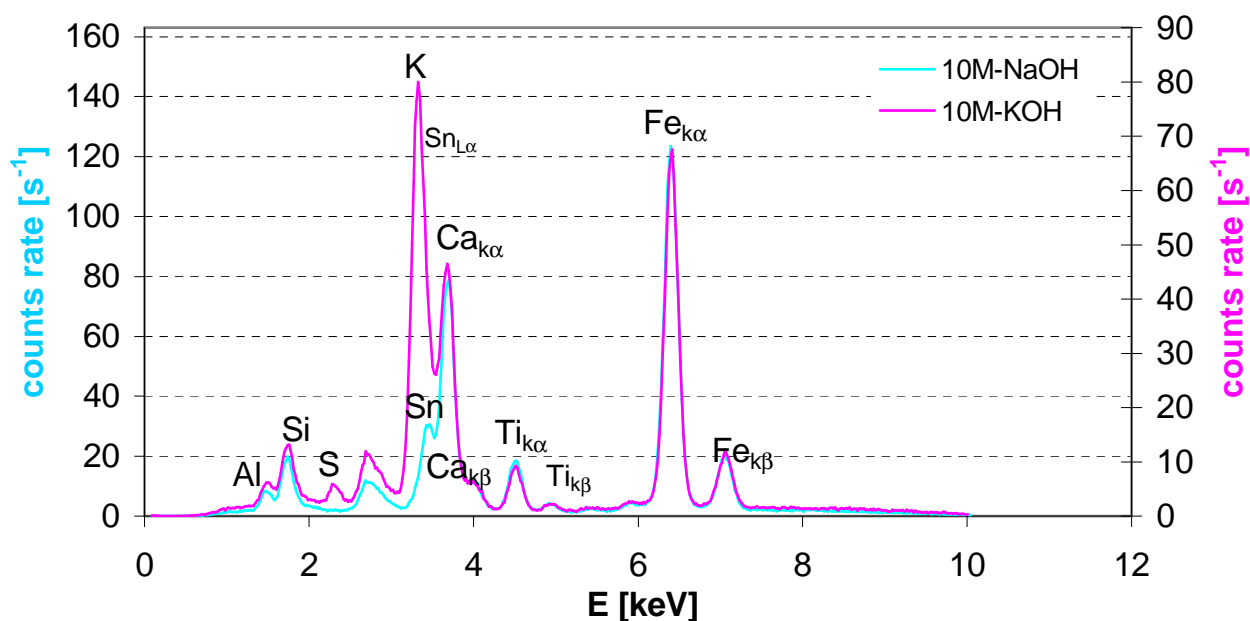


Obr. 7 XRF spektra vzniklých sraženin loužením v KOH a NaOH

Tab. 5. Hmotnost získané sraženiny vyluhováním v 10M-NaOH

	$c \text{ NaOH}$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	Hmotnost získané sraženiny [g]
1.	10	1,1826
2.	10	1,1713
průměr		1,1770±0,005
výtěžnost		13,5 %

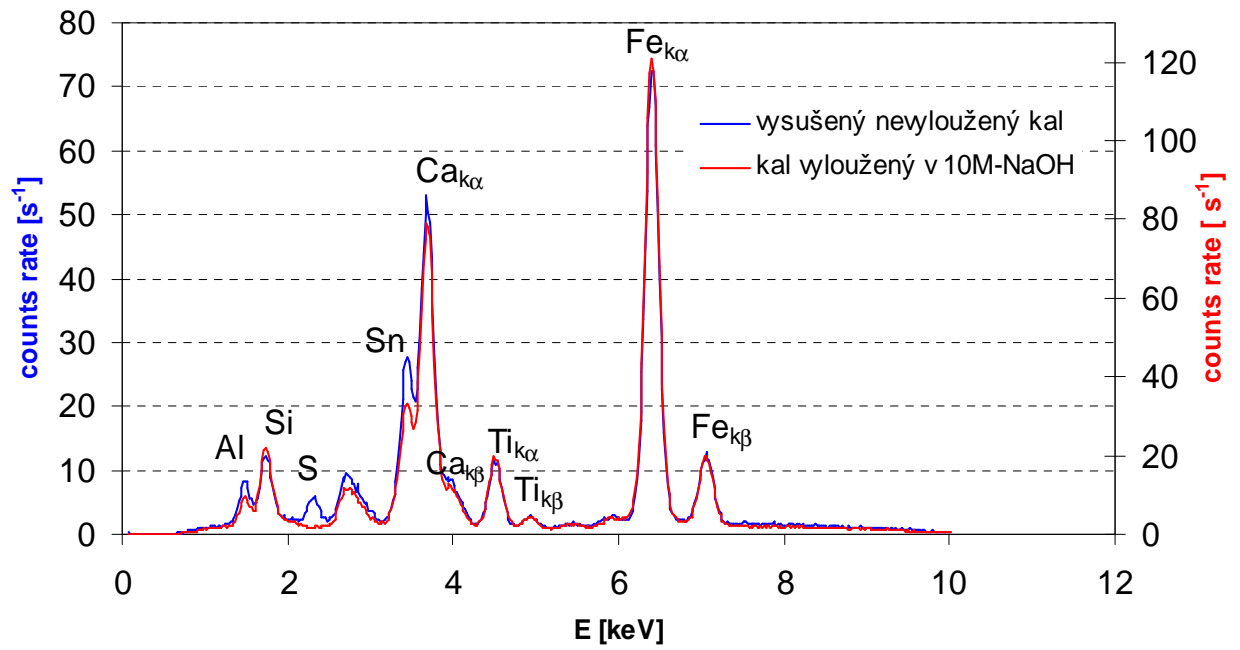
Na Obr. 8 byly osy upraveny tak, aby se píky železa překrývaly a spektra se mohla porovnávat. Zde nelze srovnat vyloužení Sn v 10M-KOH s 10M-NaOH, protože se pík draslíku překrývá s L čarou cínu.



Obr. 8 Porovnání XRF spekter vylouženého kalu v 10M-NaOH a 10M-KOH

Na Obr. 9 jde vidět srovnání spekter vylouženého kalu v 10M-NaOH a nevylouženého kalu. Osy byly upraveny tak, aby nejvyšší píky měly stejnou výšku a spektra tak mohla být porovnána. V 10M-NaOH se síra vyloužila úplně, byla pravděpodobně ve formě rozpustných síranů. Ve spektru je vidět také úbytek cínu a hliníku ve vylouženém kalu.





Obr. 9 Porovnání XRF spekter kalu vylouženého v 10M-NaOH a vysušeného nelyouženého kalu

## 6 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADNÍHO KALU

### 6.1 Měření pevnosti v tlaku zkušebních těles

Dle postupu uvedeného v experimentální části byla připravena zkušební tělesa (viz 4.5.6). S těmi byl proveden test pevnosti v tlaku. Hodnoty pevnosti těles v tlaku nebyly příliš vysoké (viz Tab. 6). Dle údajů v literatuře, geopolymery mohou dosahovat pevnosti v tlaku až 100 MPa [23]. Na našem ústavu testovala pevnost v tlaku „čistého“ geopolymery ve své diplomové práci Hana Koníčková [24]. Naměřená hodnota pevnosti v tlaku jejího geopolymery vyšla zhruba 33 MPa. Pevnost v tlaku cihly se pohybuje mezi 10-20 MPa a to záleží na mnoha faktorech, zda je cihla plná nebo odlehčená atd.[25]. U některých těles nebyla pevnost v tlaku ani měřitelná, což bylo podle mne způsobeno přístrojem, protože nebyl dostatečně citlivý.

Tab. 6. Měření pevnosti v tlaku zkušebních těles

číslo směsi	těleso	průměr tělesa* [mm]	$S [mm^2]$	$F [N]$	$p [MPa]$
16	1	27,84	609	4000	6,57
	2	27,63	600	4200	7,00
	3	27,38	589	3600	6,12
	4	27,73	604	4500	7,45
	5	27,54	596	3000	5,04
	6	27,63	600	7000	11,67
	průměr				
15	1	26,21	540	4000	7,41
	2	26,34	545	x	-
	3	26,20	539	3500	6,49
	4	26,32	544	4000	7,35
	5	26,11	535	4000	7,47
	6	26,14	537	4000	7,46
	průměr				
6	1	27,78	606	4000	6,60
	2	27,75	605	3000	4,96
	3	27,86	610	4000	6,56
	4	27,62	599	x	-
	5	27,77	606	4000	6,60
	6	27,75	605	x	-
	průměr				

\*průměr ze tří naměřených hodnot průměru těles

Vysvětlení symbolů:

S: plocha [mm<sup>2</sup>]

F: naměřená síla na hydraulickém lisu [N]

p: tlak [MPa]

x: pod mezí měřitelnosti

## 6.2 Testy vyluhovatelnosti zkušebních těles

Byl provedeny testy vyluhovatelnosti těles ve vodě a v kyselině octové. Po provedení testů vyluhovatelnosti byla změřena koncentrace Sn metodou AAS (viz. Tab. 7). Z výsledků lze vidět, že u směsi č.15 je vyluhovatelnost Sn nejnižší. Je to tím, že směs obsahovala nejméně odpadního kalu (viz Tab.2). Avšak procenta vyluhovaného Sn jsou u směsi 15 nejvyšší (viz Tab.10).

Tab. 7. Koncentrace Sn ve vyluzích těles S/S kalu měřená metodou AAS

Vzorek	ředění	Koncentrace Sn AAS [ng · ml <sup>-1</sup> ]
vodný výluh		
slepý pokus	-	9,435
6	25x	175,098
15	25x	95,717
16	25x	176,568
neupr. kal	-	104,403
výluh v kyselině octové		
slepý pokus	-	-1,746
6	-	100,033
15	-	38,004
16	-	98,539
neupr. kal	-	87,851

Při vyluhování těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu v destilované vodě (viz Tab. 9) vyšla vyšší koncentrace Sn než při vyluhování v kys. octové (viz Tab. 8). Tento výsledek je neobvyklý, protože většinou se kovy vyluhují více v kyselině než ve vodě. Ve výluhu v kys. octové je pH mírně kyselé a ve vodném výluhu silně zásadité s výjimkou výluhu u nesolidifikovaného kalu. Test vyluhovatelnosti odpadů je důležitým kritériem pro přijetí

odpadu na skládku. Stanoví se nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro třídy vyluhovatelnosti I, IIa, IIb nebo III dle přílohy č. 2 k Vyhlášky MŽP č. 294/2005 Sb. [26].

Limitní hodnota pH pro uložení odpadu na skládku je 5,5-13. Z hodnot pH, které byly ve výluzech naměřeny tedy stabilizovaný/solidifikovaný kal splňuje limitní hodnoty pro přijetí na skládku.

Tab. 8. Výsledky testů vyluhovatelnosti: pH a koncentrace Sn ve výluhu v CH<sub>3</sub>COOH

<i>směs</i>	<i>pH</i>	<i>koncentrace Sn ve výluhu</i> <i>[ ng · ml<sup>-1</sup> ]</i>
16	4,182	98,539
15	4,648	38,004
6	4,452	100,033
kal	4,028	87,851

Tab. 9. Výsledky testů vyluhovatelnosti: pH, konduktivita a koncentrace Sn ve vodném výluhu

<i>směs</i>	<i>pH</i>	<i>konduktivita</i> <i>[ mS/m ]</i>	<i>koncentrace Sn ve výluhu</i> <i>[ ng · ml<sup>-1</sup> ]</i>
16	11,736	506	4178,325
15	11,194	466	2157,05
6	12,084	685	4141,575
kal	3,669	53,8	94,968

Sn není nebezpečný životnímu prostředí, nemá tedy žádnou limitní koncentraci, kterou by musel splňovat. Proto bylo vypočteno procentuální množství Sn, který se vyluhoval z těles stabilizovaného/solidifikovaného kalu (viz Tab. 10). Ve výluhu jsou % vyluhovaného Sn zanedbatelná. Lze tedy říci, že Sn se do matrice geopolymery dobře vázal.

Tab. 10. Výpočet % vyluhovaného cínu ze stabilizovaného/solidifikovaného kalu

<i>směs</i>	% vylouženého Sn	
	<i>vodný výluh</i>	<i>výluh v CH<sub>3</sub>COOH</i>
16	0,035	0,0012
15	0,045	0,0016
6	0,025	0,0013

Z původního neupraveného kalu se vyloužilo méně Sn při testech vyluhovatelnosti než z kalu, který byl stabilizován/solidifikován do matrice geopolymeru (viz Tab. 11). Vidíme tedy, že odpadní kal byl metodou S/S solidifikován, ale ne stabilizován.

Tab. 11. Výpočet % vyluhovaného cínu z nesolidifikovaného kalu

% vylouženého Sn	
<i>vodný výluh</i>	<i>výluh v CH<sub>3</sub>COOH</i>
0,00041	0,00087

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo provedení regenerace cínu z odpadního kalu a taktéž provedení stabilizace/solidifikace do geopolymery.

Bylo testováno vyluhování odpadního kalu, kdy byl použit hydroxid sodný o konc.  $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , hydroxid draselný o konc.  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a  $10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Během provádění pokusu bylo pozorováno, že se cín lépe vyluhoval v roztoku NaOH. Vyluhovaný cín byl z roztoku vysrážen 5M-HCl. Vysrážení kyselinou by znemožnilo regeneraci použitého hydroxidu. V průmyslovém měřítku by to bylo velmi neekonomické plýtvání hydroxidem. Vhodný by byl postup vyluhování cínu v hydroxidu a následné elektrolytické vyloučení, jak je popsáno v patentu 4,737,351 [27]. Poté by bylo možné roztok hydroxidu regenerovat a znovu použít.

Sraženina, vzniklá neutralizací roztoku alkalického hydroxidu okyselením HCl byla promyta, vysušena a zvážena, aby byla zjištěna výtěžnost procesu (viz Tab.5). Výtěžnost činí 13,5 %. Dle XRF analýzy sraženina obsahuje tyto prvky: Al, Si, Sn, Ca, Ti, Fe.

Při provádění stabilizace/solidifikace kalu do matrice geopolymery byla navržena řada solidifikačních směsí, které se nechaly 28 dní tuhnout. Byla vybrána tělesa s nejvhodnějšími vlastnostmi a byl s nimi proveden test pevnosti v tlaku. Tělesa vykazovala menší hodnoty pevnosti v tlaku oproti čistým geopolymeryům. Dále byly provedeny testy vyluhovatelnosti ve vodě a v kyselině octové. Dle třídy vyluhovatelnosti solidifikovaný kal spadá do II. třídy (podle hodnot pH). Je však nutno podotknout, že nebylo cílem provést stabilizaci/solidifikaci kalu za účelem uložení na skládku, ale za účelem využití jako konstrukčního materiálu. Při S/S se procenta vylouženého cínu zvýšila, ale i přesto zůstává více než 99,9 % cínu vázáno v matrici a nevyluhuje se.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR: *Cín*. [online]. [cit.2009-10-11]. c.2002-2005. Dostupné na:  
<[http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur\\_rocenky/rocenkanerudy99/html/cin.html](http://www.geofond.cz/dokumenty/nersur_rocenky/rocenkanerudy99/html/cin.html) >
- [2] TISANČIN, J.: *Envi Web: Jak dlouho na zemi vydrží zdroje pro výrobu kovů?* [online]. [cit.2010-04-26]. c.2008 Dostupné na:  
<<http://www.enviweb.cz/clanek/geologie/73718/jak-dlouho-na-zemi-vydrzi-zdroje-pro-vyrobu-kovu>>
- [3] NÁBĚLKOVÁ, J.: *Těžké kovy v prostředí urbanizovaných drobných vodních toků: disertační práce*. ČVUT Fakulta stavební. Katedra zdravotního a ekologického inženýrství. [online]. Poslední aktualizace 2009-10-6 [cit.2009-10-11]. Dostupné na:  
[http://www.lermo.cz/cs/vyzkum/projekty\\_disertacky](http://www.lermo.cz/cs/vyzkum/projekty_disertacky)
- [4] GALATEA: *Detoxikace organismu*. [online]. [cit. 2009-10-11]. Dostupné na:  
<<http://www.galatea.cz/cs/detoxikace/>>
- [5] KUGLEROVÁ, J. a kolektiv: *Chemie.gfxs.cz-chemický vzdělávací portál*. [cit. 2009-10-11]. [online]. c. 2003-2006. Dostupné na:  
<[http://chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek\\_id=50](http://chemie.gfxs.cz/index.php?pg=prvek&prvek_id=50)>
- [6] BUCKLE, R., ROY, S.: *The recovery of copper and tin from waste tin stripping solution Part I. Thermodynamic analysis*. Separation and Purification Technology. Volume 68, issue 2, 2009, pages 185-192
- [7] HRDINA, P.: *Organické sloučeniny cínu*. [online]. [cit.2009-10-12]. Dostupné na:  
<<http://www.bezjedu.arnika.org/chemicke-latky/organicke-slouceniny-cinu>>
- [8] *Evidovaná ložiska nerostů České republiky*. Vysoká škola báňská. Technická univerzita Ostrava. [online]. [cit.2009-10-17]. Dostupné na:  
<[http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska\\_cr.html](http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/loziska_cr.html)>
- [9] JAKEŠ, P.: *Člověk, nerostné suroviny a životní prostředí*. [online]. [cit.2009-10-18]. Dostupné na: <[http://www.lipa.cz/case\\_lipa\\_X\\_jakes.doc](http://www.lipa.cz/case_lipa_X_jakes.doc)>
- [10] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČR: *Vyhláška mininsterstva životního prostředí, kterou se stanoví katalog odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tran-*

- zitu odpadů (*Katalog odpadů*). [online]. [cit.2009-12-27]. Dostupné na:  
<<http://www.mzp.cz/www/zamest.nsf/defc72941c223d62c12564b30064fdcc/423014c2aadf383ac1256a8c002770d1?OpenDocument>>
- [11] SALEH, S.M., SALID, S.A., EL-SHAHAWI, M.S: *Extraction and Recovery of Au, Sb and Sn from Electroferined Solid Waste*. Analytica Chimica Acta. Volume 436, issue 1, 2001, pages 69-77
- [12] BAREŠ, J. (BAMBAS elektroodpady s.r.o.): autorizované ústní sdělení. [2009-10-23]
- [13] KESKITALO, T., TANSKANEN, J., KUOKKANEN, T.: *Analysis of key patents of the regeneration of acid cupric chloride etchant waste and tin stripping waste*. Resources conservation and recycling. Volume 49, issue 3, 2007, pages 217-243
- [14] BŘEZINA, M.: *Způsoby využívání a odstraňování odpadů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta technologie ochrany prostředí. [online]. [cit.2009-11-21]. Dostupné na:  
<<http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/odpady/odpady3.htm>>
- [15] MEANS, L.A., SMITH, K.W. et al.: *The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1995. ISBN 0-56670-080-9, pages 2-8
- [16] HGF VŠB-TU Ostrava. *Ochrana půd*. [online]. [cit.2009-11-21]. c 2007-2009. Dostupné na: <<http://www.hgf.vsb.cz/shared/uploadedfiles/hgf/ochrpud.doc>>
- [17] KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J.: *Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta technologie ochrany prostředí. [online]. [cit. 2009-12-25]. Dostupné na: <[http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B\\_17.pdf](http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf)>
- [18] KAFKA, Z., VOŠICKÝ, J.: *Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta technologie ochrany prostředí. [online]. [cit.2009-01-01]. Dostupné na:  
<[http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998\\_10\\_789-793.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf)>
- [19] KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J.: *Solidifikace bentonitového kalu s obsahem těžkých kovů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta technologie ochrany prostředí. c.2008 [online]. [cit. 2009-12-25]. Dostupné na:



- <<http://www.enviweb.cz/clanek/archiv/51668/solidifikace-bentonitoveho-kalu-s-obsahem-tezkych-kovu>>
- [20] SLAVÍK, R., BEDNAŘÍK, V., VONDRUŠKA, M. : *Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. c 2003-2010 [online]. [cit.2010-03-10]. Dostupné na: <<http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/58403/geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady>>.
- [21] BEDNAŘÍK, V. VONDRUŠKA, M., a kol.: Inorganic reaction mechanisms : *Polycondensation of silicate with hydroxocomplexes of some amphoteric elements in aqueous solution*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Volume 00, 2008.
- [22] MACHOVSKÝ, T.: *Testování reactivity surovin pro geopolymeraci*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín 2009, diplomová práce.
- [23] FUITOVÁ, L.: *Sorpce antioxidantů As na modifikované jílové materiály a jejich stabilizace v geopolymerech*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [online]. [cit.2010-04-22]. Dostupné na: <[http://www.vscht.cz/sil/seminar/2007/prezentace/fuitova.ppt#256,1,Sorpce\\_oxoaniontu\\_As\\_na\\_modifikovane\\_jilove\\_mineraly\\_a\\_jejich\\_stabilizace\\_v\\_geopolymerech](http://www.vscht.cz/sil/seminar/2007/prezentace/fuitova.ppt#256,1,Sorpce_oxoaniontu_As_na_modifikovane_jilove_mineraly_a_jejich_stabilizace_v_geopolymerech)>.
- [24] KONÍČKOVÁ, H.: *Využití odpadní pryžové drti z pneumatik jako plniva do geopolymery*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Zlín 2010, diplomová práce.
- [25] Cihlelny Gbely s.r.o.: *Cihly*. [online]. [cit.2010-04-24]. c.2009 Dostupné na: <<http://www.cihly-gbely.cz/produkty/cihly-cz>>
- [26] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKÉ REPUBLIKY: *Metodický pokyn k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů*. [online]. [cit.2010-05-04]. Dostupné na: <<http://www.mzp.cz/www/zamest.nsf/0/2eb6f3d2212cbd6dc1256c400023d0d7?OpenDocument>>
- [27] KRAJEWSKI, W. et al. : *United States Patent: Process for the recovery of tin*. [cit. 2010-05-04]. [online]. Dostupné na: <<http://www.freepatentsonline.com/4737351.html>>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

UNCTAD Konference OSN o obchodu a rozvoji

PVC polyvinylchlorid

MŽP Ministerstvo životního prostředí

AAS Atomová absorpční spektrometrie

XRF Rentgenová fluorescenční spektrometrie

S/S Stabilizace/solidifikace

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 E-pH diagram cín-dusičnan-voda [6] .....	12
Obr. 2 Ložiska cínu v ČR [8].....	13
Obr. 3 Rozpustnost oxidu cíničitého v závislosti na pH [6].....	17
Obr. 4 XRF spektrum lehkých prvků vysušeného kalu .....	36
Obr. 5 XRF spektrum těžkých prvků vysušeného kalu.....	37
Obr. 6 Porovnání XRF spekter vyluhovaného kalu v různě konc. roztocích KOH.....	38
Obr. 7 XRF spektra vzniklých sraženin loužením v KOH a NaOH .....	39
Obr. 8 Porovnání XRF spekter vylouženého kalu v 10M-NaOH a 10M-KOH.....	40
Obr.9 Porovnání XRF spekter kalu vylouženého v 10M-NaOH a vysušeného nevyloženého kalu .....	41

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1. Okyselení alkalických výluhů kalu pro stanovení obsahu Sn pomocí.....	27
Tab. 2. Složení solidifikačních směsí.....	31
Tab. 3. Stanovení sušiny .....	36
Tab. 4. Výsledky měření z atomové absorpční spektrometrie .....	38
Tab. 5. Hmotnost získané sraženiny vyluhováním v 10M-NaOH.....	40
Tab. 6. Měření pevnosti v tlaku zkušebních těles.....	42
Tab. 7. Koncentrace Sn ve výluzích těles S/S kalu .....	43
Tab. 8. Výsledky testů vyluhovatelnosti: pH a koncentrace Sn.....	44
Tab.9. Výsledky testů vyluhovatelnosti: pH, konduktivita a koncentrace Sn ve vodném výluhu .....	44
Tab. 10. Výpočet % vyluhovaného cínu .....	45
Tab. 11. Výpočet % vyluhovaného cínu z nesoli- .....	45

## EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Sigla</b> (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<b>Název diplomové práce</b>	Zneškodnění odpadu s obsahem cínu
<b>Autor diplomové práce</b>	Bc. Martina Kopová
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
<b>Adresa vysoké školy</b>	Nám. T. G. Masaryka 275, Zlín 762 72
<b>Fakulta</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Technologická
<b>Katedra</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
<b>Rok obhájení DP</b>	2010
<b>Počet stran</b>	50
<b>Počet svazků</b>	1
<b>Vybavení</b> (obrázky, tabulky)	Obrázků 10, tabulek 11
<b>Klíčová slova</b>	Geopolymer, rentgenová fluorescenční spektrometrie, atomová absorpční spektrometrie, cín, regenerace cínu, vyluhování, stabilizace/solidifikace