

Recyklace odpadu z výroby baterií pomocí vybraných metod

Bc. Pavel Jeřábek

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Pavel Jeřábek
Osobní číslo: T22343
Studijní program: N0712A030001 Environmentální inženýrství
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Recyklace odpadu z výroby baterií pomocí vybraných metod

Zásady pro vypracování

- Proveďte literární rešerši o zpracování odpadů z výroby baterií
- Optimalizujte postup extrakce u vybraných odpadů
- Pokuste se najít vhodný postup recyklace v závislosti na složení odpadu pomocí různých metod
- Optimalizujte postup stanovení vybraných prvků na přístroji atomové absorpční spektrometrie
- Dosažené výsledky kriticky zhodnotte a písemně přehledně zpracujte

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

Seznam doporučené literatury:

1. SANZ-MEDEL, Alfredo a Rosario PEREIRO. *Atomic Absorption Spectrometry: An introduction*. 2nd edition. New York: Momentum Press, 2014. ISBN 978-1-60650-435-2.
2. SIVASANKAR, B. *Instrumental methods of analysis*. New Delhi: Oxford University Press, 2012. ISBN 978-0-19-807391
3. CSUROS, Maria a Csaba CSUROS. *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. Boca Raton: Lewis Publishers, 2002. ISBN 1-56670-572-x.
4. CHANG, H Oh. *Hazardous and radiocative waste treatment technologies handbook*. B.m.: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-9586-0.
5. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Boston: Butterworth Heinemann, 2001. ISBN 0-7506-7317-6.
6. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 6. února 2024

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Práce pojednává o možnostech metod recyklace odpadu vznikajícího při výrobě elektrod do nikelno-kadmiových akumulátorů. Zmíněný odpad představuje možnou surovinu bohatou především na obsah niklu, kadmia, železa a kobaltu, které je nutno pro další zpracování oddělit. Pro extrakce kovů z pevného odpadu byly využity metody hydrometalurgické a biohydrometalurgické, kdy bylo zjištěno, že je možno pomocí kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* získat po třech dnech loužení významné množství 750 mg/g niklu a 400 mg/g kadmia. Proces bioloužení nelze časově srovnávat s metodami chemického loužení, kdy 5M kyselinou sírovou lze za 15 minut dosáhnout získání 500 mg/g niklu a 285 mg/g kadmia, ale pokud je jako zdroj železa využit některý odpadní produkt, pak se tento proces jeví jako velmi ekonomicky výhodný. Z připravených výluhů byly jednotlivé složky získávány metodami elektrolýzy, kdy bylo možno za určitých hodnot pH získat po 2 hodinách procesu téměř všechny kovy ve velmi vysoké čistotě (až 99 %). Další metody získávání kovů z roztoku byly pomocí selektivního srážení nerozpustných sulfidů a hydroxidů anebo také metody sorpce na synteticky vyrobené zeolity z odpadních produktů, kdy některé dosahovaly schopnosti sorpce 0,52 mg Ni²⁺/g zeolitu či 34,0 mg Cd²⁺/g zeolitu z jejich směsi. V neposlední řadě byl sestaven komplexní proces recyklace tohoto typu odpadu zahrnující metody optimalizované v předcházejících krocích, s důrazem na vysokou výtěžnost kovů v krátkém čase a za požadované čistoty.

Klíčová slova: Ni-Cd akumulátory, recyklace, bioloužení, elektrolýza, zeolit

ABSTRACT

The thesis deals with the possibilities of recycling methods of waste generated during the production of electrodes for nickel-cadmium batteries. This waste represents a potential raw material rich mainly in nickel, cadmium, iron, and cobalt, which must be separated for further processing. Hydrometallurgical and biohydrometallurgical methods were used for the extraction of metals from the solid waste and it was found that significant amounts of 750 mg/g nickel and 400 mg/g cadmium could be obtained after three days of leaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans* culture. The bioleaching process cannot be compared in time with chemical leaching methods, where 5M sulphuric acid can be used to obtain 500 mg/g nickel and 285 mg/g cadmium in 15 minutes, but if a waste product is used as a source of iron, the process appears to be very economically viable. From the prepared leachates, the individual components were extracted by electrolysis methods, where it was possible to obtain almost all the desired metals in very high purity (up to 99%) after 2 hours of the process at certain pH values. Other methods of extracting metals from the solution were by selective precipitation of insoluble sulfides and hydroxides or by sorption onto synthetically produced zeolites from waste products, some of which achieved a sorption capacity of 0.52 mg Ni²⁺/g zeolite or 34.0 mg Cd²⁺/g zeolite from their mixture. Finally, a comprehensive recycling process for this type of waste was set up incorporating the methods optimized in the previous steps, with emphasis on high metal recovery in a short time and at the desired purity.

Keywords: Ni-Cd batteries, recycling, bioleaching, electrolysis, zeolite

Chtěl bych poděkovat vedoucímu mé práce Ing. Štěpánu Vinterovi, Ph.D. za neskutečnou trpělivost, vstřícnost a ochotu. Dále bych rád poděkoval Ing. Dagmar Šašinkové a Ing. Barboře Tomáškové nejen za pomoc při realizaci této práce, ale hlavně za příjemné rozptýlení v těžkých chvílích. Velké poděkování také patří mé rodině, blízkým přátelům a v neposlední řadě laborantkám z UIOŽP.

Dále je nutno poděkovat doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D. a doc. RNDr. Janu Růžičkovi, Ph.D., za zprostředkování laboratorní techniky a cenné rady. Také Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph.D., za pořízení snímků SEM a zajištění elektrochemického zázemí. Dále doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za měření XRD a Ing. Lence Trhlíkové, za provedení elementární analýzy. Za cenné informace z oblasti statistiky a legislativy odpadů děkuji Ing. Janě Káčerové (Odbor ŽP KÚ Zlínského kraje) a Ing. Kateřině Vránkové (ECOBAT).

„Uprostřed problémů leží příležitost.“

- Albert Einstein

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ODPAD	12
2 HIERARCHIE ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ	14
2.1 CÍLE ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ ČR.....	14
2.2 HIERARCHIE ZPŮSOBŮ NAKLÁDÁNÍ S ODPADY	14
2.3 NEJLEPŠÍ DOSTUPNÉ TECHNIKY (BAT).....	15
2.3.1 Zařízení na zpracování odpadu.....	15
2.3.2 Obecné problémy životního prostředí spojené se zařízeními na zpracování odpadů.....	16
2.3.3 Obecné procesy a techniky běžně používané ke zpracování odpadu.....	17
2.3.4 Systém environmentálního managementu (EMS).....	19
2.3.5 Techniky využívané pro nebezpečné odpady.....	19
2.3.6 Technologie zpracování neželezných kovů.....	20
3 RECYKLACE	26
3.1 METODY RECYKLACE ODPADU Z NI-CD BATERIÍ.....	26
3.1.1 Hydrometalurgie.....	26
3.1.2 Elektrolytické získávání	29
3.1.3 Zisk látek selektivním srážením	31
3.1.4 Regenerace složek využitím sorpčních vlastností materiálů	31
3.2 RECYKLACE NI-CD AKUMULÁTORŮ V ČR	33
II PRAKTICKÁ ČÁST	36
4 CÍLE PRÁCE	37
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
5.1 POUŽITÉ POMŮCKY A LABORATORNÍ TECHNIKA	38
5.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	39
5.3 DOPLŇUJÍCÍ CHARAKTERISTIKA NEUPRAVENÉHO NI-CD ODPADU	40
5.3.1 Použité metody	41
5.4 EXTRAKCE KOVŮ Z TUHÉHO ODPADU	49
5.4.1 Vyluhovací test TCLP 1311 dle US EPA	49
5.4.2 Vyluhovací test kyselinou sírovou	49
5.4.3 Modifikovaný vyluhovací test dle EN 12457-4	50
5.4.4 Bioloužení pomocí <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	50
5.4.5 Elektrolytické získávání kovů	54
5.4.6 Zisk kovů selektivním srážením.....	55
5.4.7 Obnova kovů selektivní sorpcí hlinitokřemičitany	56
5.5 NAVRŽENÝ POSTUP RECYKLACE NI-CD ODPADU.....	60
5.6 STATISTICKÉ METODY HODNOCENÍ DAT	61

6	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	63
6.1	CHARAKTERISTIKY NEUPRAVENÉHO ODPADU	63
6.2	TESTOVANÉ METODY RECYKLACE.....	67
6.2.1	Extrakce kovů z tuhého odpadu	67
6.2.2	Elektrolytické získávání kovů	78
6.2.3	Získ kovů selektivním srážením.....	85
6.2.4	Obnova kovů selektivní sorpcí hlinitokřemičitany	87
6.3	TESTOVÁNÍ NAVRŽENÉHO POSTUPU RECYKLACE.....	100
	ZÁVĚR.....	109
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	111
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	118
	SEZNAM OBRÁZKŮ	120
	SEZNAM TABULEK	122

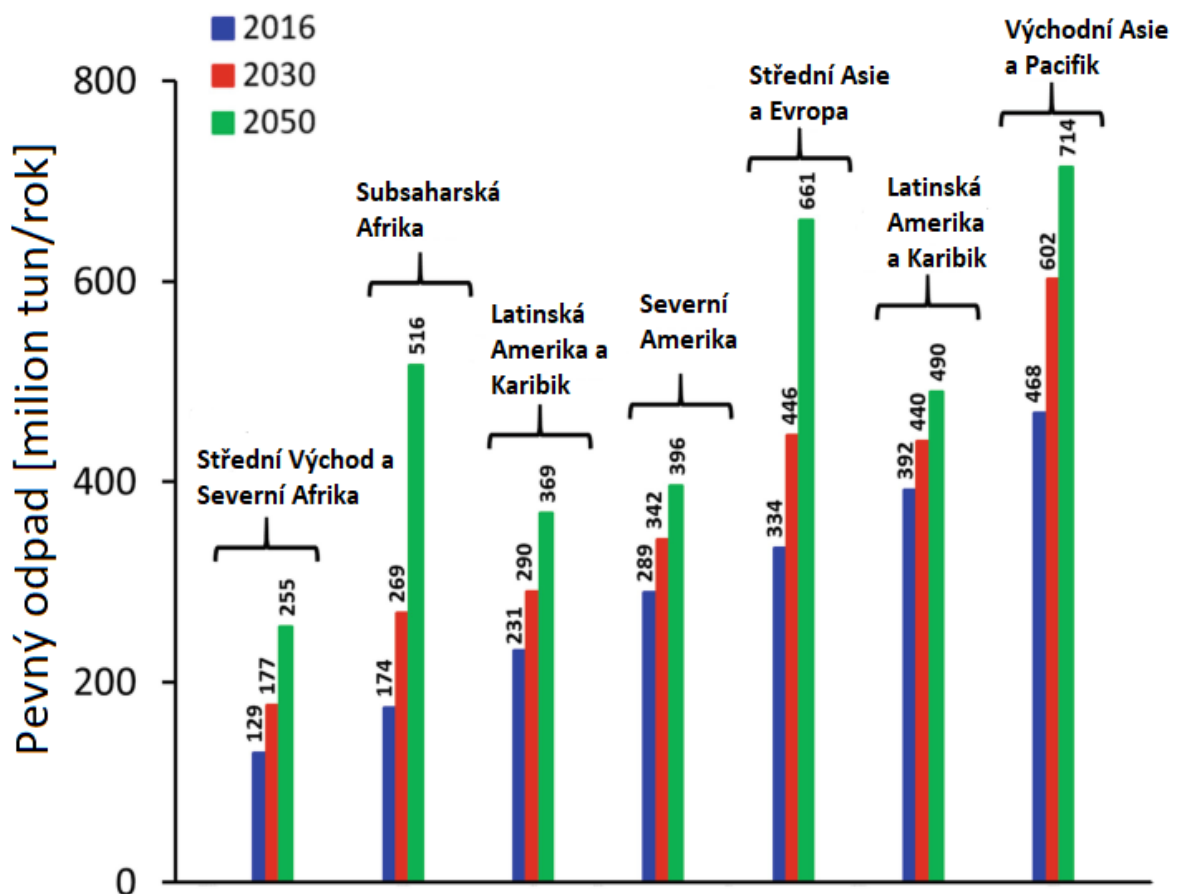
ÚVOD

V současné době je kladen čím dál vyšší důraz na snížení množství odpadu, který bude ukládán na skládky odpadů, s vidinou materiálového využívání co nejvíce složek celkového množství produkováných komunálních i průmyslových odpadů. Metody recyklace jsou zaváděny z důvodu snížení energetické i surovinové náročnosti procesů zpracování primárních surovin. V některých případech je bohužel kladen důraz na vysokou čistotu materiálů vstupujících do procesu recyklace, nebo je dosavadní funkční proces energeticky velmi náročný. Podobně je tomu i v případě odpadu z Ni-Cd akumulátorů, kdy jsou kroky recyklačního procesu kovů ve většině případů založeny na redukční destilaci kovových složek při vysoké teplotě. Existují však i metody, při kterých jsou kovy z pevné matrice louženy a z roztoku poté získávány jinými způsoby. V současné době existuje poměrně velké množství metod recyklace tužkových a průmyslových Ni-Cd akumulátorů, kdy lze poměrně snadno oddělit materiálově podobné části akumulátorů a dále je recyklovat, to však nelze příliš snadno aplikovat na odpad vznikající při výrobě elektrod do těchto akumulátorů, jelikož se jedná o jemnou prachovou směs niklu, kadmia, kobaltu a železa s dalšími složkami jako jsou organická pojiva. Kadmium není těženo samostatně, ale je získáváno například jako součást rud zinku, kdy je nutno jednotlivé složky separovat složitými procesy, z tohoto důvodu se recyklace také jeví jako vhodná alternativa. Důležitým aspektem při tvorbě této práce je velmi nízká účinnost běžně využívané metody stabilizace/solidifikace tohoto odpadu cementací, kdy bylo v předešlé bakalářské práci zjištěno, že vzniklá tělesa tuhých solidifikátů uvolňují vlivem slabé kyseliny (ev. kyselých dešťů) velké množství kadmia a niklu do prostředí a není tedy tato úprava a následné ukládání na skládku žádoucím řešením. Metody, které byly voleny v této práci, zahrnují extrakci kovů z pevné matrice postupy hydrometalurgickými (extrakce kyselinou, bioloužení...) a jejich selektivní získávání metodami elektrolýzy, srážení či případnou sorpcí na zeolity.

I. TEORETICKÁ ČÁST

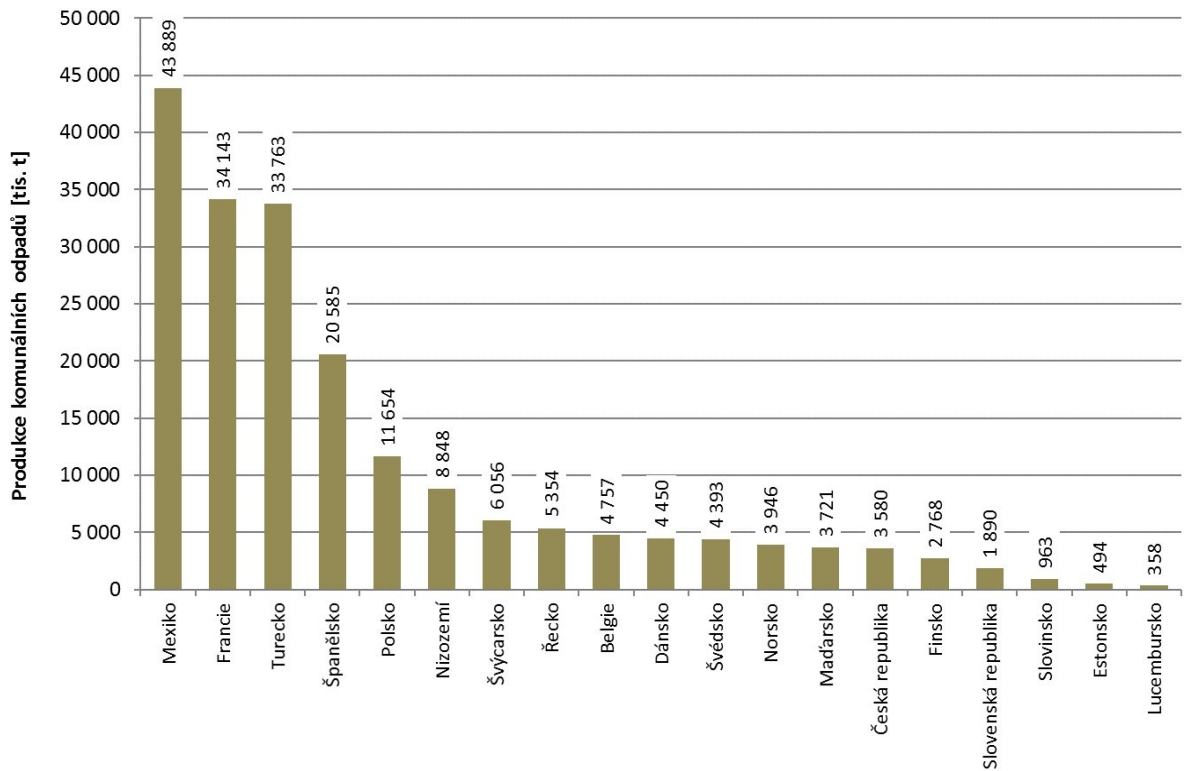
1 ODPAD

Problematika produkce odpadů patří mezi jedno z nejdiskutovanějších témat napříč všemi kontinenty, vzhledem k jejich neustále rostoucí produkci. Celková produkce odpadů byla dle dat z roku 2013 více než 1,3 miliardy tun odpadu a dle předpokladů vědců by se tato hodnota mohla do roku 2025 vyšplhat až na 2,6 miliard tun. Největšími světovými producenty odpadů jsou především USA (620 tisíc tun odpadu) a Čína (520 tisíc tun). Česká republika v porovnání s ostatními zeměmi vyprodukuje 84 tisíc tun odpadu/den. Na světě se každoročně vyprodukuje přibližně 400 milionů tun nebezpečného odpadu. Predikce dalšího vývoje produkce těchto typů odpadu je znázorněna na **obrázku č. 1**. [1, 2].



Obrázek 1: Predikce vývoje roční produkce nebezpečných odpadů do roku 2050 na vybraných kontinentech [2]

Porovnání produkce komunálních odpadů mezi vybranými evropskými zeměmi a Mexikem je zahrnuto na **obrázku č. 2**.



Obrázek 2: Porovnání množství vyprodukovaných komunálních odpadů ve vybraných zemích v roce 2016 v jednotce tisíc tun [3]

Veškerá produkce odpadů v Evropské unii podléhá předpisům pro nakládání s odpady, jelikož Evropská komise udává povinnost řídit se hierarchií odpadového hospodářství, udává její cíle a vydává referenční dokumenty o nejlepších dostupných technikách, které je nutné při volbě nového zařízení zohlednit.

2 HIERARCHIE ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ

Odpadové hospodářství zahrnuje činnosti spojené s předcházením jejich vzniku, určuje způsob nakládání s nimi a definuje způsob péče o místa jejich trvalého uložení [4]. Definice odpadů a způsoby nakládání s nimi jsou ukotveny v zákonu o odpadech (č. 541/2020 Sb.) a příslušné směrnici (č. 273/2021 Sb.) vycházející z nadřazené evropské směrnice (2008/98/ES) [5].

2.1 Cíle odpadového hospodářství ČR

Cíle odpadového hospodářství definuje příloha č. 1 zákona o odpadech (zákon č. 541/2020 Sb.) takto [4]:

- Do roku 2025 zvýšit úroveň recyklace komunálních odpadů nejméně na 55 % jejich celkově vyprodukované hmotnosti.
- Do roku 2030 zvýšit úroveň recyklace komunálních odpadů nejméně na 60 % jejich celkově vyprodukované hmotnosti.
- Do roku 2035 zvýšit úroveň recyklace komunálních odpadů nejméně na 65 % jejich celkově vyprodukované hmotnosti.
- V roce 2035 a letech následujících ukládat na skládku pouze 10 % z celkové hmotnosti vyprodukovaných komunálních odpadů.
- Energetické využití komunálních odpadů v roce 2035 a letech následujících by nemělo překročit více jak 25 % z jejich celkově vyprodukované hmotnosti.

V roce 2023 byla zahájena příprava nového Plánu odpadového hospodářství ČR na období 2025–2035, v němž mají být implementovány výše zmíněné cíle se zaměřením na posílení oběhového hospodářství prostřednictvím Strategického rámce „Cirkulární Česko 2040“ [6, 7].

2.2 Hierarchie způsobů nakládání s odpady

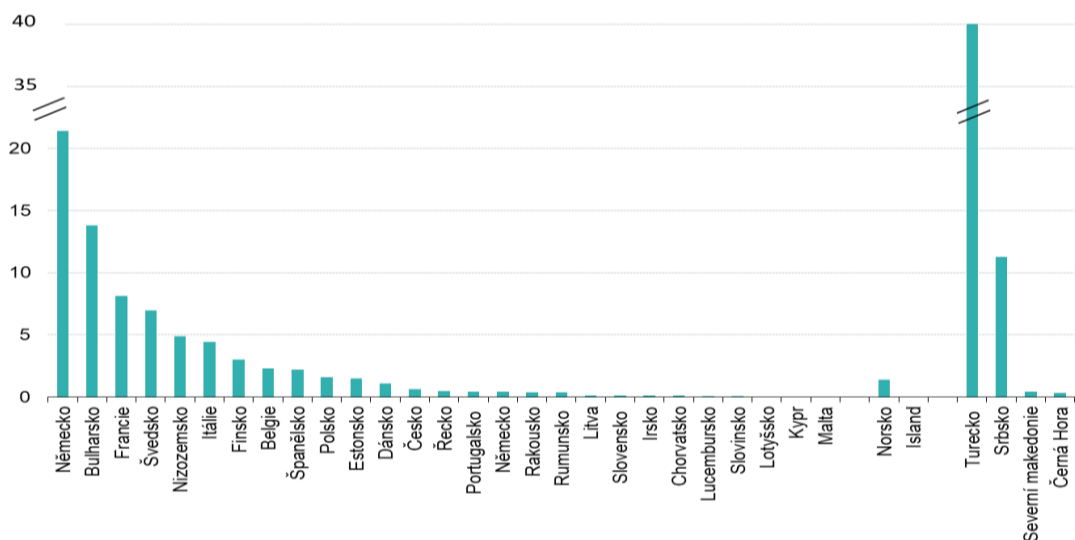
Zákon dále stanovuje způsob, dle kterého je posuzováno nakládání s odpady již při plánování a přípravách samotné nové technologie, kdy je při návrhu zvažováno více priorit v tomto pořadí [4]:

- Předcházení vzniku odpadů;
- příprava k opětovnému využití;

- **recyklace odpadů;**
- jiné využití odpadů (např. energetické);
- odstranění odpadů (skládkování, spalování...).

2.3 Nejlepší dostupné techniky (BAT)

Pro nakládání s odpady od shromáždění přes sběr, úpravu, využití až po jejich odstranění je legislativně dán Referenční dokument (BREF) o nejlepších dostupných technikách (BAT), jako je například dokument pro průmysl zpracování odpadů [8]. Zařízení, které nakládá s odpady musí být držitelem platného povolení, jež přesně definuje technologii i charakter do ní vstupujícího odpadu a také udává limity s provozem tohoto zařízení spojené s důrazem na minimalizaci případného vlivu na složky životního prostředí a zdraví osob. V případě zavádění nové technologie zařízení pro nakládání s odpady je proces srovnáván s nejlepšími dostupnými technikami, dle kterých jsou stanoveny závazné limitní hodnoty z důvodu, že je na tyto činnosti vztažena směrnice Evropského parlamentu a Rady 2010/75/EU o průmyslových emisích [5, 9]. Na **obrázku č. 3** je vyjádřeno porovnání míry nakládání s nebezpečným odpadem zemí Evropské Unie v milionech tun.



Obrázek 3: Nakládání s nebezpečným odpadem zemí Evropské unie za rok 2020 v milionech tun [10]

2.3.1 Zařízení na zpracování odpadu

Obecně zařízení na zpracování odpadů zajišťují činnosti spojené s jeho využitím či odstraněním, například pro zpracování nebezpečných odpadů existuje nejméně 50 technologií komerčně využívaných [8, 9]. Příkladem činností v oblasti nakládání

s odpady mohou být způsoby pro jeho energetické využití, obnovení, recyklaci či likvidaci, to je vyjádřeno v **tabulce č. 1**.

Tabulka 1: Množství činností zpracování odpadu z různých databází [9]

Databáze/období		EUROSTAT (2014)	E-PRTR (2014)		Instalace IED (2015)	
Činnost v oblasti nakládání s odpady		Jiné než energetické využití	Zařízení na využití nebo odstraňování nebezpečných odpadů	Zařízení na odstraňování ostatního odpadu	Odstraňování nebo využití nebezpečného odpadu	Odstraňování ostatního odpadu
Zeměpisný původ	EU - 28	36 883	2577	4006	2937	1137
	NO	138	22	10	NA	NA

2.3.2 Obecné problémy životního prostředí spojené se zařízeními na zpracování odpadů

Vzhledem k velké variabilitě složení jednotlivých odpadů je důležité zamezit kontaminaci životního prostředí, kdy se mohou například při běžné manipulaci s nimi uvolňovat do ovzduší pevné částice (prevence tkaninový filtr) či těkavé organické látky (viz **tabulka č. 2**) [8, 9].

Tabulka 2: Hlavní látky znečišťující ovzduší emitované při zpracování odpadu [9]

Znečišťující látky	Operace zpracování odpadu
Prach	Skladování a manipulace s tuhými látkami
	Mechanické zpracování a fyzikálně-chemická úprava
Amoniak (NH ₃)	Biologické čištění, včetně mechanicko-biologického čištění
Sulfan (H ₂ S)	Biologické zpracování
Chlorovodík (HCl)	Úprava kapalného odpadu na bázi vody
Těkavé organické látky (VOC)	Skladování a manipulace
	Zpracování odpadu s výhřevností
	Mechanicko-biologická úprava
	Zpracování odpadního oleje a rozpouštědel

V případě rizika kontaminace vod je nutno monitorovat běžné parametry jako jsou hodnoty celkového dusíku, fosforu, organického uhlíku či suspendovaných látek, ale i speciální parametry vztahované k dané technologii a charakteru zpracovávaného odpadu (viz **tabulka č. 3**) [8, 9].

Tabulka 3: Hlavní látky znečišťující vodu emitované při zpracování odpadu [9]

Hlavní emise do ovzduší	Operace zpracování odpadu
Biologicky rozložitelné organické sloučeniny (CHSK, BSK, TOC)	Veškeré zpracování odpadu
Suspendované látky	Veškeré zpracování odpadu
Uhlovodíky, fenoly	Mechanické zpracování kovového odpadu Zpracování odpadního oleje Fyzikálně-chemická úprava odpadu s výhřevností
Celkový dusík	Biologické zpracování
Celkový fosfor	Zpracování odpadního oleje Zpracování odpadu na bázi vody
Kovy a polokovy	Mechanické zpracování kovového odpadu Mechanicko-biologická úprava Fyzikálně-chemická úprava odpadu s výhřevností

Z důvodu kontaminace dalších složek životního prostředí (např. půdy) je nutno při provozu zařízení pro nakládání s odpady navrhnout řadu opatření pro zamezení úniku nejen samotné zpracovávané suroviny a použitých reagensů, ale také případných odpadních či vedlejších produktů vznikajících při samotném zpracování [8, 9].

2.3.3 Obecné procesy a techniky běžně používané ke zpracování odpadu

Příjem, převzetí, skladování a manipulace

Při příjmu odpadu je nutné zajištění analýz probíhajících zároveň se zpracováním odpadu. Již před jeho přijetím je nutné provedení předběžné analýzy vzorku pro posouzení jeho přijetí či odmítnutí. Nutné je posouzení kritérií, které mohou zamezit příjmu odpadu, a to například když je odpad klasifikován jako velmi rizikový [8, 9].

Důležitým parametrem je bezpečné nakládání s odpady před jejich vstupem do procesu zpracování i pro případy, že je nutno odpad před jeho zpracováním na určitou dobu uskladnit do prostor s odpovídající kapacitou. Při jeho uskladnění je nutné umožnění efektivní klasifikace a případné homogenizace pro zajištění konkrétního výsledku zpracování, ale také zamezení negativních vlivů na stálost složení uskladněného odpadu [8, 9].

Odběr vzorku odpadu a charakterizace jeho složení

Při odběru vzorku je nutno postupovat dle vzorkovacího plánu a dodržet zásady vzorkování pro zajištění reprodukovatelnosti výsledků jednotlivých analýz. Odběr by měl zohledňovat případnou variabilitu odpadu v průběhu jeho vzniku. Prvotní screeningový odběr není nutno provádět z každé nádoby s odpadem, lze využít pravidlo druhé mocniny $z(n+1)$ [8, 9, 11].

Pro kapalné i pevné vzorky odpadů lze stanovit například následující parametry [9]:

- hustota, obsah vody, obsah popela (550 °C), sušina;
- u odpadních vod či výluhů ORP, pH, vodivost;
- halogeny (chloridy), kyanidy, POPs, křemík, síra, fosfor, VOC;
- těžké kovy (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn).

Míchání a mísení

Odpady již vyprodukované by neměly být míseny při jejich shromažďování, vzhledem k jednoduššímu zpracování jednodruhových materiálů. V některých případech mohou být směsné odpady využity stejně dobře či dokonce lépe, například při kolísání koncentrace složek příchozího odpadu; tento proces ovšem nesmí být zaměňován s ředěním odpadu. Procesy mísení a míchání odpadů mají sloužit k zajištění homogenního přísunu materiálu do zpracovatelské technologie, nikoliv pro usnadnění jeho přijatelnosti [8, 9].

Z výše zmíněných důvodů je mísení odpadů Směrnicí o nebezpečných odpadech (91/689/EHS ve znění pozdějších předpisů) zakázáno, pokud tento proces vysloveně není uveden v povolení zařízení pro nakládání s odpady. O udělení licence rozhoduje kompetentní orgán a při jejím přidělení platí následující základní principy [8]:

- mísení a míchání odpadů nesmí vést k ohrožení lidského zdraví a nepřímému vlivu na životní prostředí,
- mísením odpadů nesmí docházet ke snížení požadované kvality.

V návaznosti na to je tedy nutno vyhnout se mísení odpadů, které [8]:

- vzájemně silně reagují (riziko vzplanutí, tvorba plynů...) nebo se jedná o látky výbušné,
- mohou ohrozit životní prostředí nejen při míchání, ale také při procesu zpracování.

Zmenšování velikosti

Metody následného zpracování odpadů vyžadují, aby měla vstupní frakce odpadu určitou granulometrii technikami například drcení či prosívání, dovoluje-li to charakter odpadu a nedojde při tomto procesu k ohrožení lidského zdraví či životního prostředí [8, 9].

2.3.4 Systém environmentálního managementu (EMS)

Při provozu jakéhokoliv zařízení je nutné mít vytvořenou koncepci soustavného zlepšování zahrnující systémy jako EN ISO 14001 či EMAS k zajištění souladu s platnou legislativou oblasti životního prostředí. EMS politika zahrnuje například tyto komponenty [9]:

- stanovení environmentální politiky, zlepšování vlivu na životní prostředí;
- školení, investice, efektivní řízení procesu, sledování vývoje čistících technologií;
- kontrola a tvorba nápravných opatření s důrazem na monitoring (online XRF analýza);
- management zpracování odpadů, odpadních vod a vypracování havarijního plánu;
- plán řízení hluku, vibrací a zápachu.

2.3.5 Techniky využívané pro nebezpečné odpady

Techniky úpravy odpadu fyzikálně-chemickými metodami jsou využívány především pro typy odpadu, které jsou špatně biologicky rozložitelné, nebo obsahují toxické látky, které z nich mohou během zpracování uniknout do prostředí. Tato skupina metod vhodných pro úpravu nebezpečných odpadů především zahrnuje metody stabilizace/solidifikace, ale také třeba způsoby zmenšování objemu (odvodňování ...) [8, 9].

Imobilizace tuhého (pastovitého) odpadu

Metody stabilizace/solidifikace jsou využívány k minimalizaci rychlosti migrace toxických látek do životního prostředí, které se mohou z matrice odpadu uvolnit. Volba pojiva pro přípravu solidifikačních směsí by měla zahrnovat jednak výsledné zpevnění odpadu (solidifikaci) pro snížení mobility prachových částic, ale také převedení případně toxických složek do stabilnější, např. méně rozpustné formy (stabilizace). Nejběžněji využívaným pojivem je například cement, asfalt, popílek či prekurzory vitrifikace [9, 12].

Kyselinová extrakce

Prostřednictvím roztoků kyselin jsou extrahovány těžké kovy a případné soli z pevných odpadů a popílků [9]. Příkladem může být kyselinová pračka, kdy je zvolený poměr kapalina/tuhá látka (L/S) roven 4, pH regulováno na 3,5 a doba zdržení tuhé fáze v kontaktu s roztokem kyseliny je 45 minut. Případné tuhé zbytky mohou být po jejich odloučení na filtru a odvodnění uloženy na skládku či podrobeny tepelnému zpracování (600 °C) pro odloučení veškerých organických látek. Pro extrakci kovů z filtrátu lze využít metod neutralizace, srážení či iontovou výměnou. Speciální variantou mohou být sulfidové procesy extrakce kyselinou, kdy je k tuhé fázi přidán roztok NaOH (L/S=5), poté je pH roztoku sníženo na 6–8 a přidáním NaHS jsou kovy vysráženy jako sulfidy [8, 9].

2.3.6 Technologie zpracování neželezných kovů

Kadmium

Kadmium se v přírodě vyskytuje ve formě sulfidů, uhličitanů či oxidů, ale jejich nejvíce významným zdrojem jsou minerály zinku, které obsahují okolo 0,2 %. Kadmium je dobře rozpustné v kyselinách a odolává zásadám. Krom výroby Ni-Cd akumulátorů je kadmium také složkou barviv a stabilizátorů, dále je využíváno na pokovování, v jaderných reaktorech a v malém množství je obsaženo i v solárních článcích [18]. Produkce a zpracování kadmia je světově velmi rozšířené, dominuje především v asijských státech, v Evropské Unii a USA jsou tyto procesy ve srovnatelném rozsahu (viz **tabulka č. 4**), příklady konkrétních společností jsou uvedeny v **tabulce č. 5** [9, 13].

Tabulka 4: Hlavní výrobci a zpracovatele kadmia v roce 2007 [13]

Stát	Výroba (t/rok) (Cd a sloučeniny Cd)	Zpracování (t/rok) (Cd a sloučeniny Cd)
Korea	3704	100
Čína	3000	5407
Kanada	1388	107

Tabulka 5: Hlavní výrobci a zpracovatele kadmia v roce 2007 – pokračování [13]

Stát	Výroba (t/rok) (Cd a sloučeniny Cd)	Zpracování (t/rok) (Cd a sloučeniny Cd)
Japonsko	1934	2210
Belgie	0	4799 (jako CdO)
Mexiko	1584	140
Spojené státy	700	441
Německo	575	666
Francie	300	268

Regenerace kadmia z prachů vznikající na textilních filtrech je prováděna především loužením kyselinou sírovou, ze které je vysráženo více než 90 % ve formě uhličitanu kademnatého. Vzniklý uhličitan je možno podrobit vakuové destilaci s hydroxidem sodným nebo je možné po jeho rozpuštění provést získávání kadmia elektrolýzou (čistota až 99,99 %). Pokud se kadmium nachází ve směsi se zinkem, je potřeba provádět destilaci minimálně dvakrát pro získání čistého kadmia [9, 13].

Tabulka 6: Hlavní evropští producenti primárního a sekundárního kadmia v roce 2007 [13]

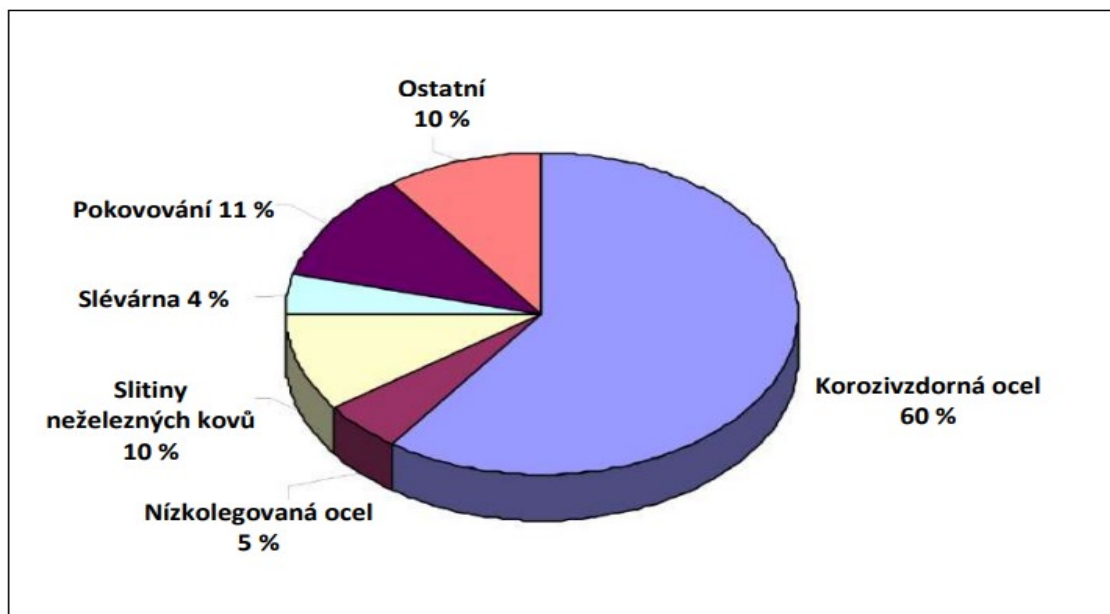
Stát	Společnost	Místo	Postup	Kapacita (t/rok)
Bulharsko	KCM	Plovdiv	RLE	320
	OCK	Kardjali		100
Francie	SNAM	Viviez	Recyklace	300
Německo	Xstrata	Nordenham	RLE	475
	Assurec	Mülheim	Recyklace	100
Itálie	Glencore	Portovesme	RLE	450
Nizozemí	Nyrstar	Budel	RLE	575
Norsko	Boliden	Odda	RLE	100

Tabulka 7: Hlavní evropští producenti primárního a sekundárního kadmia
v roce 2007 - pokračování [13]

Stát	Společnost	Místo	Postup	Kapacita (t/rok)
Polsko	H.C. Miasteczko Sl.	Miasteczko Ślą	ISF	350
Švédsko	SAFT	Oskarshamn	Recyklace	300
Rumunsko	Mytilineos	Copsa Mica	ISF	100

Nikl

Nikl se v přírodě vyskytuje ve formě oxidů, sulfidů a křemičitých hornin. Pro jeho získávání jsou nejvhodnější sulfidy a niklové laterity, ve kterých se krom niklu vyskytuje také malé množství například mědi, zlata, stříbra, železa, hořčíku či kobaltu od kterých jej lze oddělit. Nikl má schopnost slučovat se s oxidem uhelnatým za vzniku karbonylového komplexu, který je velmi těkavý. Za běžných mírných teplot odolává neoxidujícím kyselinám, zásadám, ale naproti tomu je velmi dobře rozpustný ve vodném roztoku amoniaku. Výrobky z niklu lze rozdělit do tří mezinárodně uznávaných skupin, první je tzv. rafinovaný nikl (čistota > 99 %), další je šaržový nikl (čistota < 99 %) a poslední jsou chemické sloučeniny niklu [13]. Procentuálně je průmyslové využití niklu v Evropě vyobrazeno na **obrázku č. 4**.



Obrázek 4: Využití niklu v Evropě v roce 2005 [13]

Příklady vybraných Evropských společností jsou uvedeny v **tabulce č. 6**, včetně jejich výrobních kapacit a případného vzniku vedlejších produktů.

Tabulka 8: Místa výroby niklu v Evropě v roce 2006 [13]

Výrobce	Zdroj suroviny	Výroba kapacita (t Ni/rok)	Vedlejší produkty
Boliden, Finsko a Norilsk Nickel, Finsko	Finsko, Brazílie a Austrálie	66 000	Cu, sraženina, H ₂ SO ₄ , roztok síranu Co, síran Ni, uhličitan Ni
Eramet, Francie	Nová Kaledonie	16 000	CoCl ₂ , FeCl ₃
Xstrata, Norsko	Kanada a Botswana	86 000	Cu, Co, H ₂ SO ₄
Treibacher, Rakousko	Druhotné suroviny	<1000	FeNi
Laco, Řecko	Řecko, Turecko	25 000	FeNi
Celkem	-	235 000	-

Produkce niklu se meziročně na území Evropské unie vyskytuje poměrně ve stabilním množství, názorně jsou tato data vyobrazena v **tabulce č. 7**.

Tabulka 9: Evropská produkce niklu mezi lety 2006 a 2012 v tunách za rok [13]

Stát	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Finsko	47 469	55 000	51 963	41 556	49 772	49 823	46 275
Francie	13 700	14 800	13 700	13 900	14 400	13 700	14 500
Řecko	17 700	18 668	16 640	8 269	13 960	18 530	18 630
Nová Kaledonie	48 723	44 954	37 467	38 230	39 802	40 513	43 030
Norsko	82 257	87 600	88 700	88 577	92 185	92 000	92 000
Spojené království	36 750	34 050	40 800	17 800	31 600	37 400	34 300
Celkem	247 499	255 972	249 770	209 032	242 719	252 966	249 735

Kobalt

Kobalt je vyráběn především jako vedlejší produkt těžby a zpracování rud mědi (32 %) a niklu (43 %), jeho primární výroba činí jen menší podíl (25 %). Kobalt je ve formě slitin velmi odolný proti opotřebení i korozi, a proto je hojně využíván v dobíjecích bateriích, dále jako aditivum, barvivo a v zemědělství nebo lékařství. Pro získání kobaltu lze využít metody pyrometalurgické i hydrometalurgické, jejímž produktem může být kobalt ve formě roztoku či sulfidů, hydroxidů nebo jako uhličitán [13].

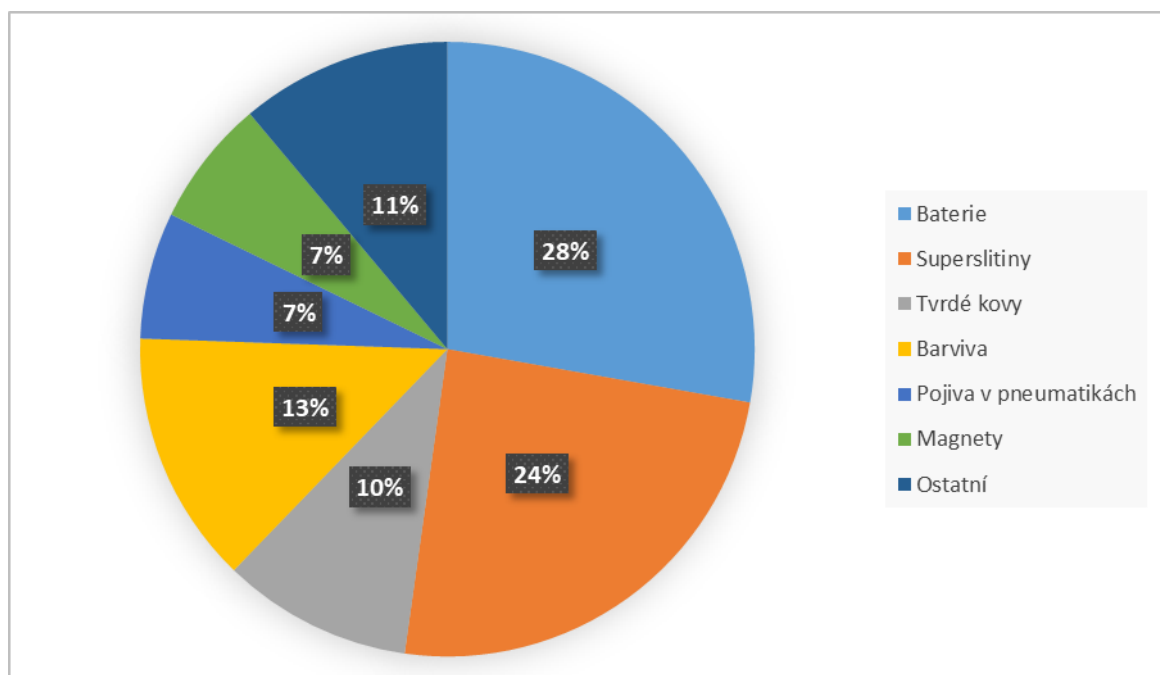
Produkce kobaltu je celosvětově rozšířená především na asijském kontinentu a v Africe, ale také v rámci Evropské unie, což vyjadřuje **tabulka č. 8**. Vzhledem k jeho vlastnostem nalézá využití ve velké řadě odvětví a aplikací, jež je procentuálně vyjádřeno na **obrázku č. 5**.

Tabulka 10: Celosvětová produkce kobaltu [13]

Zdroj	Produkce rafinovaného kobaltu v.r. 2007 [%]	Produkce rafinovaného kobaltu v.r. 2012 [%]
Afrika	14,3	15
Austrálie	6,8	6,2

Tabulka 11: Celosvětová produkce kobaltu – pokračování [13]

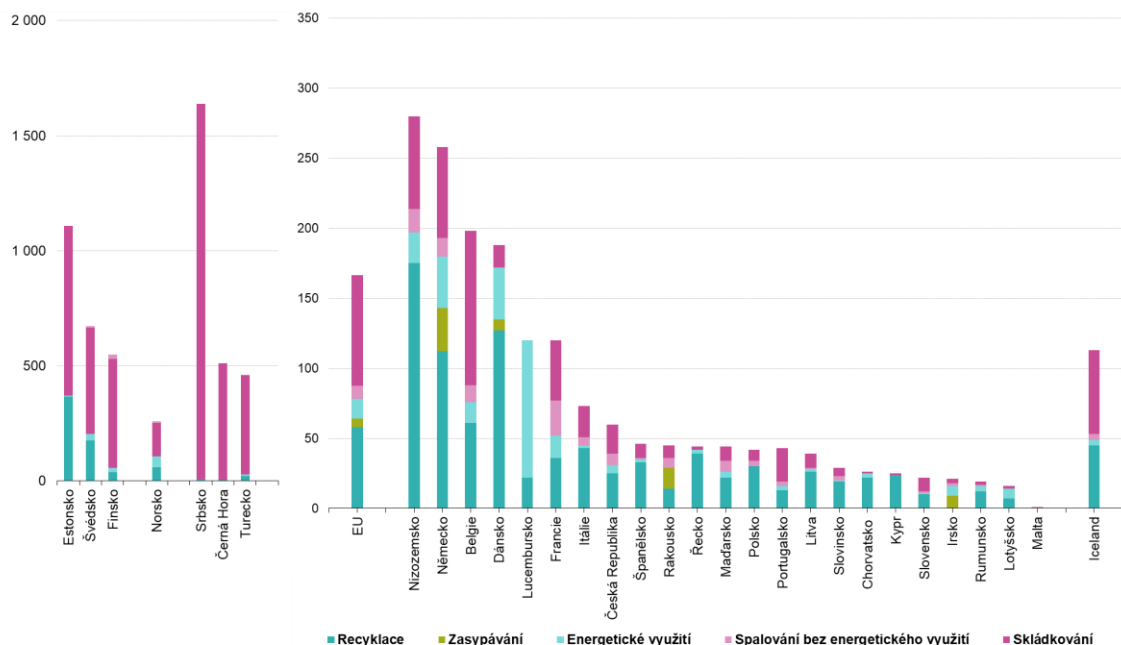
Zdroj	Produkce rafinovaného kobaltu v.r. 2007 [%]	Produkce rafinovaného kobaltu v.r. 2012 [%]
Belgie	5,3	5,4
Brazílie	2,3	2,3
Kanada	10,6	7,7
Čína	25,0	38,4
Finsko	17,1	13,6
Francie	0,6	0,4
Indie	1,8	1,1
Japonsko	2,0	3,3
Norsko	7,4	3,8
Rusko	6,8	2,8



Obrázek 5: Rozložení celkové produkce kobaltu na různé oblasti použití (% celkové produkce [13])

3 RECYKLACE

Jedním ze způsobů nakládání s odpady je jeho využití (recyklace), které je známo již z dřívějších dob, kdy byl starý papír a textilie využíván k výrobě papíru. Cílem recyklace je využívání odpadů pro snížení nákladů na energii ve srovnání s výrobou z prvotních surovin a také snížení množství odpadu ukládaného na skládku [12]. Na **obrázku č. 6** je vyjádřeno, jaké množství celkově produkovaných nebezpečných odpadů je na území Evropské unie využito a jaké množství je likvidováno.



Obrázek 6 Grafické znázornění zpracování nebezpečného odpadu v Evropě za rok 2020 vyjádřeno v kg/obyvatele [10]

3.1 Metody recyklace odpadu z Ni-Cd baterií

Vzhledem k velkému obsahu kadmia a niklu v odpadu, který vzniká při výrobě elektrod do průmyslových Ni-Cd akumulátorů je snaha rozvíjet různé metody recyklace.

3.1.1 Hydrometalurgie

Metody hydrometalurgie slouží k extrakci kovových složek z pevných matric za pomoci roztoků kyselin, louhů či komplexotvorných činidel.

Studie Jadhav a kol. se zabývala regenerací niklu a kadmia z bateriového odpadu za využití roztoku síranu železitého. Ve zmíněné studii byly porovnávány různé hodnoty pH loužicího roztoku, různá koncentrace síranu železitého a také vliv třepání a teploty. Z provedené studie

plyne, že nejvyšší množství niklu a kadmia bylo získáno při pH 2,5, koncentraci 60 g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 30 °C a 150 rpm, kdy byla výtěžnost 88 % niklu a 84 % kadmia (vztaženo k rozkladu lučavkou královskou) [14].

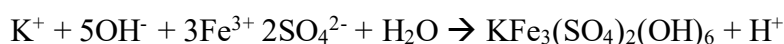
Předmětem studie C. A. Nogueira a kol. byla optimalizace procesu loužení elektrodového materiálu Ni-Cd baterií na základě faktorů jako je teplota, reakční doba, koncentrace kyseliny či rychlost míchání a stupeň mletí materiálu. Kadmium bylo již po 15 minutách při 50 °C účinně vylouženo kyselinou sírovou o koncentraci 1,1 mol/l. Naproti tomu bylo loužení niklu obtížnější, jelikož bylo při použití stejně koncentrované kyseliny potřeba 85 °C a 5 hodin. Účinnost loužení byla 70 % niklu, 93 % kadmia a byl dokázán zanedbatelný vliv různého stupně míchání roztoku [15].

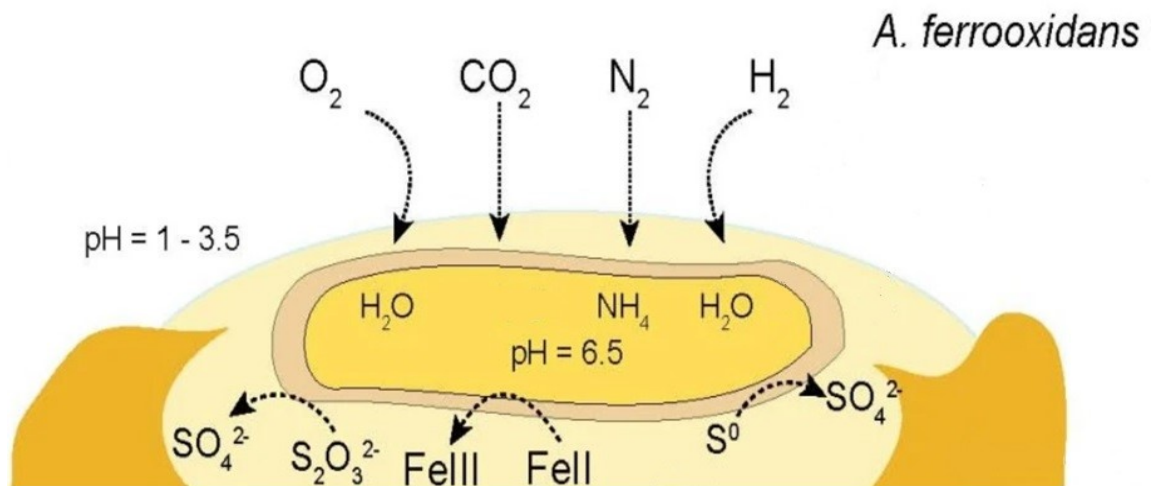
Jiná studie C.A. Nogueira a kol. studovala účinnost loužení kovů z elektrod Ni-Cd baterií, kdy bylo zjištěno, že kovy do roztoku přechází ochotně již při laboratorní teplotě a pH 1. Ze závěrů studie také plyne, že se zvyšující se koncentrací kyseliny sírové klesá účinnost loužícího procesu [16].

Biohydrometalurgie – *Acidithiobacillus ferrooxidans*

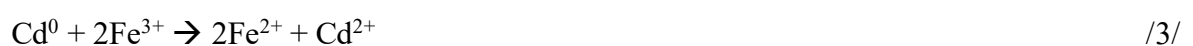
Jedná se o gramnegativní acidofilní bakterii, která má pH optimum v rozmezí 1,5 – 2,5 (mechanismem homeostázy udržuje cytoplazmu na pH 6,5). Patří mezi chemoautolitotrofní organismy, což znamená, že jako zdroj energie využívají oxidaci anorganických sloučenin (např. S^{2-} , S^0 , Fe^{2+}) a jako zdroj základních živin využívají anorganické látky jako CO_2 , čímž produkují H^+ ionty tvořící až „biogenní“ kyselinu sírovou (viz **obrázek č. 7**). Bakterie je schopna metabolismu jak v aerobním, tak i v anaerobním prostředí, zde však není tak energeticky účinný. V přírodě se vyskytuje v tzv. kyselých důlních vodách, kde nejčastěji využívá pyrity jako zdroj železa a síry, díky kterým dokáže produkovanou kyselinou mobilizovat jiné kovy z okolních hornin do prostředí [17].

Kultivace probíhá v kyselých tekutých biomédiích, příkladem může být nejvíce užívané médium K9 (2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,25 g KH_2PO_4 , 0,25 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1 g KCl, 44,2 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na 1 litr destilované vody). V biomédiích tohoto složení dochází vlivem mikrobiální aktivity k precipitaci minerálu jarositu (viz **rovnice č. 1**), který má obecně negativní vliv na proces loužení kovů, vzhledem k jeho adsorpční schopnosti.



Obrázek 7: Metabolismus *Acidithiobacillus ferrooxidans* [17]

Ve studii O. Velgosové a kol. bylo provedeno bioloužení dobíjecí Ni-Cd baterie, která byla rozebrána a došlo k oddělení anodového a katodového materiálu. Použita byla kultura *Acidithiobacillus ferrooxidans* získaná z Ústavu geotechniky SAV v Košicích. Pro kultivaci bylo využito K9 médium s hodnotou pH 1,5 a kultivace probíhala při 30 °C. Pro vyluhovací experimenty bylo využito K9 médium, roztok kyseliny sírové s hodnotou pH 1,5 a roztok $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ s koncentrací železa 18, 9, 4,5 a 0,9 g/l. Za účelem loužení bylo využito 2 g katodového a 2 g anodového materiálu do 200 ml vyluhovacího média, které bylo inkubováno při 30 °C. Po třech týdnech kultivace bylo odebráno K9 médium s adaptovanou kulturou do čerstvého média, do kterého byly po 4 dnech kultivace dále nadávkovány 3 g elektrodového materiálu. Zjištěné výsledky ukazují, že největší rychlosti bioloužení kadmia je dosaženo v prvních 7 dnech, dále rychlost loužení zpomaluje a po 28 dnech je dosaženo zisku 100 % kadmia z katodického materiálu a 98 % z anodického materiálu. Železnaté ionty slouží jako zdroj energie pro růst bakterií, které je oxidují na železité ionty a ta, jako silná oxidační činidla, způsobují lepší rozpouštění kadmia (viz rovnice č. 2 a 3). Hodnota pH roztoku se postupně zvyšovala až na maximální naměřenou, která činila 2,8. Loužením kyselinou sírovou bylo dosaženo účinnosti 30 a 28 % pro katodický a anodický materiál, naproti tomu roztoky železa o různých koncentrací dosahují stejných výsledků jako v médiu s bakteriemi, ale je zde potřeba delší doba loužení (14 dní), se zvyšující se koncentrací železa se tato doba zkracuje [18].



Další studie O. Velgosové a kol. se zabývala vyluhováním niklu z Ni-Cd akumulátorů za využití stejné metodiky s kulturou *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Při použití bakteriální suspenze bylo dosaženo účinnosti loužení niklu 45 % pro katodové a 5,4 % pro anodové materiály. Nejvyšší koncentrace niklu bylo dosaženo po čtrnácti dnech a dále se účinnost loužení snižovala. Při loužení kyselinou bylo dosaženo účinnosti vyluhování niklu 13,5 % a 2,2 % z katodového a anodového materiálu. Nejvyšší účinnosti loužení bylo dosaženo při využití roztoku železitých iontů, konkrétně 56 % a 14 % pro materiál katody a anody [19].

Ve studii Yu Zi-Jing a kol. byl sledován účinek různých energetických substrátů a iontů niklu a kadmia na růst kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Při kultivaci v biomédium s obsahem železnatých iontů a síry kultura nejprve využila ionty železa, poté začala využívat síru, vzhledem k nutnosti vysokého redoxního potenciálu v řetězci transportu elektronů. Pro kultivaci zmíněné kultury bylo využito K9 médium samostatně, s obsahem 10 g/l síry a také s různým obsahem niklu (0,59; 1,76; 2,94; 4,11 a 5,28 g/l) a kadmia (0,56; 1,12; 1,69 a 2,25 g/l). Jednak byl studován růst kultury v běžném K9 médiu, kdy docházelo ke spotřebě železnatých iontů vlivem nárůstu buněk a po jejich spotřebě dochází k poklesu koncentrace vzniklých buněk. Při kultivaci v médiu s přidavkem síry docházelo ke zpomalenému růstu vlivem nerozpustnosti síry, tedy pro její využití bylo nutné překonání hydrofobních interakcí a při jejím využívání byl pozorován pozvolný nárůst buněk s dlouhodobějším účinkem v porovnání s médiem s obsahem železnatých iontů. Využitelnějším zdrojem energie je biomédium s obsahem thiosíranu, jež začínají bakterie využívat již po 48 hodinách inkubace a maxima dosahují po 120 hodinách. Pokud médium obsahovalo železnaté ionty i síru byl pozorován rychlý nárůst buněk vlivem spotřeby železa za zvyšování hodnoty pH, poté docházelo k poklesu této hodnoty vlivem počátku oxidace síry. Vliv iontů niklu a kadmia se projevil na prodloužení lagové fáze, kultura vykazovala vyšší toleranci k niklu (4,11 g/l) než ke kadmiu (1,69 g/l) a při vyšších koncentracích dochází k celkové inhibici bakteriální aktivity. Při loužení Ni-Cd baterií bylo osmý den dosaženo získané koncentrace kadmia 3003 mg/l a po 14 dnech 1863 mg/l niklu, tyto hodnoty vykazují nutnost relativně dlouhé doby inkubace [20].

3.1.2 Elektrolytické získávání

Kovy, které se vyskytují v roztocích ve formě iontů lze získávat mnoha způsoby. Jedním z příkladů je elektrolytické získávání, kdy jsou do roztoku o určité hodnotě pH ponořeny dvě elektrody, tedy kladná anoda, ke které putují ionty záporně nabitě a záporná katoda, na které se vylučují kationty získávaných kovů. Maximální hodnoty účinnosti lze dosáhnout, pokud

se proudová hustota mění s koncentrací analytu v roztoku a přenos hmoty je blízký hodnotě limitní proudové hustoty. Tedy jinak řečeno, musí být zajištěn přísun čerstvých redukovatelných iontů ke katodě. Při procesu elektrolýzy lze využívat postavení prvku v elektrochemické řadě i jeho rozdíl redukčních potenciálů pro regulaci proudu a napětí či využití cementace (např. zisk mědi přidávkem železa). Vhodné je také využití tzv. elektrodialýzy, tedy elektrolýzy, která má elektrodové prostory odděleny iont výměnnou membránou (např. katexová), na níž vlivem migrace iontů dochází k záchytu případného toxického kationtu a k výměně za iont netoxického prvku. V případě elektrodialýzy je nutná optimální kombinace typu membrány a elektrochemického uspořádání [13].

Elektrochemickou regenerací kadmia z odpadních Ni-Cd elektrod se zabývali ve studii R. Mayén-Mondragón a kol., při loužení kyselinou chlorovodíkovou, dusičnou a sírovou. Zjištěním studie byla nevhodnost elektrolytického zpracování výluhů kyselinou dusičnou vlivem vznikajících nitrátů, které reagují na elektrodách a tím zabraňují případnému vyloučení kadmia. Depozice kadmia je účinná jak v sulfátovém i chloridovém médiu, při potenciálu asi 200 mV. Optimalizací procesu lze dosáhnout výtěžnosti kadmia vyšší než 90 % s dobrou selektivitou a vysokou proudovou účinností [21].

Také studie M. Bartolozzi a kol. se zabývala získáváním niklu a kadmia z použitých baterií, kdy byly odpadní elektrody louženy ve směsi kyseliny sírové a peroxidu vodíku po dobu 1 hodiny při 60 °C. Získaný výluh byl alkalizován z pH 0,3 na 5,0, kdy došlo při teplotě 70 °C k vysrážení železa jako hydroxidu. V další fázi byl tento roztok podroben elektrolýze s ocelovou katodou a platinovou anodou, po 4 hodinách procesu při 50 °C byla účinnost vyloučení kadmia na elektrodě 99 % s obsahem niklu maximálně 1,2 %. Roztok měl po elektrolýze hodnotu pH 1,3 a dále byl alkalizován na pH 7, kdy po přidávku uhličitanu ještě hodnota stoupla na pH 8,5 a bylo vysráženo 98 % niklu ve formě uhličitanu nikelnatého [22].

Studie E. Rudnik a kol. využívala k zisku kovů z elektrodového materiálu Ni-Cd baterií stupňovitý proces nejprve loužení 20% kyselinou sírovou po dobu 5 hodin při teplotě 80 °C, poté byl roztok elektrolyzován a bylo získáno 98 % kadmia (5h 400 A/m²). Po elektrolýze byl roztok alkalizován na pH 3, došlo k vysrážení hydroxidu železitého, poté byl roztok znovu alkalizován na pH 9. Zásaditý roztok byl v posledním kroku podroben elektrolýze s nerezovou katodou a platinovou anodou, kdy bylo získáno 98 % niklu (5 h 400 A/m²) [23].

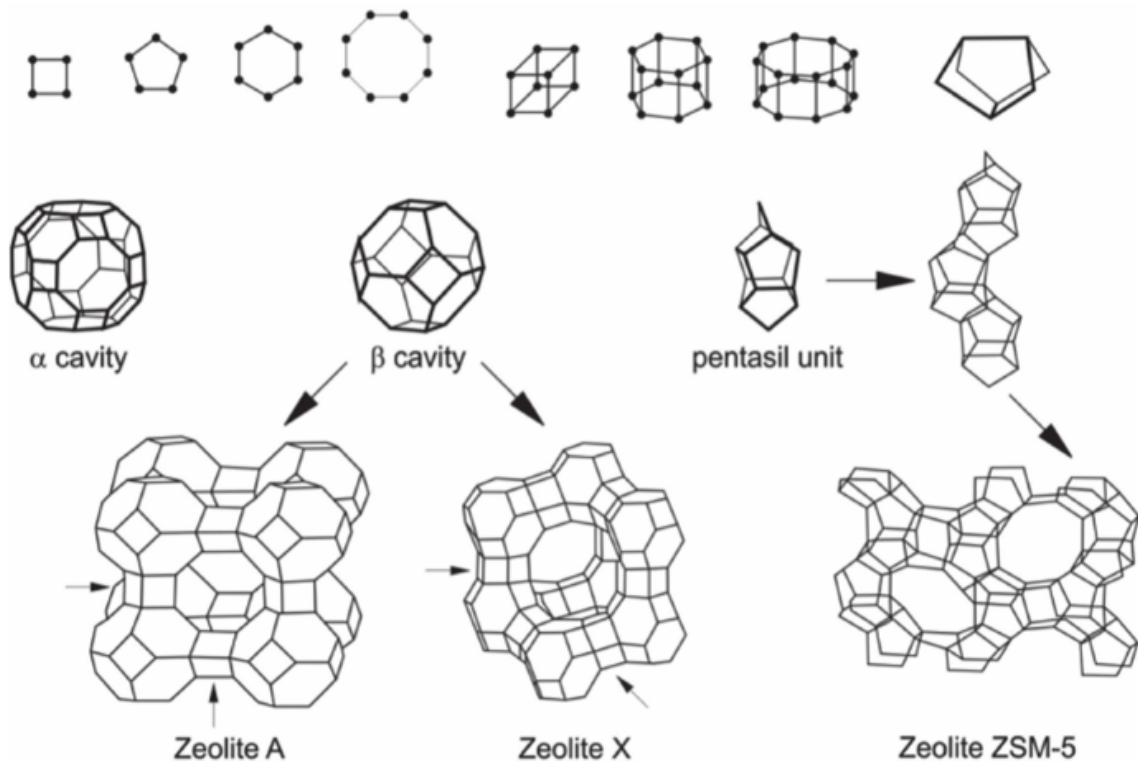
3.1.3 Zisk látek selektivním srážením

Techniky srážení jsou spojeny s přidavkem samostatného činidla (např. vápno, NaOH, Na₂S) nebo jejich kombinací k tvorbě nerozpustných sraženin kovů případnou úpravou pH, které lze snadno oddělit metodami sedimentace, filtrace, popř. centrifugace. Přidavkem běžných hydroxidů vznikají nerozpustné hydroxidy kovů. Při tvorbě sraženin sulfidů je možno srážet sulfidem sodným, trimerkapto-sulfo-triazinem (TMS) a sulfanem, který lze připravit chemickou reakcí nebo pomocí síru redukujících bakterií. Pokud je potřeba provést srážení směsi kovů, je možno využít stupňovité srážení nejprve hydroxidem a poté sulfanem. Nejdůležitějším faktorem maximalizace účinnosti odstranění rozpuštěných kovů je jednak volba srážedla, ale také hodnoty pH a teploty [13].

Studie S. Mauchauffée a kol. se zabývala metodou selektivního srážení kadmia z roztoku síranu nikelnatého dekanoátem sodným pro lepší oddělení kadmia ze směsi odpadu z Ni–Cd baterií. Předmětem studie byla optimalizace podmínek jako je koncentrace kadmia, molární poměr dekanoátu a kadmia a pH. Z výsledků plyne, že z roztoku s obsahem 5,9 g/l niklu a 5,6–16,8 g/l kadmia je možné získat až 99 % kadmia s vysrážením maximálně 5 % niklu [24].

3.1.4 Regenerace složek využitím sorpčních vlastností materiálů

Pod pojmem sorpční materiál lze nalézt jak anorganické, tak organické látky, které jsou schopné látky jednak adsorbovat na svůj povrch nebo na něm měnit ionty. Běžným případem adsorbentu je aktivní uhlí, které je díky svému hydrofobnímu charakteru schopno s vysokou účinností adsorbovat nepolární látky. Dalším příkladem mohou být tzv. iontoměniče, mezi něž lze zařadit katexy a anexy, resp. látky obsahující na svém povrchu kationty nebo anionty, které mohou iontovou výměnou uvolnit do roztoku a zachytit tak ionty jiné. Námi byly využity hlinitokřemičitany, tedy zeolity, jejichž sorpční vlastnost je založena na záchytu iontů do tzv. kavit, což jsou dutiny tvořeny strukturami hlinitokřemičitanů o různé velikosti a tvaru a dle toho se pak odvíjí jejich selektivita (viz **obrázek č. 8**). Postup jejich výroby udává strukturní vlastnosti, na jejichž základě jsou využity jako molekulární síta, selektivní iontoměniče nebo hydrofobní adsorbéry. Zachycené látky je možno ze zeolitů desorbovat poměrně snadno například iontovou výměnou se sodíkem, tlakovými výkyvy a zahříváním, ovšem často dochází k poškození jejich struktury [13].



Obrázek 8: Příklady stavebních bloků a tvorba zeolitové struktury [25]

Jako vhodné suroviny pro výrobu zeolitů mohou být odpadní kaolíny nebo jiné produkty s vysokým obsahem křemíku a hliníku. Pro účely výroby je nutné nejprve vstupní kaolín teplenou aktivací (400–900 °C) převést do formy reaktivního amfoterního metakaolinu tvořeného ze struktury kaolinitu. Připravený metakaolin je dále vlivem působení alkalických kovů (Na^+) nebo kovů alkalických zemin (Ca^{2+}) za zvýšené teploty (80–200 °C) a autonomního tlaku hydrotermálně syntetizován do podoby hydratovaných hlinitokřemičitanů těchto prvků [26]. Jako dalším vhodným materiálem se mohou jevit teplárenské popílků obsahující určité množství oxidů vápníku, hliníku i křemíku, ale mohou také obsahovat další nespálené produkty, například těžké kovy a v případě fluidního spalování kyselá spalinová produkta, z tohoto důvodu se jeví pro tvorbu zeolitů bez úpravy jako nevhodné [27].

Dle přehledu zpracovaného L. Velarde a kol. je možno využívat přírodních zeolitů pro sorpci kadmia z 90-99 % kadmia, při využití vsádkového i kolonového uspořádání. Jedna ze zahrnutých studií se zabývala sorpcí kadmia z kyselých důlních vod, kde byla účinnost tohoto procesu ovlivněna hodnotou pH. V silně kyselých roztocích dosahovala sorpce účinnosti asi 86 % a u slabě kyselých 21 %, to bylo způsobeno především obsahem vápenatých, hořečnatých a manganatých iontů, které snižují sorpční kapacitu použitých

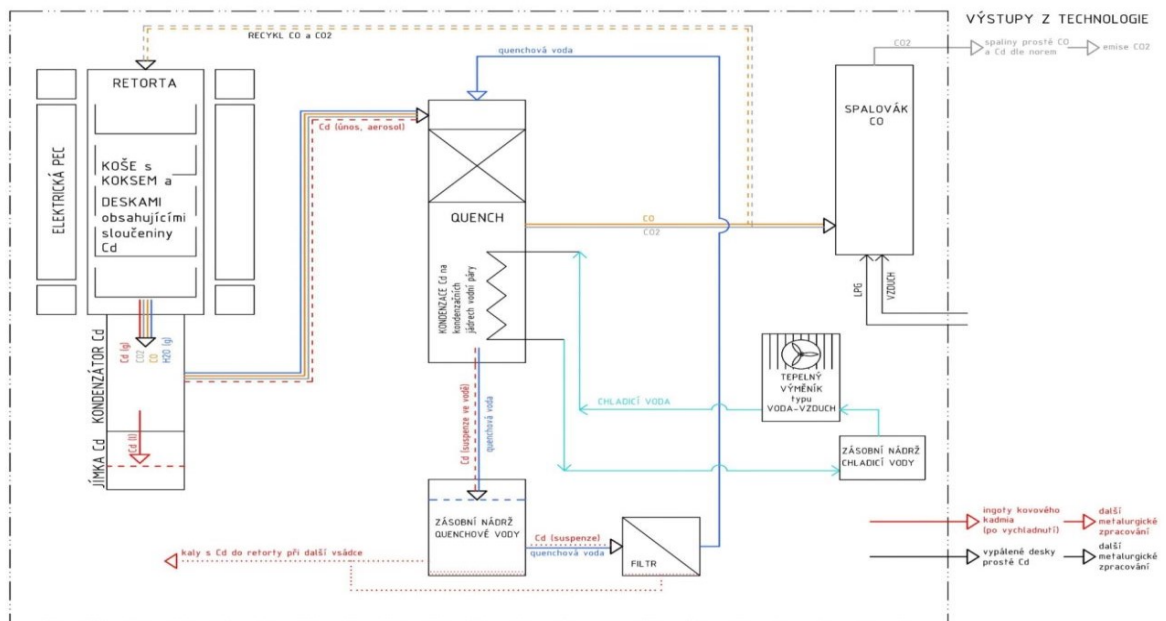
zeolitů. Modifikované přírodní zeolity potažené sloučeninou železa vykazovaly zvýšení účinnosti sorpce až o 46 %, naopak při modifikaci povrchově aktivní látkou došlo ke snížení sorpční kapacity asi o 3 %. Studie zabývající se sorpcí niklu pomocí přírodních zeolitů udávají účinnost jeho sorpce až 96 % při nízkých koncentracích (10-100 mg/l), 40 % při vysokých koncentracích (100-5000 mg/l) a z toho tedy plyne, že je sorpce niklu na zeolit nepřímo úměrná jeho koncentraci. Modifikací přírodních zeolitu povrchově aktivními látkami může dle některých studií zvýšit sorpci niklu až 3x. Nízká účinnost sorpce niklu (20 %) byla zaznamenána při obsahu dalších iontů v roztoku (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Mn), které jsou při sorpci zeolitem upřednostňovány [28].

3.2 Recyklace Ni-Cd akumulátorů v ČR

Producent odpadu z výroby elektrod do Ni-Cd akumulátorů nevyužívá pro jejich zpětný odběr kolektivní systém, například prostřednictvím firmy ECOBAT s.r.o., ale plní tuto povinnost individuálně [29].

Na území České republiky se v současné době nachází pouze zařízení pro nakládání s odpady, které odpadní Ni-Cd akumulátory demontují, separují elektrodové materiály podobného složení (Demontáž elektroodpadu - 3.1.2) [29] a postoupí tento materiál do zahraničí (Francie), kde již dochází k opětovnému zisku kovů z malých a průmyslových Ni-Cd akumulátorů. V srpnu roku 2022 podala firma Nimetal spol. s.r.o., která v ČR zajišťuje demontáž těchto akumulátorů, oznámení o záměru vybudování „Technologické linky pro zpracování akumulátorů“ na území obce Ústí nad Labem pro posouzení vlivů na životní prostředí dle § 7 zákona č. 100/2001 Sb. Mělo se jednat o záměr vybudování zařízení zahrnující nejprve demontáž akumulátorů, separaci materiálů shodných součástí a poté opětovný zisk kadmia (teplota varu 767 °C) metodou teplotní reduktivní destilace železokadmiových nebo niklželezo-kadmiových elektrod (teplota varu niklu 2837 °C, železa 2727 °C). Při procesu je elektrodový materiál postupně zahříván s koksem v retortě na 930 °C kdy jsou v průběhu procesu (8-14 hodin) odváděny páry kadmia s výtěžností až 99,9 %. Z elektrodového materiálu je uvolňována vlhkost, hydroxid kademnatý je rozkládán na oxid kademnatý (teplota vyšší než 300 °C), dále dochází k termickému rozkladu uhličitanu kademnatého na oxid kademnatý a uhličitý (teplota vyšší než 500 °C). V neposlední řadě je z odpadu uvolňováno i určité množství VOC, které vznikají pyrolýzou obsažených organických pojiv, které jsou dále kondenzovány, spalovány a při teplotách

vyšších než 767 °C slouží uhlíkový zbytek jako další redukční činidlo (viz **obrázek č. 9**) [30, 31, 32].



Obrázek 9: Schéma destilační linky kadmia [32]

Produktem této technologie mají být tedy drcené plastové obaly (polypropylen), elektrolyt (nutná neutralizace), pozitivní Ni-Fe elektroda (výroba ocelí s obsahem niklu) a negativní Cd-Fe elektroda z níž mělo být oddestilováno kadmium. Bilance předpokládá, že při zpracování 500 g elektrodového materiálu bude získáno 56 % Ni-Fe šrotu, 24 % čistého kadmia a zbylých 20 % budou tvořit plynné produkty [32].

Dle závěrů zjišťovacího řízení vydaného 22.12.2022 Krajským úřadem Ústeckého kraje bylo rozhodnuto, že záměr může mít významný vliv na životní prostředí a veřejné zdraví a bude posuzován dle zákona č. 100/2001 Sb. K záměru se vyjadřovalo několik orgánů státní správy, které jako největší nedostatky shledávaly [32]:

- Absenci zohlednění variability vstupních Ni-Cd akumulátorů a vliv tohoto faktoru na jakost výsledných produktů.
- Vzhledem k faktu, že se zařízení podobného typu nenachází na území ČR (Japonsko, Francie), je nutno pro něj žádat Ministerstvo životního prostředí o zařazení z hlediska zákona o ochraně ovzduší a případné stanovení emisních limitů.
- Vzhledem k toxicitě kadmia a niklu je nutné vypracování rozptylové studie a havarijního plánu pro případný únik těchto látek a ohrožení lidského zdraví a životního prostředí.

- Kritickým aspektem, který státní orgány také vytýkaly je, že zařízení bylo testováno pouze v laboratorním a poloprovozním měřítku, nikoliv však v plném provozu.

Firma Nimetal s.r.o. má od 10.2.2010 povolení nakládání nejen s Ni-Cd odpadními akumulátory (16 06 02), ale dále také například s olověnými (16 06 01), alkalickými (16 06 04 mimo uvedené v 16 06 03) a jinými (16 06 05 a 20 01 33). Mimo baterie a akumulátory zpracovává například také hliník (17 04 02), měď, bronz, mosaz (17 04 01), papírové a lepenkové obaly (15 01 01), plasty a kaučuk (19 12 04) či oxidy kovů obsahující těžké kovy (06 03 15) a další [29].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

- Literární rešerše možností recyklace odpadu z Ni-Cd akumulátorů včetně bilance jejich produkce, využívání a likvidace na území ČR.
- Optimalizace různých metod recyklace odpadu z výroby elektrod do průmyslových Ni-Cd akumulátorů s důrazem na výtěžnost a čistotu produktů.
- Sestavení, testování a optimalizace souhrnného postupu recyklace odpadu z výroby baterií s důrazem na výtěžnost znovu využitelných surovin a minimalizaci odpadních produktů.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité pomůcky a laboratorní technika

- pH/ion metr 720 WTW series InoLab – kombinovaná pH elektroda (pH electrode SenTix 41, WTW, rozsah pH 0 – 14 / 0 – 80 °C/ store in 3 mol/l KCl), Německo.
ORP elektroda (Platinum electrode BlueLine 31RX /-5 – 100 °C/ 3 mol/l KCl, Schott), USA
- Konduktometr 730 WTW series InoLab – vodivostní cela (TetraCon 325, WTW), Německo
- ElvaX, X-Ray Fluorescence Spectrometr, Ukrajina
- Sušárna UM 100, Memmert, Německo
- Shimadzu TOC-L, total organic analyzer, autosampler (ASI-L), solid sample module (SSM – 5000A), Japonsko
- Elementární analyzátor EA Flash 2000 CHNS/O, Thermo Fisher Scientific Inc., USA
- Elementární analyzátor TOC/TN Analyzer Formancs^{HT/TN}, Skalar – autosampler LAS-160
- PhenomTM XL G2 Desktop SEM, Thermo Fisher Scientific Inc., USA
- Automatický víceúčelový práškový rentgenový difraktometr Anton Paar XRDynamic 500 s chlazeným zdrojem záření, Rakousko
- Destičkový spektrometr Infinite M200PRO, TECAN, Švýcarsko
- Mineralizátor mls 1200, digestion/drying module, exhaust module EM-30, Milestone-microwave laboratory systems, Švýcarsko
- Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800, Analytikjena, Německo
- Třepačka Yellow line, RS 10 basic IKA, Německo
- Míchačka magnetická IKA Color Squid, Laboratory equipment, Německo
- Termostat TS, 606 – G/4-i, WTW, Německo
- Potenciostat/Galvanostat/EIS Zive SP1, ZIVE Lab, Korea

- Spektrometr Nicolet iS10 FTIR – ATR Smart iTR, Thermo Fisher Scientific Inc., USA
- Laboratorní pec MP 05-1.0, Laboratorní pec Martínek, ČR
- Autokláv 5075ELV-D, Tuttnauer, USA
- OxiTop Control OC 110, WTW, Německo
- Mikroskop Olympus CX41 s fotoaparátem Canon EOS 110 OD, Japonsko
- Počítací komůrka Cyrus II, Meopta-optika s.r.o., ČR
- Hmotnostní spektrometr s membránovým vstupem HPR-40 DSA, kvadrupolový detektor, Hiden Analytical Inc., USA

5.2 Použité chemikálie

- Kyselina dusičná 65% (HNO_3 p.a.), Penta s.r.o.
- Kyselina sírová 96% (H_2SO_4 p.a.), Penta s.r.o.
- Kyselina chlorovodíková 35% (HCl p.a.), Lach:ner
- Kyselina fluorovodíková 38-40% (HF p.a.), Penta s.r.o.
- Kyselina octová ledová (CH_3COOH p.a.), Penta s.r.o.
- Kyselina šťavelová dihydrát [$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.], Penta s.r.o.
- Kyselina mravenčí 85% (HCOOH p.a.), Fichema s.r.o.
- Kyselina citronová monohydrát ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Chelaton 3 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Hydroxid sodný (NaOH p.a.), Lach:ner
- Sulfid sodný sušený (Na_2S p.a.), Penta s.r.o.
- Kaolín Střeleč 2, Sklopísek Střeleč a.s., ČR
- Kaolín Sedlec IA mletý, Sedlecký kaolin a.s., Božičany, ČR
- Teplárenské popílky z fluidního spalování (úletový, ložový), Teplárna Zlín s.r.o.
- Síran železnatý heptahydrát ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.), Penta s.r.o.
- Síran amonný [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ p.a.], Lachema n.p. Brno Neratovice

- Chlorid draselný (KCl p.a.), Penta s.r.o.
- Síran hořečnatý heptahydrát ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Dusičnan vápenatý [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ p.a.], Lachema n.p. Brno Neratovice
- Síran amonno-železnatý hexahydrát [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.], IPL Uherský Brod
- Síran amonno-železitý dodekahydrát [$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ p.a.], Lachema n.p. Brno Neratovice
- Thiokyanatan draselný (KSCN p.a.), Penta s.r.o.
- Standardy pro AAS: Cd, Ni, Fe, Co 1 g/l (Astasol)
- Chlorid amonný (NH_4Cl p.a.), Lach:ner
- Nesslerovo činidlo, Penta s.r.o.
- Kyselina amidosírová (H_3NSO_3 p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice

5.3 Doplnující charakteristika neupraveného Ni-Cd odpadu

V rámci předešlé bakalářské práce [33] byla provedena základní charakteristika použitého odpadu, na níž navazují doplňkové charakteristiky. Analyzovaný odpad vzniká při výrobě elektrod do nikelno-kademnatých akumulátorů, kdy jsou oxidy niklu a kadmia lisovány na ocelové mříže a přebytečný prach je odsáván a zachytáván na textilních filtrech. Aby bylo možno navrhnout postup recyklace daného odpadu, je nutno provést důkladnou charakteristiku jeho složení i pro případné vyloučení rušivých vlivů. Při nakládání s odpadními Ni-Cd akumulátory již bylo dříve popsáno [32], že se zde kadmium, v závislosti na typu akumulátoru, vyskytuje pravděpodobně ve formě kovového kadmia, oxidu kademnatého, hydroxidu kademnatého a uhličitanu kademnatého v různých poměrech, a proto lze výskyt těchto komponent předpokládat i v odpadu z jejich výroby (viz **tabulka č. 9**).

Tabulka 12: Ukázka složení odpadních Ni-Cd akumulátorů (vztaženo na celkovou hmotnost 500 kg) [32]

Složka odpadu	Hmotnostní obsah [kg]	Procentuální zastoupení [%]
Oxid kademnatý CdO	70	14
Hydroxid kademnatý Cd(OH) ₂	80	16
Uhličitan kademnatý CdCO ₃	60	12
Směs niklu a železa (Ni+Fe)	240	50
Organická pojiva	10	2
Kovové kadmium Cd	10	2

5.3.1 Použité metody

Charakteristika odpadu pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

Vzorek neupraveného odpadu byl nanesen na kovový terčik opatřený uhlíkovou páskou. Takto připravený vzorek byl umístěn do zmlžovací komory a následně pokryt tenkou vrstvou kovu Au/Pd. Pokovený vzorek byl analyzován za vakua metodou skenovací elektronové mikroskopie při urychlovacím napětí 10 kV. Jako detektor je zde využit čtyř segmentový detektor zpětně rozptýlených elektronů a během měření byla provedena charakteristika energetickou disperzní spektroskopií (EDX) detektorem sekundárních elektronů.

Charakteristika odpadu pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR – ATR)

Vzorek odpadu byl nanesen na diamantový krystal a poté bylo provedeno 64 skenů v rozsahu vlnočtu 600 – 4000 cm⁻¹ a byla zaznamenána absorbance.

Charakteristika prvkového složení odpadu metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF)

Analýza odpadu byla provedena dle modifikované normy ČSN EN 16424, kdy byl vzorek umístěn v testovací tubě se speciální fólií do přístroje s energiově disperzním uspořádáním. Zdrojem záření byla rhodiová rentgenka a parametry měření byly nastaveny na napětí 45 kV a proud 10 μA (pro stanovení lehkých prvků bylo voleno 10 kV a 25 μA s přívodem helia). Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [34].

Charakterizace odpadu rentgenovou difrakční analýzou (XRD)

Charakteristika odpadu byla provedena pomocí rentgenové difrakce v reflexním režimu při 40 kV a 40 mA v rozsahu 2θ od 10 do 60° s použitím zdroje záření Cu K_{α} .

Stanovení obsahu uhlíku, vodíku, dusíku a síry v neupraveném odpadu

Přesně definovaná navážka vzorku (2 mg) byla vložena do cínové kapsle a umístěna do automatického analyzátoru, kde byl vzorek v proudu kyslíku za vysoké teploty (950 °C) rozložen. Plynné produkty putují přes katalyzátor (elektrolytická měď a oxid měďnatý), aby byl zajištěn převod všech plynných produktů na přesně definované sloučeniny (veškerý dusík na oxid dusičitý, uhlík na oxid uhličitý, vodík na vodu a síra na oxid siřičitý). Z katalyzátorů putují produkty na chromatografickou kolonu, kde jsou postupně oddělovány a detekovány v pořadí dusík, uhlík, vodík a síra. Jako mobilní fáze bylo využito helium s průtokem 140 ml/min, kolona byla vyhřívána na 65 °C a byl využit teplotně-vodivostní detektor se základní hladinou napětí 1000 μ V. Pro přípravu kalibrační křivky byl využit standard 2,5-Bis(5-terc-butyl-benzoxazol-2-yl)thiofen a močovina. Celková doba analýzy byla 12 minut a stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

Stanovení obsahu celkového organického uhlíku analyzátozem Shimadzu

Pro pevný vzorek bylo využito stanovení prostřednictvím modulu pro analýzu pevných vzorků, kdy byla přesně známá navážka vzorku vložena na keramické lodičce do prostoru, ve kterém byl vzorek spálen při teplotě 900 °C pro stanovení hodnoty celkového uhlíku. Stanovení anorganického uhlíku bylo provedeno v oddělené peci při 200 °C po jeho reakci s 0,5 ml 25% roztokem kyseliny fosforečné pro uvolnění obsaženého uhlíku ve formě CO_2 . Pro stanovení TC byl využit standard glukosy pro sestavení kalibrace do 40 % uhlíku (10 - 40 mgC) a pro stanovení IC byl využit kalibrační standard Na_2CO_3 s kalibrací do 12 % uhlíku (2,5–20 mgC). Detekce je prováděna prostřednictvím NDIR detektoru s mezí detekce 5 μ gC.

Pro kapalně vzorky bylo využito automatického dávkovače, kdy bylo nadávkováno 8 ml vzorku přes předem promytý filtrační papír horkou destilovanou vodou do skleněné vialky. Pro analýzu bylo využito 50 μ l vzorku, který byl dále pro stanovení hodnoty celkového uhlíku spalován v proudu kyslíku při 680 °C, pro stanovení anorganického uhlíku byla detekce prováděna až po reakci vzorku s 25% roztokem kyseliny fosforečné. Jako standard pro stanovení celkového uhlíku byl použit bezvodý hydrogenftalan draselný (kalibrace

0 - 100 mg/l), standardem pro analýzu anorganického uhlíku byla směs Na_2CO_3 a NaHCO_3 (kalibrace 0–20 mg/l).

Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a z rozdílu zjištěných hodnot TC a IC byl vypočten obsah TOC, resp. DOC.

Stanovení obsahu celkového dusíku analyzátozem Skalar

K analýze bylo přibližně 15 ml vodného výluhu odpadu převedeno do testovací zkumavky, ze které bylo nadávkováno 100 μl do vysokoteplotní pece, kdy byl vzorek katalyticky spalován v proudu kyslíku (950 °C) a oxidační pyrolýzou byl chemicky vázaný dusík převeden a dále detekován jako NO_2 chemiluminiscenčním detektorem.

Stanovení obsahu polyvinylalkoholu

Stanovení bylo prováděno na mikrotitrační destičce, která byla nejprve proměřena prázdná analyzátozem TECAN při 660 nm a poté do jednotlivých jamek byly pipetovány reagentie dle tabulky č. 10 v pořadí standard (200 mg/l) resp. vzorek, kyselina boritá (40 g/l), roztok jodu (12,7 g I_2 + 25 g KI na l destilované vody) a nakonec voda:

Tabulka 13: Dávkování jednotlivých reagentií do mikrotitrační destičky

V [μl]	Blank	Kal1	Kal2	Kal3	Kal4	Kal5	Kal6	Kal7	Kal8	Vzorek
Standard	-	10	20	30	40	50	60	70	80	-
Vzorek	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
Roztok H_3BO_3	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Roztok I_2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Voda	160	150	140	130	120	110	100	90	80	60

Obsah na destičce byl opatrně protřepán na míchačce a po 5 minutách měřen na spektrometru TECAN při 600 nm. Rozsah kalibrace byl 0–200 mg/l [35].

Mineralizace odpadu

Dle modifikované normy US EPA 3052b byla přesná navážka vzorku neupraveného odpadu (0,2 g) umístěna do teflonové patrony k níž bylo v prvním případě přidáno 2,5 ml koncentrované kyseliny dusičné a 0,5 ml 30% peroxidu vodíku a v druhém případě 2 ml

koncentrované HNO₃, 6 ml koncentrované HCl a 2 ml 20% HF. Takto připravené směsi byly uzavřeny a za zvýšeného tlaku a teploty pomocí mikrovlnného mineralizátoru po dobu 21 minut (program viz **tabulka č. 11**) rozkládány. Po uplynutí času a ochlazení patron byly vzorky kvantitativně převedeny do 50 ml odměrných baněk (pro směsi s HF použity plastové) a doplněny destilovanou vodou po rysku. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe včetně rozkladu certifikovaného referenčního materiálu a blanku (směsi kyselin) [36].

Tabulka 14: Program mineralizace

Krok č.	Čas [min]	Výkon [W]
1	2	250
2	2	0
3	5	400
4	2	0
5	2	500
6	2	0
7	6	600

Zjištěné koncentrace analytu v roztoku byly přepočteny na gram odpadu dle **rovnice č. 4**:

$$x_1 = \frac{c_a \cdot V_r}{m_n} \left[\frac{mg}{g} \right] \quad /4/$$

Kde:

c_a ... koncentrace stanoveného analytu [mg/l]

V_r ... objem roztoku [l]

m_n ... hmotnost navážky odpadu použité k mineralizaci [g]

Rozklad odpadu lučavkou královskou

Dle modifikované normy ČSN EN ISO 54321 bylo k přesné navážce vzorku neupraveného odpadu (0,5 g) v kádince přidáno 40 ml lučavky královské a takto připravená směs byla míchána na magnetické míchače po dobu 4 hodin a při teplotě 90 °C. Po uplynutí času a ochlazení roztoku byl vzorek kvantitativně převeden do 100 odměrné baňky a doplněn po rysku. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [36, 37].

Zjištěné koncentrace analytu v roztoku byly přepočteny na gram odpadu dle **rovnice č. 4**.

Stanovení koncentrace kovů metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F-AAS)

Pro stanovení byl využit směsný standard obsahující Ni, Cd, Fe a Co (připraveno ze standardů pro AAS o koncentraci 1 g/l). Použité vlnové délky a koncentrace kovů jsou uvedeny v tab. č. 12. Před měřením vzorku byla pro stanovení niklu a kadmia provedena automatická optimalizace plamene (výška hořáku, poměr acetylen/vzduch) pro zvýšení citlivosti stanovení (viz **tabulka č. 13**) a pro stanovení železa a kobaltu bylo ponecháno nastavení přístroje od výrobce. Na základě sestavených kalibrací byla pomocí lineární či kvadratické regresní analýzy vyhodnocena koncentrace jednotlivých analytů.

Tabulka 15: Vlnové délky a rozsahy kalibrací pro stanovení F-AAS

Stanovovaný prvek a vlnová délka	Vlnová délka [nm]	Rozsah kalibrace [mg/l]
Ni	232	2,5 – 20
Cd	228	1 – 10
Fe	248	2 – 10
Co	240	2 – 10

Tabulka 16: Optimalizované podmínky stanovení

Prvek	Vlnová délka [nm]	Průtok plynu [l/h]	Výška pozorování [mm]	Palivo/oxidant
Ni	232	45	7	0,088
Cd	228	50	4	0,098

Stanovení koncentrace kovů metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS)

Pro stanovení byl využit standard Cd a Ni (50 µg/l), ze kterého byly ředěny kalibrační standardy jejichž koncentrace a zvolené vlnové délky jsou uvedeny v **tabulce č. 14**. Zvolena byla teplota pyrolýzy 300 °C a teplota atomizace na 1200 °C, pro zvýšení citlivosti analýzy byla optimalizována doba analýzy po elektrotermické atomizaci v grafitové platformě na 3 sekundy.

Tabulka 17: Vlnové délky a rozsahy kalibrací pro stanovení ETA-AAS

Stanovovaný prvek a vlnová délka	Vlnová délka [nm]	Rozsah kalibrace [$\mu\text{g/l}$]
Ni	232	0 – 80
Cd	228	0 – 10

Spektrofotometrické stanovení hodnoty absorpance při 254 nm jako sumy obsahu aromatických látek

Pro vyloučení případného obsahu aromatických složek (např. složky pojiv) bylo provedeno stanovení hodnoty absorpance vzorku při 254 nm jako sumy případných aromatických jader. V křemenné kyvetě bylo provedeno měření absorpance výluhu odpadu při 254 nm. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [38].

Spektrofotometrické stanovení amonných iontů dle Nesslerera

Pro stanovení amonných iontů bylo do 25 ml odměrné baňky nadávkováno 25 ml roztoku vzorku, 0,1 ml roztoku tetrahydrátu vinanu draselno-sodného, 0,5 ml Nesslerova činidla a po promíchání byl roztok ponechán 10 minut stát. Po uplynutí času byl roztok měřen v 1 cm kyvetě při 425 nm. Stejným způsobem byly zpracovány i roztoky standardů, pro jejichž přípravu byl zvolen zásobní roztok (100 mg/l), ze kterého byla připravena kalibrace v rozsahu 0 – 5 mg/l. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

Spektrofotometrické stanovení obsahu dusitanů po reakci s kyselinou sulfanilovou a N-(1-naftyl)-ethylendiaminhydrochloridem (NED)

Pro účely analýzy byla připravena kalibrační křivka v rozsahu 0 – 0,8 mg/l ze zásobního roztoku standardu dusitanu sodného (100 mg/l). Vypočtený objem standardů byl dávkován do 25 ml odměrné baňky a upraven přibližně na 15 ml destilovanou vodou. Do odměrných baněk stejného objemu bylo nadávkováno 15 ml vzorku, poté bylo do baněk se vzorky a standardy dávkováno postupně 1,5 ml diazotačního roztoku (kyselina sulfanilová a hydrogensíran draselný), po uplynutí 10 minut 1,5 ml kopulačního roztoku (NED) a po uplynutí 20 minut byl roztok doplněn destilovanou vodou po rysku. Takto připravené roztoky byly měřeny v 1 cm kyvetě při 550 nm a stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

Stanovení obsahu dusičnanů s 2,6-dimethylfenolem

Do uzavíratelné zkumavky bylo nadávkováno 500 μl vzorku, 50 μl roztoku kyseliny amidosírové a obsah byl promíchán. Poté bylo přidáno 3,5 ml směsi koncentrované kyseliny sírové a fosforečné (1:1), roztok byl opět promíchán a dále bylo přidáno 0,5 ml roztoku 2,6-dimethylfenolu. Zkumavka byla důkladně protřepána, po 10 minutách byl její obsah měřen v 1 cm kyvetách při 324 nm a stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. Stejným způsobem bylo provedeno i měření kalibračních roztoků (dávkováno místo vzorku), které byly připraveny ze zásobního roztoku dusičnanu draselného (1 g/l) v rozsahu 0 – 50 mg/l [38].

Spektrofotometrické stanovení obsahu železnatých iontů reakcí s 1,10-fenantrolinem

Pro analýzu bylo do 50 ml odměrné baňky dávkováno 25 ml roztoku vzorku, 10 ml tlumivého octanového pufru a 10 ml roztoku 1,10-fenantrolinu, poté byl roztok doplněn po rysku okyselenou destilovanou vodou (1 ml koncentrované H_2SO_4 do 1 litru) a po 15 minutách byl měřen ve 2 cm kyvetě při 510 nm. Pro přípravu kalibračních standardů byl využit zásobní roztok síranu diamonno-železnatého (200 mg/l) ze kterého byla sestavena kalibrace v rozsahu 0 – 5 mg/l. Roztoky standardů byly zpracovány stejným postupem jako vzorky a stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

Spektrofotometrické stanovení železitých iontů po reakci s thiokyanatanem draselným

Za účelem analýzy bylo k 50 ml vzorku přidáno 2,5 ml roztoku zředěné kyseliny chlorovodíkové (1:1), po promíchání směsi bylo dále přidáno 5 ml 20% roztoku thiokyanatanu draselného. Roztok byl po promíchání ihned měřen ve 2 cm kyvetě při 500 nm. Pro přípravu kalibračních standardů byl využit zásobní roztok síranu amonno-železitého (1 g/l), ze kterého byla připravena kalibrace v rozsahu 0 – 8 mg/l, která byla poté zpracována dle stejného postupu jako vzorek. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

Gravimetrické stanovení rozpuštěných látek

Do předem vysušeného a zváženého porcelánového kelímku bylo odpipetováno přesně 5 ml příslušného roztoku vzorku a takto připravený kelímek byl umístěn do sušárny, kde byl při teplotě 105 °C sušen do konstantní hmotnosti. Stanovení rozpuštěných látek bylo provedeno 3x vedle sebe a výsledný obsah byl vypočten dle **rovnice č. 5** [39].

$$RL_{105} = \frac{1000 \cdot (m_1 - m_0)}{V_0} \left[\frac{g}{l} \right] \quad /5/$$

Kde:

m_0 ... hmotnost prázdného kelímku [g]

m_1 ... hmotnost kelímku po vysušení [g]

V_0 ... objem vzorku použitý pro stanovení [ml]

Stanovení hodnoty ztráty žiháním

Do předem vyžihaného a zváženého porcelánového kelímku bylo naváženo přibližně 5 g vzorku, poté byl kelímek i s odpadem zvážen a následně umístěn do muflové pece kde byl žihán při 550 °C do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a byla vypočtena hodnota ztráty žiháním dle **rovnice č. 6** [39].

$$Z\check{Z}_{550} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 [\%] \quad /6/$$

Kde:

m_0 ... hmotnost prázdného kelímku [g]

m_1 ... hmotnost kelímku se vzorkem před žiháním [g]

m_2 ... hmotnost kelímku se vzorkem po žihání [g]

Stanovení hodnoty pH

Stanovení hodnoty pH jednotlivých vzorků bylo provedeno pomocí pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou a teplotním čidlem, který byl kalibrován pomocí sady tří roztoků pufrů (pH 4, 7 a 10). Měřený vzorek byl vždy umístěn na magnetické míchačce, po ponoření elektrody byla zaznamenána ustálená hodnota pH a mezi jednotlivými měřeními byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

Stanovení konduktivity

Stanovení hodnoty konduktivity vzorku bylo provedeno na konduktometru s vodivostní celou a teplotním čidlem. Měřený vzorek byl umístěn na magnetickou míchačku, po ponoření elektrody byla zaznamenána ustálená hodnota konduktivity a mezi jednotlivými měřeními byla vodivostní cela opláchnuta destilovanou vodou. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [39].

5.4 Extrakce kovů z tuhého odpadu

Pro získání kovů z odpadu bylo využito metod hydrometalurgických, kdy byl odpad podroben vyluhovacím testům různými roztoky kyselin, zásad či komplexotvorných činidel s důrazem nejen na výtěžnost získání jednotlivých složek odpadu, ale také na jejich selektivní dělení.

5.4.1 Vyluhovací test TCLP 1311 dle US EPA

Přesná navážka vzorku s velikostí částic do 9,5 mm byla smísena v poměru 1:20 s roztokem kyseliny octové (pH ~ 2,88), takto připravená směs byla umístěna na třepačku s frekvencí 150 min⁻¹ po dobu 18 ± 2 h. Po uplynutí času byl vzorek přefiltrován přes filtr se skelným vláknem (velikost pórů 0,45 μm) a podroben dalším analýzám. Pro získání selektivity bylo mimo kyseliny octové využito také jiných organických kyselin, a to kyseliny šťavelové, mravenčí a citronové, ale také komplexotvorného činidla Chelaton 3 za stejných podmínek i koncentrací jako TCLP. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [40].

Ukázkový výpočet koncentrace kyseliny octové využitě pro TCLP:

Kyselina octová disociuje: $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ (pH ~ 2,88)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c_K$$

$$2,88 = \frac{1}{2} \cdot 4,75 - \frac{1}{2} \log c_K \quad / \cdot 2$$

$$5,76 = 4,75 - \log c_K$$

$$\log c_K = 4,75 - 5,76$$

$$\log c_K = - 1,01$$

$$c_K = 10^{-1,01} = 0,0977 \text{ mol/l} \rightarrow \text{zvolená koncentrace } \mathbf{0,1 \text{ mol/l}}$$

5.4.2 Vyluhovací test kyselinou sírovou

K přesné navážce vzorku odpadu (5 g) bylo na laboratorní míchačce přidáno 60 ml roztoku kyseliny sírové (koncentrace 0,5 mol/l, 2,5 mol/l a 5 mol/l). Směs byla intenzivně míchána a po 15 minutách byla kvantitativně převedena do 250 ml odměrné baňky a doplněna po rysku. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a vzorek byl pro další analýzy přefiltrován [41].

5.4.3 Modifikovaný vyluhovací test dle EN 12457-4

K přesné navážce vzorku bylo v poměru 1:10 přidáno ekvivalentní množství 1M roztoku hydroxidu sodného a následně byla směs na třepačce s frekvencí 150 min⁻¹ ponechána 24 h. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a pro další analýzy byl vzorek přefiltrován [42].

5.4.4 Bioloužení pomocí *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Proces bioloužení odpadu byl veden ve dvou fázích, kdy byl v první sledován samotný růst kultury při různých podmínkách a následně byl proveden samotný proces bioloužení.

Sbírkový kmen CCM 4253 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (Zlaté Hory, ČR) byl přeočkován do čerstvého biomédia dle doporučení sbírky mikroorganismu a také do námi modifikované varianty s Mohrovou solí (složení viz **tabulka č. 15**). Ve zmíněných biomédiích byl sledován růst 10% bakteriální suspenze při 30 °C po dobu 60 dní za přístupu vzduchu a byly definovány parametry: pH, ORP, železo, počet buněk/ml, TN, koncentrace kyseliny sírové.

Tabulka 18: Složení použitých biomédií

	B80 [g]	B80M [g]
(NH ₄) ₂ SO ₄	2	-
KCl	0,1	0,1
K ₂ HPO ₄	0,5	0,5
MgSO ₄ · 7H ₂ O	0,5	0,5
Ca(NO ₃) ₂	0,01	0,01
FeSO ₄ · 7H ₂ O	40	-
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	-	40
1M H ₂ SO ₄	2 ml	2 ml
Teoretická koncentrace Fe ²⁺	8,03 g/l	5,70 g/l

Stanovení obsahu kyseliny sírové metodou konduktometrické neutralizační analýzy

Pro stanovení přírůstku obsahu kyseliny sírové vlivem mikrobiální aktivity bylo využito 20 ml vzorku biomédia, který byl 25x naředěn. Vzorek byl titrován 0,06 M roztokem hydroxidu sodného s objemovým krokem 0,1 ml a po každém přidavku byla zaznamenána hodnota konduktivity. Na základě naměřených hodnot byla sestavena křivka závislosti vodivosti vzorku na objemu přidaného titračního činidla, dále byly vyhodnoceny dva body ekvivalence a z hodnoty první spotřeby titračního činidla byla vypočtena koncentrace kyseliny sírové dle **rovnice č. 7**.

$$c_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} \cdot \frac{c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{H_2SO_4}} \text{ [mol/l]} \quad /7/$$

Kde:

$c_{H_2SO_4}$... koncentrace kyseliny sírové [mol/l]

c_{NaOH} ... přesná koncentrace titračního činidla [mol/l]

V_{NaOH} ... spotřeba titračního činidla v bodě ekvivalence [ml]

$V_{H_2SO_4}$... objem vzorku použitý k titraci [ml]

Dále byl pomocí stejných biomédií růst sbírkového kmene pozorován prostřednictvím uzavřeného respirometru OxiTop Control, testovaná biomédia jsou uvedeny v **tabulce č. 16**. Pro definici jeho chování v podmínkách nedostatku limitující živiny (spotřeba CO_2) po dobu 40 dní a byl definován těmito parametry: pH, ORP, železo, počet buněk/ml, TC, IC, TN.

Tabulka 19: Biomédia testovaná v uzavřeném respirometru

Biomédium	BLANK	10% bakteriální suspenze
B80	1 A+B	1 C+D
B80M	2 A+B	2 C+D
B80 (100 mg/l Ni, Cd)	3 A+B	3 C+D
B80 (1000 mg/l Ni, Cd)	4 A+B	4 C+D

Aby bylo možno určit zda je respirace vzorku způsobena spotřebou oxidu uhličitého, byly lahve stejného složení jako v respirometrech měřeny také na hmotnostním analyzátoru plynů, kdy byl z poměru tlaku oxidu uhličitého a argonu definován signál vzorku s a bez inokula použité kultury.

Ve druhé fázi měření bylo provedeno samotné loužení odpadu, jednak běžně za přístupu vzduchu, kdy byl odpad smísen se samotným biomédiem (blank) a pak s různě koncentrovanou suspenzí buněk (5, 10 a 20 %) předem inkubovanou 7 dní při 30 °C v poměru 10 g/l, 30 g/l, 50 g/l a 70 g/l při celkovém objemu směsi 100 ml. Buněčná suspenze byla spolu s přídatkem odpadu inkubována 24 h při 30 °C, po uplynutí této doby bylo odebráno a přefiltrováno 25 ml výluhu z testovací lahve, kde bylo následně doplněno 25 ml čerstvé buněčné suspenze o dané koncentraci. Postup odběru byl dále opakován po 48 a 72 hodinách. Stanovení provedeno z důvodu nedostatečné kapacity termostatů opatřených míchačkami pouze 1x vedle sebe a paralelně bylo loužení doplněno při stejné teplotě a koncentraci odpadu také loužením kyselinou sírovou o koncentraci 0,5, 2,5 a 5 mol/l pro srovnání s výtěžností při použití běžných kyselin. Při každém odběru (25 ml)

a doplnění (25 ml) čerstvého loužícího média došlo k naředění vzorku 1,33x, a proto byla z důvodu vyjádření přírůstků daného analytu vždy naměřená koncentrace přepočtena [43].

V případě, kdy byl rozdíl koncentrací záporný, byla „přírůstku“ daného kovu přisouzena koncentrace nula vzhledem k jeho zředění. V druhé řadě bylo provedeno bioloužení odpadu v uzavřeném respirometru OxiTop Control (viz **tabulka č. 17**) pro vyjádření výtěžnosti procesu za nedostatku limitující živiny (CO₂). Zde byl odpad smísen opět s předem 7 dní inkubovanou buněčnou suspenzí (zde pouze 10%) v poměru 10 g/l a 30 g/l s celkovým objemem 50 ml. Testovací lahve opatřené respirometry byly inkubovány 40 dní při 30 °C na magnetické míchačce. Před a po procesu inkubace zde byla provedena charakteristika procesu parametry: železo, dusík, pH, ORP, počet buněk/ml a koncentrace bioloužených složek odpadu.

Tabulka 20: Test bioloužení Ni-Cd odpadu v uzavřeném respirometru

Biomédium	Bakteriální suspenze	Bakteriální suspenze s odpadem
B80 + 10 g/l odpadu	5 A+B	5 C+D
B80 + 30 g/l odpadu	6 A+B	6 C+D

Stanovení hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (ORP)

Stanovení bylo provedeno pomocí pH/ion metru s kombinovanou platinovou elektrodou. Vzorek byl umístěn na magnetické míchačce, po ponoření elektrody do roztoku byla odečtena ustálená měrná hodnota ORP vzorku. Mezi jednotlivými vzorky byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou a stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. Naměřená hodnota ORP byla vztažena proti standardní vodíkové elektrodě přičtením hodnoty potenciálu referenční elektrody dle **rovnice č. 8** [39].

$$\text{ORP}_H = \text{ORP}_M + E_{\text{ref}} \quad [\text{mV}]$$

/8/

Kde:

ORP_H ... oxidačně-redukční potenciál proti standardní vodíkové elektrodě [mV]

ORP_M ... oxidačně-redukční potenciál změřený proti referenční elektrodě [mV]

E_{ref} ... potenciál referenční elektrody proti standardní vodíkové elektrodě při stejné teplotě [při 20 °C je 207 mV]

Mikroskopické stanovení počtu mikroorganismů

Pro stanovení bylo přibližně 10 µl vzorku nanášeno na počítací komůrku Cyrus II, přikryto krycím sklíčkem a poté pozorováno pod mikroskopem s fázovým kontrastem při zvětšení 400x. Pro každý vzorek byl stanoven počet mikroorganismů v pěti stejně definovaných dílcích a průměrná hodnota byla dle rozměrů dílku vynásobena příslušným koeficientem pro stanovení přibližného počtu buněk v jednom mililitru dle **rovnice č. 9** [44].

$$PB = p \cdot k \text{ [buněk/ml]} \quad /9/$$

Kde:

PB ... počet buněk v jednom mililitru [buněk/ml]

p ... průměrný počet mikroorganismů v pěti stejně definovaných dílcích [-]

k ... přepočtový koeficient [200x200 µm – 5.10⁵, 100x100 µm – 2.10⁶, 50x50 µm – 8.10⁶]

Měření hodnoty biochemické spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru OxiTop Control

Pro stanovení bylo dle modifikované metody ČSN EN ISO 9408 nadávkováno do 250 ml skleněné lahve 50 ml příslušného testovaného biomédia, na lahev byla našroubována testovací hlavice OxiTop Control a byla umístěna na magnetickou míchačku do termostatu při 30 °C. Každá hlavice byla načtena do monitorovacího zařízení, ve kterém byla zvolena metoda „BSK90“, která zaznamenává hodnoty po dobu 90 dní v intervalu 6 hodin a dále byly zvoleny parametry měření, tedy objem média a teplota inkubace. Hlavice zaznamenává hodnoty tlaku a dále je zpracovává pomocí algoritmu příslušného softwaru dle rovnice č. 10. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe [45].

$$BSK = \frac{M_{O_2}}{R \cdot T_m} \cdot \left[\frac{V_{ges} - V_{FI}}{V_{FI}} + \alpha \frac{T_m}{T_0} \right] \cdot \Delta p_{O_2} \text{ [mg/l]} \quad /10/$$

Kde:

M_{O_2} ... molekulová hmotnost kyslíku [g/mol]

R ... univerzální plynová konstanta [93,144 l.mbar/mol.K]

T_m ... teplota měření [°C]

T_0 ... referenční teplota [273,15 K]

V_{ges} ... jmenovitý objem biometrické lahve [ml]

V_{FI} ... objem vzorku v lahvi [ml]

α ... Bunsenův absorpční koeficient [0,03103]

Δp_{O_2} ... změna parciálního tlaku [mbar]

Stanovení úbytku koncentrace oxidu uhličitého hmotnostním analyzátozem plynů

Za účelem stanovení bylo do 250 ml lahve nadávkováno 50 ml roztoku příslušného testovaného biomédia, poté byla uzavřena vrškem se septem a umístěna do termostatu na magnetickou míchačku při 30 °C. V pravidelných intervalech byla měřena hodnota úbytku oxidu uhličitého prostřednictvím hmotnostního analyzátoru plynu s rozsahem 0–200 amu (atomic mass unit). Před každým měřením byly lahve vytemperovány na teplotu místnosti a poté napíchnuty na vyhřívanou kapiláru analyzátoru, který zaznamenává tlak oxidu uhličitého a argonu jako kontrolního standardu. Z poměru naměřených hodnot tlaku CO₂ a Ar byl vypočten tzv. „signál“ vzorku vyjadřující jeho poměrové složení v plynné fázi nad daným vzorkem dle **rovnice č. 11**.

$$S_{VZ} = \frac{S_{CO_2}}{S_{Ar}} \quad [-] \quad /11/$$

Kde:

S_{VZ} ... signál oxidu uhličitého pro daný vzorek [-]

S_{CO_2} ... tlak oxidu uhličitého [mbar]

S_{Ar} ... tlak argonu [mbar]

5.4.5 Elektrolytické získávání kovů

Testované platinové [46] elektrody:

- Platinová elektroda malá, ve tvaru válce o výšce 80 mm, průměru 50 mm, a o velikosti platinové plochy cca 0,7 mm².
- Platinová elektroda střední (výrobce Connatex), velikost desky 42x28mm, velikost platinové plochy cca 10 mm².
- Platinová elektroda velká, ve tvaru zahnuté sítěky o průměru 35 mm, výšce sítěky 50 mm a celkové délky 150 mm.

Nejprve byla provedena optimalizace materiálu katody, kdy anoda byla dle literatury zvolena platinová, k ní byla testována měděná, titanová, wolframová a platinová ve 100 ml výluhu odpadu metodou TCLP a 0,5 M kyselinou sírovou po dobu 24 hodin při napětí 4 V. Dle posouzení úbytku koncentrace kadmia v roztoku a jeho hodnoty pH byly zvoleny dva katodové materiály, které byly dále testovány.

V této fázi byl za stejných podmínek testován vliv doby elektrolýzy na hodnotu pH a koncentraci kadmia, které byly stanovovány po 24, 72 a 120 hodinách. Dle zjištěných výsledků byl zvolen jeden katodový materiál, který vykazuje vyšší účinnost při vyloučení kadmia z roztoku v kratším časovém úseku.

V poslední fázi byl testován vliv teploty a velikosti elektrod (proudová hustota) na výtěžnost elektrolýzy, kdy byla elektrolýza provedena za výše zmíněných podmínek jednak při laboratorní teplotě a také při 50 °C. Byly zvoleny tři velikosti elektrod (malá, střední, velká) se kterými byla provedena elektrolýza výluhu odpadu metodou TCLP a 0,5M kyselinou sírovou [23].

5.4.6 Zisk kovů selektivním srážením

Pro selektivní srážení byly využity dvě srážedla, jednak plynný sulfan [47], který by měl například s kadmíem tvořit žlutou sraženinu sulfidu kademnatého a běžný hydroxid sodný, kterým lze vysrážet kovy v podobě hydroxidů. Pro každý test zmíněného srážedla byly zvoleny dva výluhy metodou TCLP i 0,5M kyselinou sírovou s hodnotou pH v oblasti kyselé a také blízké oblasti neutrální. Dávka srážedla byla vždy stechiometricky vypočtena ekvivalentně dle koncentrace daného analytu (v nadbytku 10 %).

Srážení sulfanem

Sulfan byl připraven reakcí sulfidu železnatého s kyselinou chlorovodíkovou, který byl dále veden do roztoku, kde byly bubliny plynu dispergovány fritou.

Stechiometrický výpočet, výpočet množství potřebného sulfanu, resp. NaOH pro vysrážení kadmia, resp. niklu (ev. kobaltu a železa) dle **rovnic č. 12-20**.

Pro srážení byly použity dva výluhy TCLP (neupravený výluh pH 6,8, okyselený výluh pH 1,3) a dva výluhy v 0,5M kyselině sírové (neupravený výluh pH 5,8 a po elektrolýze pH 1,3).

TCLP/ 0,5M kyselina sírová



Ukázkový výpočet:

$$M_{Cd} = 112,411 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Cd} = 1,843 \text{ g/l} \Rightarrow c_{Cd} = \frac{\rho_{Cd}}{M_{Cd}} = \frac{1,843}{112,411} = 0,0164 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{ve 100 ml: } 0,00164 \text{ mol}$$

$$n_{Cd} = n_{H_2S} \Rightarrow n_{H_2S} = 0,00164 \text{ mol}$$



$$Na_2S: n_{Na_2S} = n_{H_2S}$$

$$n_{Na_2S} = 0,00164 \text{ mol} \rightarrow m_{Na_2S} = n_{Na_2S} \cdot M_{Na_2S} = 0,00164 \cdot 87,913 = 0,14418 \text{ g}$$

Srážení NaOH

Za účelem srážení bylo využito 5M roztoku hydroxidu sodného, který byl dávkován do připravených výluhů odpadu.

TCLP/ 0,5M kyselina sírová:



Ukázkový výpočet:

$$M_{Ni} = 58,6934 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Ni} = 5,059 \text{ g/l} \Rightarrow c_{Ni} = \frac{\rho_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{5,059}{58,6934} = 0,0862 \text{ mol/l}$$

$$\frac{n_{NaOH}}{2} = n_{Ni}$$

$$c_{Ni} \cdot V_{Ni} = \frac{1}{2} c_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$$

$$0,0862 \text{ mol/l} \cdot 100 \text{ ml} = \frac{1}{2} \cdot 5 \text{ mol/l} \cdot V_{NaOH}$$

$$V_{NaOH} = 3,448 \text{ ml}$$

5.4.7 Obnova kovů selektivní sorpcí hlinitokřemičitany

Vstupní suroviny

- Kaolín Střeleč 2
- Kaolín Sedlec IA

- Ložový popílek (složení dle XRF: 55 % Ca, 11 % Si, 10 % Fe, 9 % Al, 5 % Ti, 2 % S)
- Úletový popílek (složení dle XRF: 62 % Ca, 10 % Fe, 9 % Si, 6 % Al, 3 % Ti, 1,6 % S)

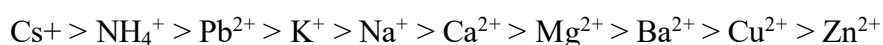
Komerčně dostupné zeolity

- Microlite frakce 50 μm dodávaný společností ZEOPOL s.r.o. obsahuje 51,6 – 58,0 % klinoptilolitu, dosahuje pórovitosti 24 – 32 %, ze 79,5 % odolává kyselinám a jeho chemické složení je uvedeno v **tabulce č. 18**.

Tabulka 21: Chemické složení [48]

Složka	Obsah [%]
SiO₂	65,0 – 71,3
MgO	0,6 – 1,2
Al₂O₃	11,5 – 13,1
Na₂O	0,2 – 1,3
CaO	2,7 – 5,2
TiO₂	0,1 – 0,3
K₂O	2,2 – 3,4
Fe₂O₃	0,7 – 1,9
Si/Al	4,8 – 5,4

Selektivita:



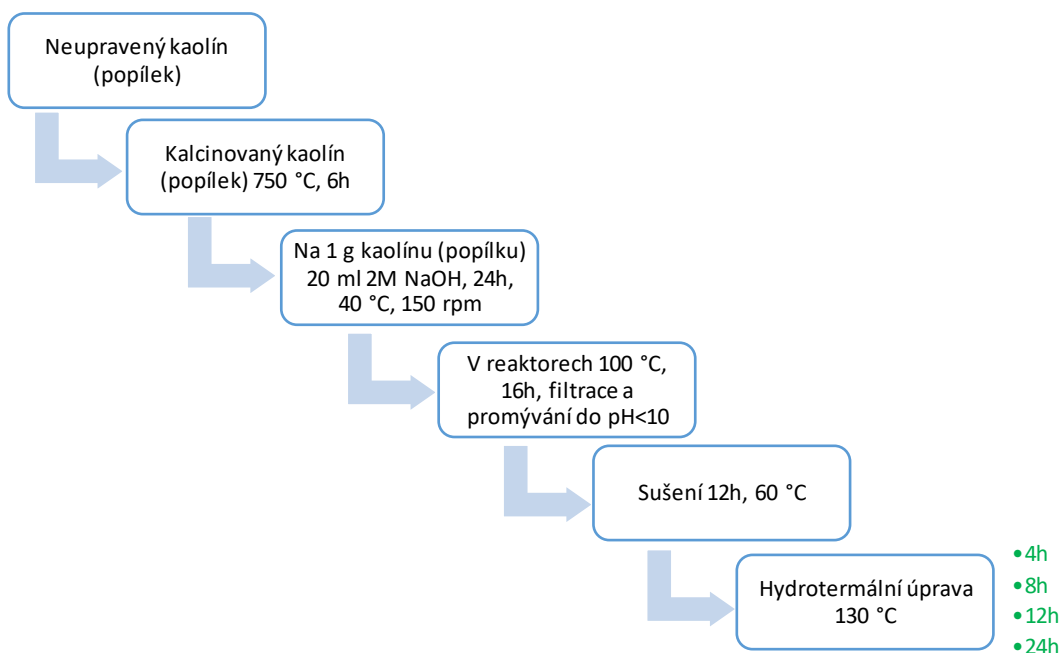
- Klinoptilolit velikosti frakce 0,5 – 1 mm dodávaný společností Upravvodu.cz, jeho měrný povrch je vyšší než 20 m²/g, účinně odstraňuje těžké kovy, toxiny, amonné ionty, dusitany, dusičnany, chlor, vápenaté a hořečnaté ionty.
- Australský zeolit ZeoPure velikosti 0,5 – 1,2 mm dodávaný společností Upravvodu.cz je charakteristický vysokým obsahem Mordenitu, jeho velikost pórů je 50 nm a nejvyšší účinnosti dosahuje při hodnotě pH 6,5 – 7,5.

Adsorpce těžkých kovů: Fe^{2+} 1,0 mg/g, Zn^{2+} 1,1 mg/g, Ni^{2+} 1,0 mg/g,
 Cd^{2+} 1,0 mg/g, Pb^{2+} 1,2 mg/g, Cu^{2+} 1,0 mg/g.

- ZC3 typ 4A velikosti frakce 0,35 mm vyráběný společností Fichema s.r.o., obsahuje 92-96 % zeolitu, 1,5-2,5 % síranu sodného a 1,4-1,6 % sodné soli karboxymethylcelulózy. Schopnost iontové výměny Ca/Na: min. 160 mg CaO/g.

Navržený postup přípravy zeolitu

V první řadě byla provedena příprava syntetických zeolitů z odpadních kaolínů a teplárenských popílků jako produktů fluidního spalování (viz **obrázek č. 10**). Nejprve byl testovaný popílek či kaolín podroben procesu kalcinace, tedy vyžhání při 750 °C po dobu 6 hodin, dále pak byl smísen s roztokem 1M hydroxidu sodného a byl míchán 24 hodin při 40 °C. Po uplynutí tohoto času byla suspenze pevné fáze v roztoku hydroxidu převedena do teflonových termoreaktorů, ve kterých byl připravován zeolit za zvýšeného tlaku a teploty 100 °C ponechán 16 h. Po vychladnutí termoreaktoru byla tuhá fáze přefiltrována a promývána destilovanou vodou do doby, než bylo její pH nižší než 10. Promytá tuhá fáze byla ponechána při 60 °C po dobu 12 hodin v sušárně, po vysušení tohoto produktu vznikl neupravený zeolit. Připravený zeolit byl dále upravován hydrotermálním ošetřením při 130 °C po dobu 4, 8, 12 a 24 hodin [49, 50].



Obrázek 10: Navržené schéma výroby syntetických zeolitů

Jednotlivé meziprodukty výroby i výsledné zeolity byly charakterizovány pomocí SEM, rentgenové difrakce a hodnotou kationtové výměnné kapacity CEC, jež byly porovnány s komerčně dostupnými zeolity.

Stanovení kationtové výměnné kapacity CEC

Pro lepší charakteristiku připravených zeolitů bylo provedeno stanovení kationtové výměnné kapacity amonných iontů modifikovanou normou ČSN EN 16070:2014 tak, že bylo naváženo přibližně 10 g testovaného zeolitu a po dobu 24 hodin vytřepáváno se 300 ml 2M roztoku chloridu sodného při frekvenci třepání 180 min^{-1} . Po uplynutí času byl vzorek zeolitu oddělen filtrací, promyt destilovanou vodou a 3x vytřepán s 300 ml destilované vody po dobu 30 minut při stejné frekvenci třepání. Po proplachu destilovanou vodou byl zeolit sušen při teplotě $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Před dalším krokem byly připraveny pracovní roztoky odpipetováním 3 ml 1M roztoku chloridu amonného do 250 ml odměrné baňky dle počtu vzorků, kdy jeden slouží pro stanovení počáteční koncentrace a druhý přichází do kontaktu se zeolitem. Na analytických vahách byla navážena přesná navážka 0,5 g zeolitu upraveného předcházejícím způsobem a ten byl dále vytřepáván s celým objemem pracovního roztoku chloridu amonného po dobu 1 hodiny s frekvencí třepání 180 min^{-1} . Po dokončení procesu vytřepávání byl zeolit odfiltrován a v roztoku byl stanoven obsah amonných iontů reakcí s Nesslerovým činidlem při 425 nm, který byl srovnáván s koncentrací počáteční. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a ze zjištěných hodnot byla stanovena hodnota kationtové výměnné kapacity dle **vztahu č. 21** [51, 52].

$$CEC = V \cdot \frac{(c_p - c_z)}{m} \text{ [mg NH}_4^+ \text{/g zeolitu]} \quad /21/$$

Kde:

c_p ... koncentrace amonných iontů kontrolního pracovního roztoku [mg/l]

c_z ... koncentrace amonných iontů pracovního roztoku vystaveného zeolitu [mg/l]

m ... navážka zeolitu [g]

V ... objem roztoku chloridu amonného použitého k sorpci [l]

Synteticky připravené neupravené zeolity byly spolu s komerčními zeolity testovány na sorpci kadmia a niklu v neupraveném výluhu odpadu metodou TCLP. V primárním testu proběhlo ověření schopnosti sorpce niklu a kadmia syntetickými i komerčními zeolity tak, že do 100 ml neupraveného TCLP výluhu bylo přesně naváženo 10 g zeolitu a takto

připravený roztok byl při 400 rpm ponechán na magnetické míchačce po dobu 30 minut. Po uplynutí testu byl roztok přefiltrován a byla stanovena jeho hodnota pH, obsažená koncentrace niklu a kadmia a tyto hodnoty byly porovnány se vstupními koncentracemi, na jejichž základě byla vyjádřena iontově výměnná kapacita zeolitů pro zmíněné kovy.

Podrobnější test byl prováděn s 500 ml výluhu, pro zanedbání vlivu objemových změn, v litrové lahvi na míchačce při 400 rpm. Zeolit byl nadávkován v poměru 1 g zeolitu na 100 ml výluhu a po jeho smísení s výluhem probíhal odběr 10 ml vzorku v časových intervalech 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 a 120 minut. Každý vzorek byl přefiltrován, byla změřena hodnota pH a metodou AAS v něm byla stanovena koncentrace niklu a kadmia. Ze zjištěných hodnot koncentrace kovů byly sestaveny křivky vyjadřující sorpci niklu a kadmia v čase.

5.5 Navržený postup recyklace Ni-Cd odpadu

Dle předcházejících testů byl sestaven souhrnný postup recyklace odpadu z výroby Ni-Cd baterií metodou opakované extrakce, kdy byla volena metoda loužení TCLP od US EPA a metoda loužení kyselinou sírovou dle metodiky Španělské legislativy [53].

Primárním způsobem získávání kovů z pevného odpadu bylo trojnásobné loužení (viz **obrázek č. 11**), nejprve metodou TCLP, odfiltrovaný tuhý zbytek byl po propláchnutí dále loužen s 0,5M roztokem kyseliny sírové a po jeho opětovném odfiltrování z roztoku byl nakonec loužen roztokem 5M kyseliny sírové, po tomto kroku by mělo zůstat v odpadu zastoupeno pouze **železo**.

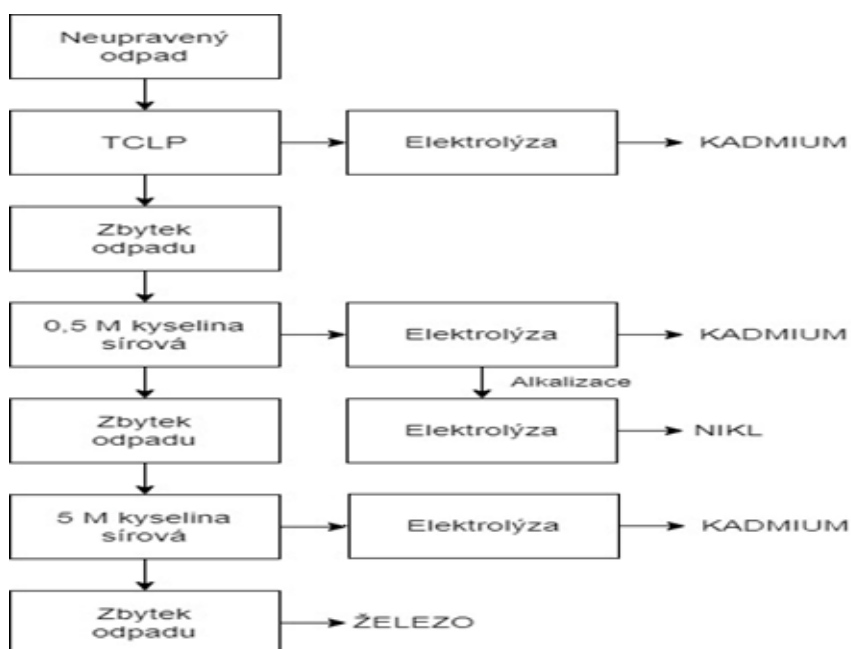
Za účelem získání kovů z připravených výluhů byly jednotlivé roztoky podrobeny elektrolýze při uspořádání:

- 100 ml výluhu
- Napětí 4V
- Doba elektrolýzy: 2 hodiny
- Laboratorní teplota
- Velké platinové elektrody.

Hodnota pH výluhu TCLP byla před elektrolýzou upravena roztokem 5M kyseliny sírové na hodnotu 1,3. Naopak pH výluhu 5M kyselinou sírovou bylo roztokem 5M NaOH upraveno na hodnotu 2. Primárním produktem elektrolýzy by mělo být **kadmium**, pro získ

dalších kovů je vhodné využít výluh 0,5M kyselinou sírovou, jež lze po první elektrolýze alkalizovat hydroxidem sodným nejprve na pH 3, kdy by mělo docházet ke vzniku **hydroxidu železnatého**, ten by byl oddělen filtrací a dále by bylo pH zvýšeno 25% vodným roztokem amoniaku na hodnotu 9. Alkalizovaný roztok byl elektrolyzován za výše zmíněných podmínek a v této fázi by mělo docházet na katodě k vyloučení **niklu**.

Zbytkové koncentrace kovů v roztocích lze vysrážet pomocí sulfanu ve formě sulfidu kademnatého, resp. nikelnatého či jejich zisk ve formě hydroxidů. Selektivně lze také minoritní složky výluhů sorbovat na zeolity a tím zajistit vyšší čistotu výsledného produktu.



Obrázek 11: Schéma navrženého postupu recyklace odpadu z výroby baterií

Odpad v jednotlivých fázích loužení, výluhy i výsledné produkty byly charakterizovány metodami SEM, XRF, TOC, AAS a XRD pro podrobnější popis jejich složení.

5.6 Statistické metody hodnocení dat

Testované metody zpracování odpadu i jednotlivé analýzy byly provedeny 3x vedle sebe (není-li uvedeno jinak). Pro každou stanovenou průměrnou hodnotu byl vypočten interval spolehlivosti dle Lordova rozdělení, kdy byl rozpětí dat stanovený rozdílem maximální a minimální hodnoty souboru vynásoben koeficientem Lordova rozdělení na hladině významnosti $\alpha = 0,05$, jež činí 1,304, dle **vztahu č. 22**.

$$S_R = L_n \cdot R$$

Kde:

S_R ... interval spolehlivosti [jednotka dle příslušné metody]

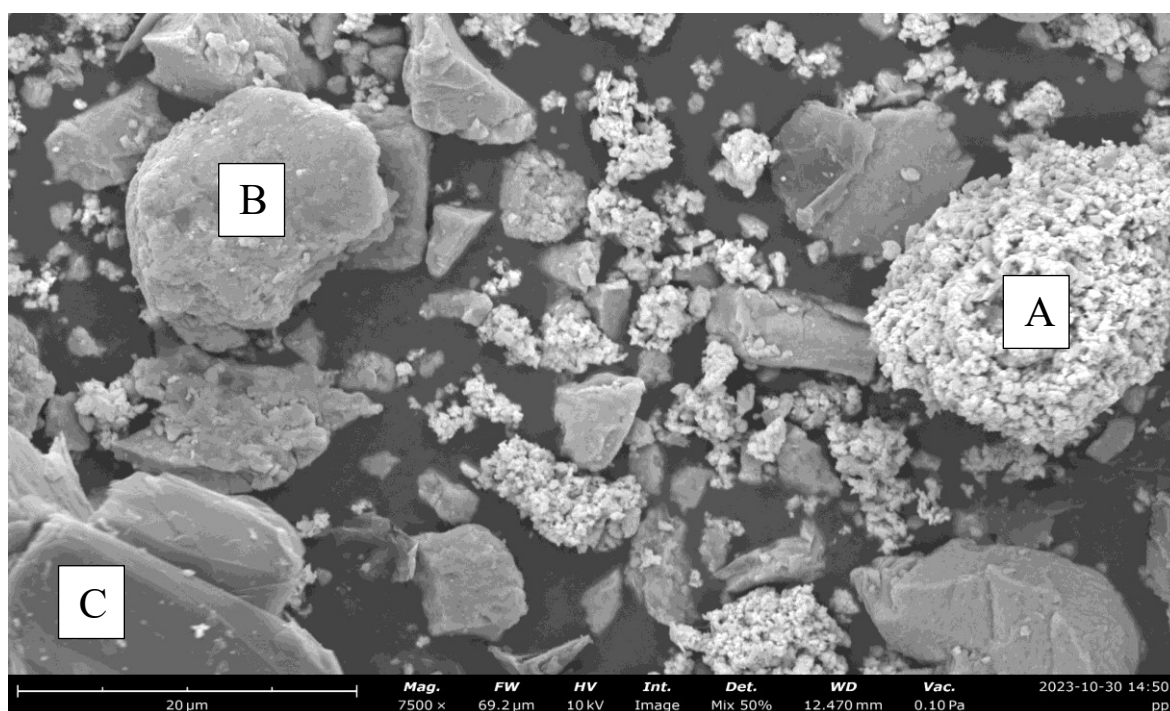
L_n ... koeficient Lordova rozdělení na hladině významnosti 0,05 pro počet n měření [-]

R ... rozpětí dat vyjádřený rozdílem maximální a minimální hodnoty souboru [jednotka dle příslušné metody].

6 VÝSLEDKY A DISKUSE

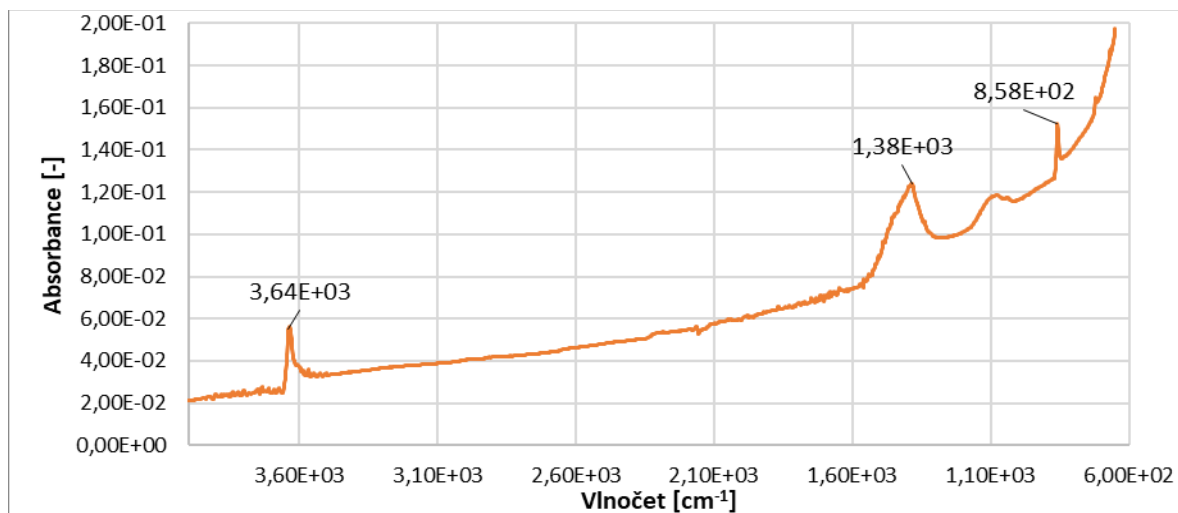
6.1 Charakteristiky neupraveného odpadu

Jak uvádí kapitola 5.3.1 nejprve byla provedena analýza odpadu skenovací elektronovou mikroskopií, kdy byly zachyceny velké agregáty menších částic A, které jsou tvořené z 90 % kadmíem a 10 % kyslíkem, dle studie Haq I. A kol. se jedná pravděpodobně o uhličitan kademnatý [54]. Dále se zde nacházely větší oblé útvary B složené z 10 % uhlíku, 30 % kyslíku a 60 % niklu, tato struktura je ve shodě s hydroxidem nikelnatým ve studii L. Yanwei a kol [55]. Místy se v odpadu nachází také částice C tvořené z 80 % uhlíkem a 20 % kyslíkem (viz obrázek č. 15).



Obrázek 12: Snímek SEM neupraveného Ni-Cd odpadu

Dále byl odpad podroben analýze infračervenou spektrometrií, kdy bylo možno zachytit charakteristický pík při 858 cm^{-1} , zde se jedná pravděpodobně o vazbu O-C-O. Další pík se nacházel při 1380 cm^{-1} , zde se jedná pravděpodobně o vazbu C-O a poslední pík se nacházel při 3640 cm^{-1} , ten by měl odpovídat vazbě O-H z hydroxidu [56, 57]. Při porovnání s knihovnou spekter byla nalezena shoda 63 % s CdCO_3 (viz obrázek č. 13).



Obrázek 13: FTIR spektrum neupraveného Ni-Cd odpadu

Dle prvkové analýzy EDX provedené při skenovací elektronové mikroskopii byl mimo očekávané kovy zachycen podíl elementárního uhlíku. Procentuální zastoupení bylo stanoveno elementární analýzou pevného neupraveného odpadu, dle které je v něm uhlík zastoupen z necelých 10 %. Mimo něj zde byly také zachyceny vodík (1,3 %) a síra (0,02 %), s čímž je ve shodě obsah síranů stanovený v předcházející práci [33]. Obsah dusíku nebyl v měřeném vzorku zachycen, ovšem některé hodnoty se v triplicátech značně liší, což je pravděpodobně způsobeno heterogenním složením odpadu (viz **tabulka č. 19**).

Tabulka 22: Elementární analýza neupraveného Ni-Cd odpadu

Č. měření	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
1.	9,93	1,28	0,00	0,00
2.	9,37	1,26	0,00	0,07
3.	9,60	1,28	0,00	0,00
Průměr	9,63 ± 0,73	1,27 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,09

Pro rozlišení, zda se jedná o uhlík organický či anorganický, byla provedena analýza pevného neupraveného odpadu analyzátozem Shimadzu. Analyzátozem bylo stanoveno, že obsah celkového uhlíku činil asi 7 %, obsah anorganického uhlíku byl i přes pravděpodobný obsah uhličitanu kademnatého pod limitem detekce, proto lze předpokládat, že byl obsažený uhlík převážně organický. Stanovená hodnota celkového obsahu uhlíku byla nižší, než bylo stanoveno elementární analýzou. To mohla způsobit heterogenita daného odpadu (viz **tabulka č. 20**).

Tabulka 23: Stanovení obsahu organického a anorganického uhlíku analyzátozem Shimadzu

Č. měření	TC [%]	IC [%]	TOC [%]
1.	7,18	ND	7,18
2.	7,28	ND	7,28
3.	6,94	ND	6,94
Průměr	7,13 ± 0,44	ND	7,13 ± 0,44

Mimo obsah heteroatomů bylo provedeno stanovení obsahu kovů vyjádřeno na gram odpadu při rozkladu různými metodami působením mikrovlnných mineralizátorů či v otevřeném systému. Při rozkladu byl také kladen důraz na účinnost rozkladu zmíněných složek organického uhlíku pro zajištění totálního rozkladu. Pro zisk obsažených kovů se jeví jako neúčinnější využití lučavky královské po dobu 4 hodin v otevřeném systému za zvýšené teploty, touto metodou ovšem dochází k nižší účinnosti zisku uhlíkatých složek. Neúčinnější metodou pro zisk organického uhlíku byla metoda mikrovlnného rozkladu kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku. Pokud byl mikrovlnnou metodou rozkládán odpad směsí lučavky královské a kyseliny fluorovodíkové, bylo dosaženo o málo vyšší účinnosti při zisku kovů, snížila se ovšem účinnost zisku organických látek (viz **tabulka č. 21**).

Tabulka 24: Analýza mineralizovaného vzorku odpadu – AAS + Shimadzu

Metoda rozkladu	c _{Cd} [mg/g]	c _{Ni} [mg/g]	c _{Fe} [mg/g]	c _{Co} [mg/g]	TC [mg/g]	IC [mg/g]	TOC [mg/g]
Lučavka královská + HF	357,9 ± 14,0	289,3 ± 37,0	23,0 ± 6,0	6,7 ± 1,2	2,39 ± 0,34	0,13 ± 0,04	2,27 ± 0,02
Lučavka královská	402,0 ± 36,0	446,0 ± 42,0	69,9 ± 12,0	18,3 ± 4,0	2,41 ± 0,61	0,23 ± 0,04	2,18 ± 0,13
Mineralizace HNO₃ + H₂O₂	335,0 ± 41,0	366,0 ± 56,0	17,1 ± 4,0	10,4 ± 4,2	12,3 ± 0,13	0,15 ± 0,06	12,18 ± 0,09

Při procesu rozkladu neupraveného odpadu nedošlo při použití žádné metody k totálnímu rozkladu, tuhý zbytek vykazoval převážně obsah uhlíku v minoritním podílem kovů.

Vodný výluh neupraveného odpadu dle měření metodou F-AAS v předcházející práci [33] vykazoval obsah niklu a kadmia pod limitem detekce, proto byl obsah kovů doplněn

metodou ETA-AAS včetně dalších charakteristik, které mohou ovlivňovat následný proces recyklace či životní prostředí (viz **tabulka č. 22**).

Tabulka 25: Doplňkové charakteristiky složení vodného výluhu

Parametr	Metoda stanovení	Vodný výluh	Vodný výluh při 60 °C
Kadmium [µg/l]	ETA – AAS	28,91 ± 0,16	30,08 ± 0,11
Nikl [µg/l]	ETA – AAS	12,61 ± 0,12	15,16 ± 0,13
Kobalt [µg/l]	ETA – AAS	ND	ND
pH [-]	pH metr	8,53 ± 0,06	8,75 ± 0,04
Konduktivita [mS/cm]	EC – metr	1,36 ± 0,10	1,56 ± 0,08
TC [mg/l]	TOC-L Shimadzu	13,24 ± 1,14	14,53 ± 0,93
IC [mg/l]	TOC-L Shimadzu	2,80 ± 0,15	3,42 ± 0,21
DOC [mg/l]	TOC-L Shimadzu	10,44 ± 0,63	11,11 ± 0,41
TN [mg/l]	TC/TN Skalar	6,69 ± 0,80	7,08 ± 0,26
PVA [mg/l]	UV/VIS stanovení PVA	5,49 ± 1,12	4,75 ± 1,07
A ₂₅₄ [-]	UV/VIS stanovení	0,0746 ± 0,0008	0,0433 ± 0,0010
NH ₄ ⁺ [mg/l]	UV/VIS stanovení dle Nesslera	ND	ND
NO ₃ ⁻ [mg/l]	UV/VIS stanovení 2,6 -dimethylfenol	ND	ND
NO ₂ ⁻ [mg/l]	UV/VIS stanovení reakcí s NED	6,52 ± 0,11	6,93 ± 0,06
Fe ³⁺ [mg/l]	UV/VIS stanovení reakcí s KSCN	0,30 ± 0,02	0,20 ± 0,08
Fe ²⁺ [mg/l]	UV/VIS stanovení 1,10-Fenantrolinem	0,26 ± 0,01	0,10 ± 0,02
RL ₁₀₅ [mg/l]	Gravimetrie	910 ± 18	963 ± 21
ZŽ ₅₅₀ [mg/l]	Gravimetrie	90 ± 10	140 ± 13

Pevný neupravený odpad: Sušina 98,35 %, ZŽ₅₅₀ 16,55 %

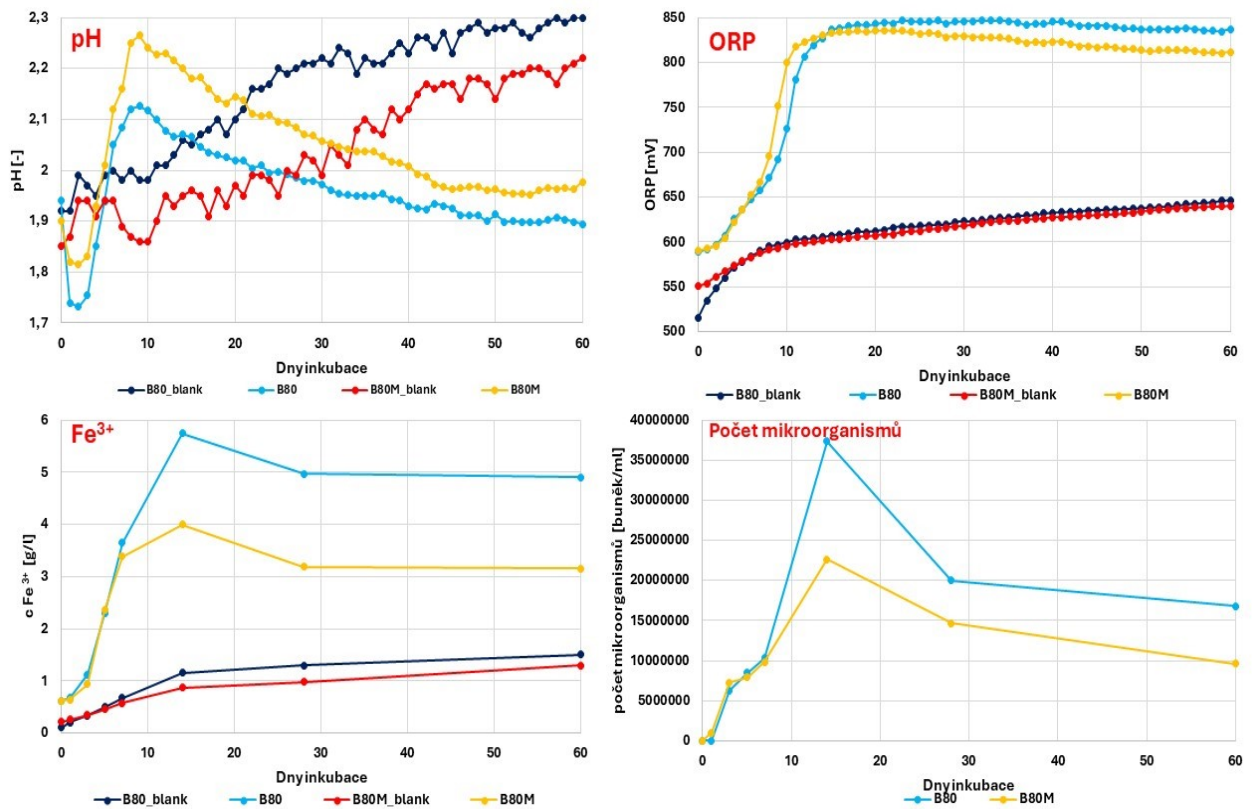
Mimo stanovení niklu a kadmia byla provedena analýza obsahu dalších složek, které mohou sloužit v odpadu jako příměsi či pojiva, například koncentrace PVA, kterým jsou výsledné akumulátory lepeny, byla stanovena jak v klasickém vodném výluhu, tak ve vodném výluhu za zvýšené teploty, kde by mělo teoreticky docházet k vyšší rozpustnosti PVA. Za účelem charakteristiky případných organických pojiv bylo využito měření absorbance při 254 nm, které by mělo sumarizovat obsah aromatických složek, stanovení je ovšem rušeno obsahem železa, dusičnanů či dusitanů. Z analýzy obsahu celkového dusíku je patrné, že dochází z neupraveného odpadu k uvolnění dusíkatých sloučenin, dle podrobnější analýzy lze konstatovat, že je z velké části tvořen dusitany. Při analýze vodného výluhu za zvýšené teploty dochází k vyšší účinnosti loužení většiny složek, snižuje se zde koncentrace PVA (pravděpodobně heterogenitou odpadu), ale také železnatých a železitých iontů, ekvivalentně k tomu dochází i k poklesu hodnoty absorbance při 254 nm, může být tedy tento parametr ovlivněn jejich obsahem.

6.2 Testované metody recyklace

6.2.1 Extrakce kovů z tuhého odpadu

Bioloužení kulturou *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Nejprve byl sledován růst kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* v médiu B80 a B80M za přístupu vzduchu, kdy lze pozorovat, ve vztahu k médiu bez inokula, že dochází nejprve k poklesu hodnoty pH vlivem přídavku čerstvého kyselého inokula testované kultury. V průběhu přibližně 10 dní pak lze pozorovat prudký nárůst hodnoty pH, který je způsoben růstem mikroorganismů, které za tímto účelem nejen produkují, ale i spotřebovávají H^+ ionty. Teprve až množství buněk dosáhne určité rovnovážné hodnoty, převáží produkce H^+ iontů nad jejich spotřebou a hodnota pH opět klesá, s čímž korelují hodnoty obsaženého množství buněk. Hodnota ORP již od začátku stoupá, tento parametr vyjadřuje, že se v médiu nachází silně oxidační prostředí, ve shodě s tím jsou také hodnoty koncentrace železitých iontů, které bakterie tvoří z iontů železnatých (viz **obrázek č. 14**).



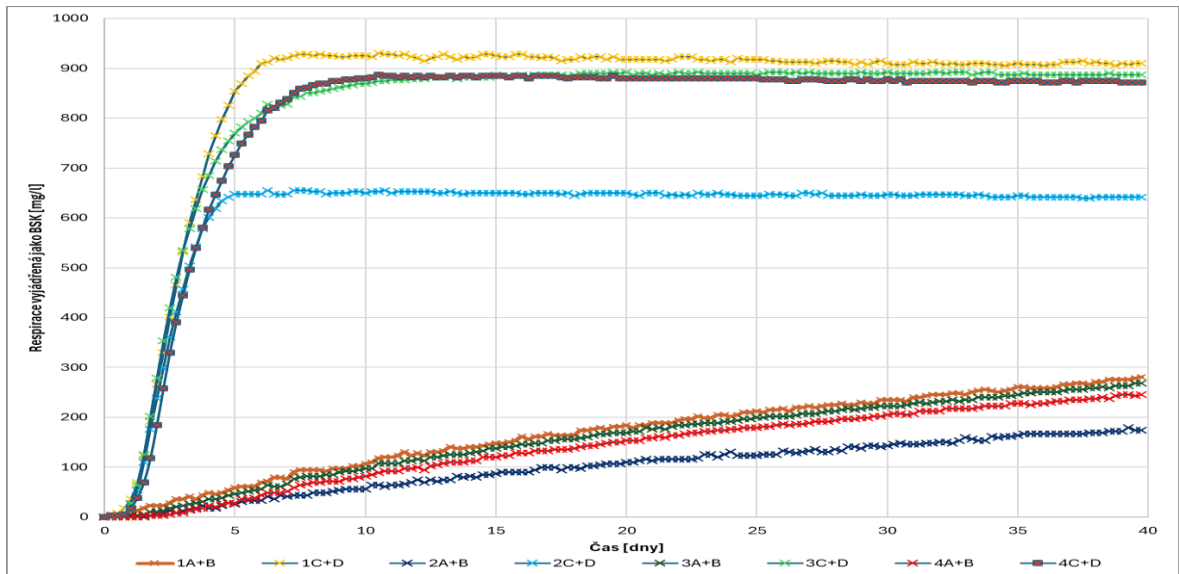
Obrázek 14: Charakteristiky růstu kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Průběhy růstových charakteristik jsou ve shodě se studií J. Jegan Roy a kol. [43], s rozdílem doby dosažení maxima křivky, ke kterému došlo ve zmíněné studii již po čtyřech dnech. Dále studie udává, že koncentrace vzniklé biogenní kyseliny sírové dosahuje koncentrací až 0,5 mol/l, dle námi provedeného stanovení konduktometrickou titrací došlo v průběhu inkubace ke zvýšení koncentrace kyseliny z 0,04 mol/l na 0,13 mol/l. Studie udává stanovení kyseliny klasickou neutralizační titrací na indikátor (bromthymolová modř), při které vizuální bod ekvivalence ovlivňuje vznikající sraženina železa s hydroxidem.

Charakteristika růstu použité kultury probíhala také bez přístupu vzduchu v uzavřeném respirometru OxiTop Control, jednak v médiu B80 a B80M, ale také v biomédiích B80 obohaceném 100 mg/l a 1000 mg/l kadmia a niklu pro charakterizaci jejich vlivu (viz **obrázek č. 15**).

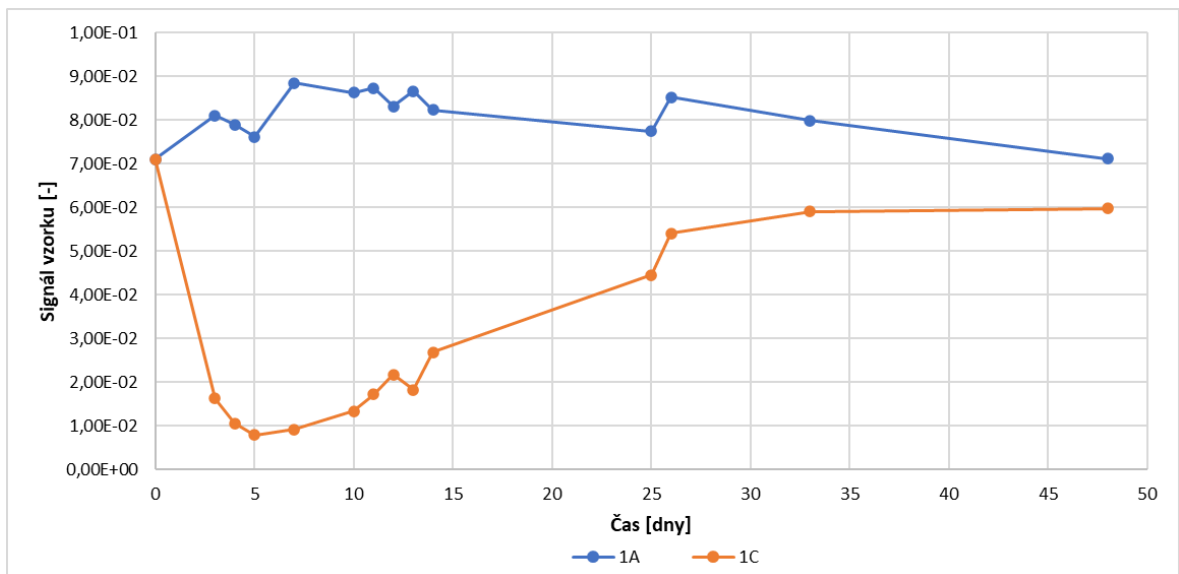
Dle respiračních křivek lze usuzovat, že bakteriální kultura při použití všech médií spotřebovala veškeré množství oxidu uhličitého z plynné fáze během prvních pěti dní, nejvíce však v běžném médiu B80, při přidavku niklu a kadmia dochází se zvyšující se koncentrací kovů k nepatrnému prodloužení doby dosažení maxima respirace. Modifikované biomédium B80M mělo nižší počáteční koncentraci železnatých iontů, proto

je zde dosaženo nižší hodnoty maxima respirace, je tedy dle zjištěných výsledků méně vhodné pro kultivaci této kultury.



Obrázek 15: Respirační křivky růstu kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* v uzavřeném respirometru OxiTop Control

Aby bylo možno říct, že je naměřená „respirace“ způsobena spotřebou CO₂, byly dvě sady lahví měřeny na hmotnostním analyzátoru plynů. V první sad bylo samotné biomédium B80 (označení 1A), druhá sada lahví obsahovala také biomédium B80 zaočkované kulturou *Acidithiobacillus ferrooxidans* (označení 1C).



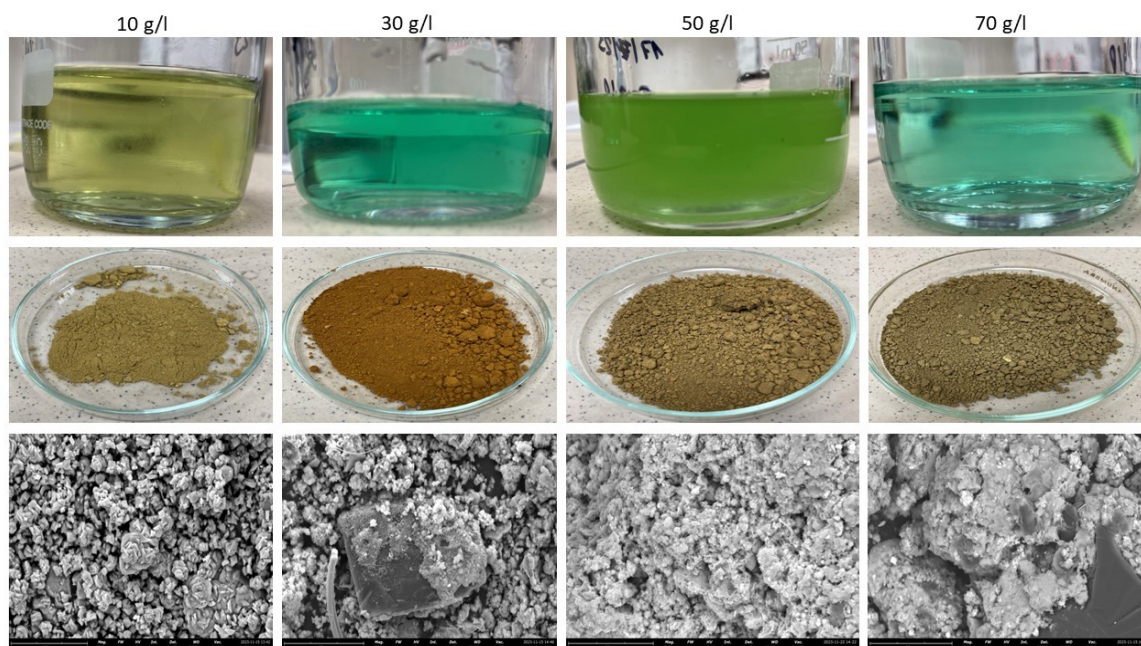
Obrázek 16: Křivky signálu oxidu uhličitého v jednotlivých vzorcích

V čase je zaznamenáván „signál vzorku“, který je poměrem naměřeného tlaku CO₂ [mbar] ku tlaku Ar [mbar] (viz **obrázek č. 16**). Z dat je viditelné, že k největší spotřebě oxidu uhličitého došlo v prvních pěti dnech, a od té doby jeho spotřeba výrazně stoupala téměř

na hodnoty blanku, ve kterém je vidět pouze kolísání CO_2 mezi plynnou a kapalnou fází. Z toho plyne, že u něj naměřená respirace je způsobena spotřebou O_2 k abiotické oxidaci složek.

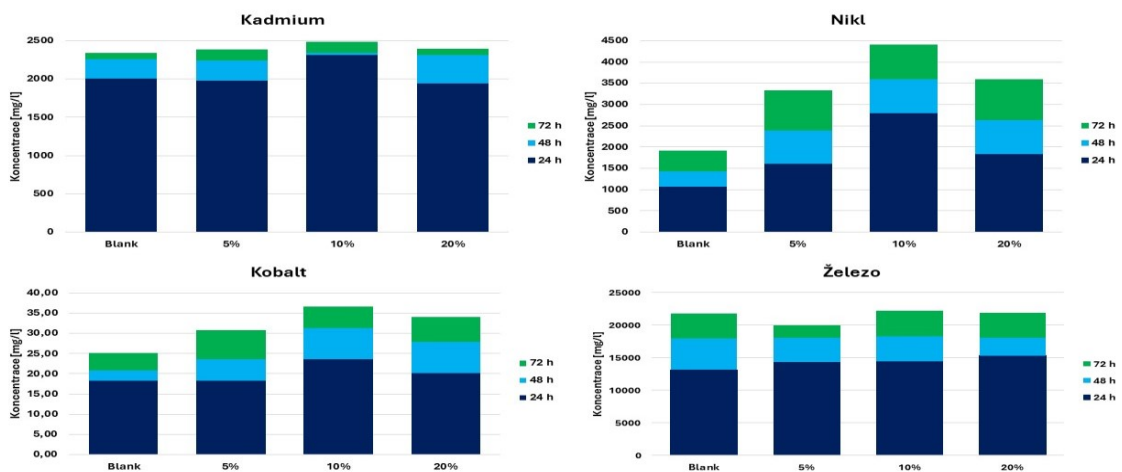
Pro každé použité médium byly stanoveny vybrané parametry před a po zahájení experimentu. Hodnota pH biomédia B80 i s přísady niklu a kadmia vykazovala klesající trend, kdy u blanku došlo k poklesu z pH 1,90 na 1,80, kdežto v lahvích s inokulem byl tento pokles až na pH 1,45. Modifikované biomédium B80M vykazovalo u blanku zvýšení hodnoty pH z 1,95 na 2,05, pokud však obsahovalo inokulum, byl pozorován pokles na pH 1,60. Stejně tomu bylo i s hodnotou ORP a koncentrací železitých iontů, kdy blanky vykazují nárůst přibližně o 100 mV a 1,2 g/l Fe^{3+} , kdežto lahve s inokulem vykazují nárůst přibližně 200 mV a 3 g/l, mimo lahev s modifikovaným médiem B80M. Zde došlo k nárůstu pouze o 1,5 g/l. V neposlední řadě byla stanovena hodnota celkového dusíku jako ukazatel probíhajícího metabolismu mikroorganismů. Blanky vykazují pokles obsahu celkového dusíku o přibližně 100 mg/l, kdy je dusík pravděpodobně stejně jako železo podroben abiotické oxidaci, lahve s obsahem mikroorganismů vykazují pokles koncentrace celkového dusíku až o 300 mg/l. V případě biomédií s obsahem niklu a kadmia byla stanovena koncentrace i těchto kovů po bakteriálním působení a byl pozorován lehký pokles v jejich koncentraci, který byl způsoben pravděpodobně zabudováním těchto kovů do vznikajících minerálních komplexů.

Bioloužení Ni-Cd odpadu v otevřeném systému



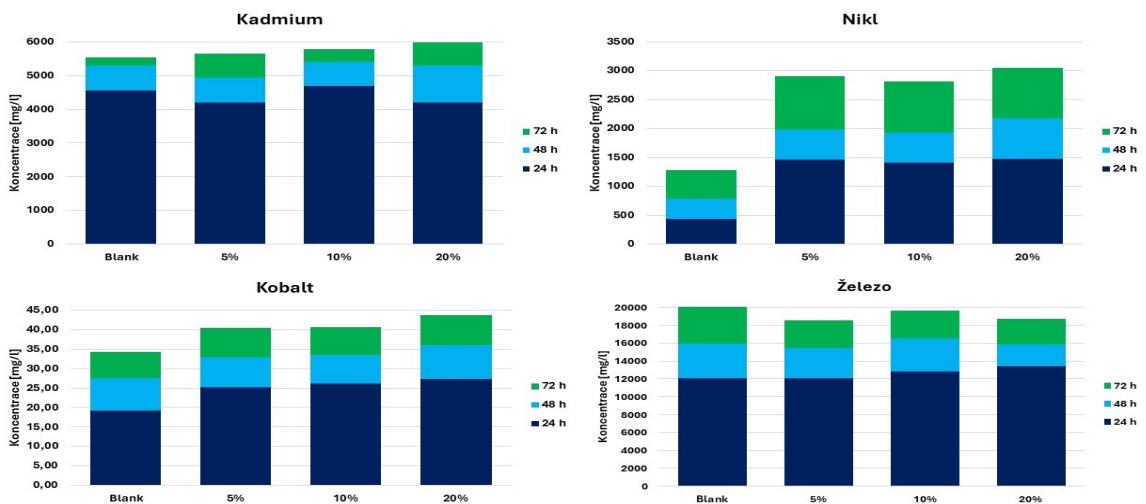
Obrázek 17: Ukázka analyzovaných produktů bioloužení Ni-Cd odpadu při vzestupné koncentraci

Největší přírůstky koncentrací kadmia, niklu i kobaltu lze pozorovat během prvních 24 hodin. Významné množství kadmia bylo díky kyselému charakteru použitého biomédia louženo i bez přítomnosti bakteriální kultury. Při jejím obsahu je loužený obsah kadmia oproti blanku jen o málo vyšší. Při koncentraci odpadu 10 g/l docházelo k nejvyšší účinnosti loužení 10% bakteriální suspenzí, která po třech dnech vykazovala koncentraci kadmia přibližně 2,5 g/l , 4,5 g/l niklu a 35 mg/l kobaltu. Účinnost loužení při vyšší koncentraci bakterií klesla (viz **obrázky č. 17 a 18**).



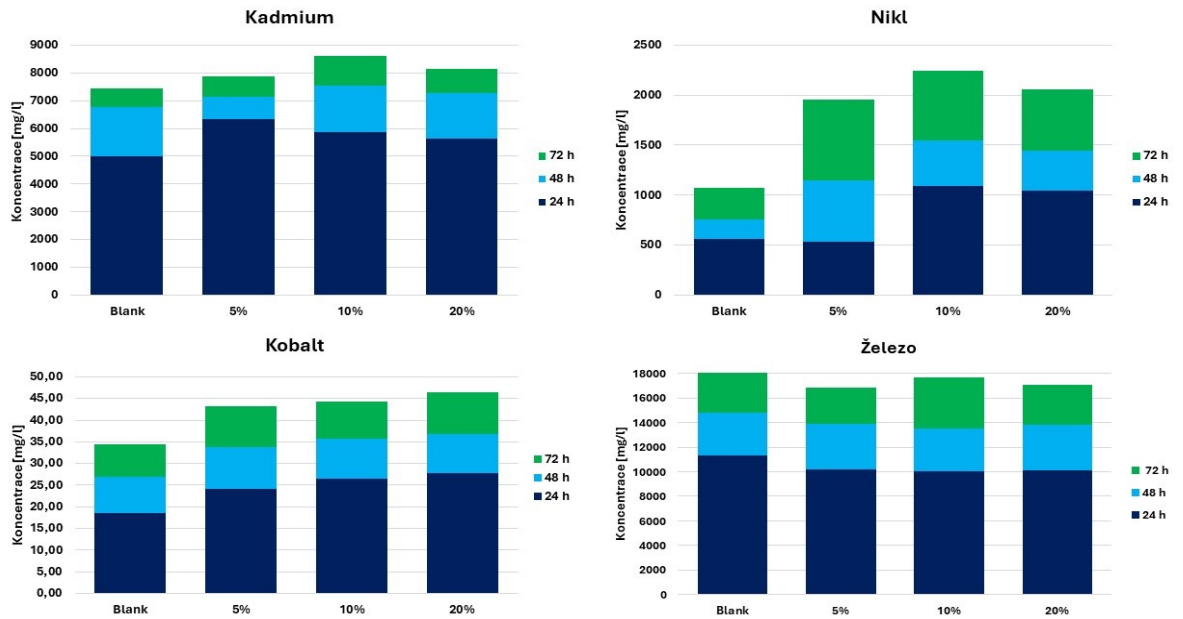
Obrázek 18: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 10 g/l

Při koncentraci odpadu 30 g/l docházelo ke zvyšující se účinnosti loužení kovů se zvyšující se koncentrací bakteriální suspenze. Nejvyššího účinku zde dosahovala 20% bakteriální suspenze, která obsahovala 6 g/l kadmia, 3 g/l niklu a necelých 45 mg/l kobaltu (viz **obrázek č. 19**).



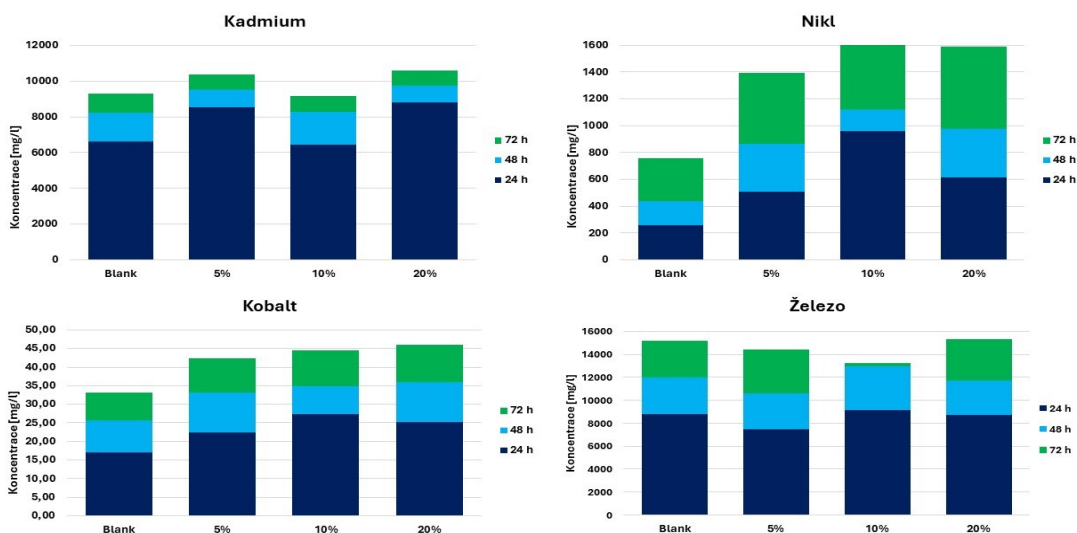
Obrázek 19: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 30 g/l

Pokud bylo využito 50 g/l odpadu, pak byl trend loužení kadmia a niklu obdobný jako při využití koncentrace odpadu 10 g/l, tedy nejúčinnější byla 10% bakteriální suspenze, která obsahovala 8,5 g/l kadmia, 2,3 g/l niklu a 45 mg/l kobaltu (viz **obrázek č. 20**).



Obrázek 20: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 50 g/l

Pokud bylo využito 70 g/l odpadu, je možno obdobně jako při koncentraci 50 g/l pozorovat jistý vliv inhibice bakteriální aktivity vlivem zásaditého charakteru odpadu, vzhledem k poměru získaných kovů po 24 hodinách a ve zbývajících dnech. Jako nejúčinnější se zde jeví 20% bakteriální suspenze, která obsahovala 10 g/l kadmia, 1,6 g/l niklu a 45 mg/l kobaltu (viz **obrázek č. 21**).

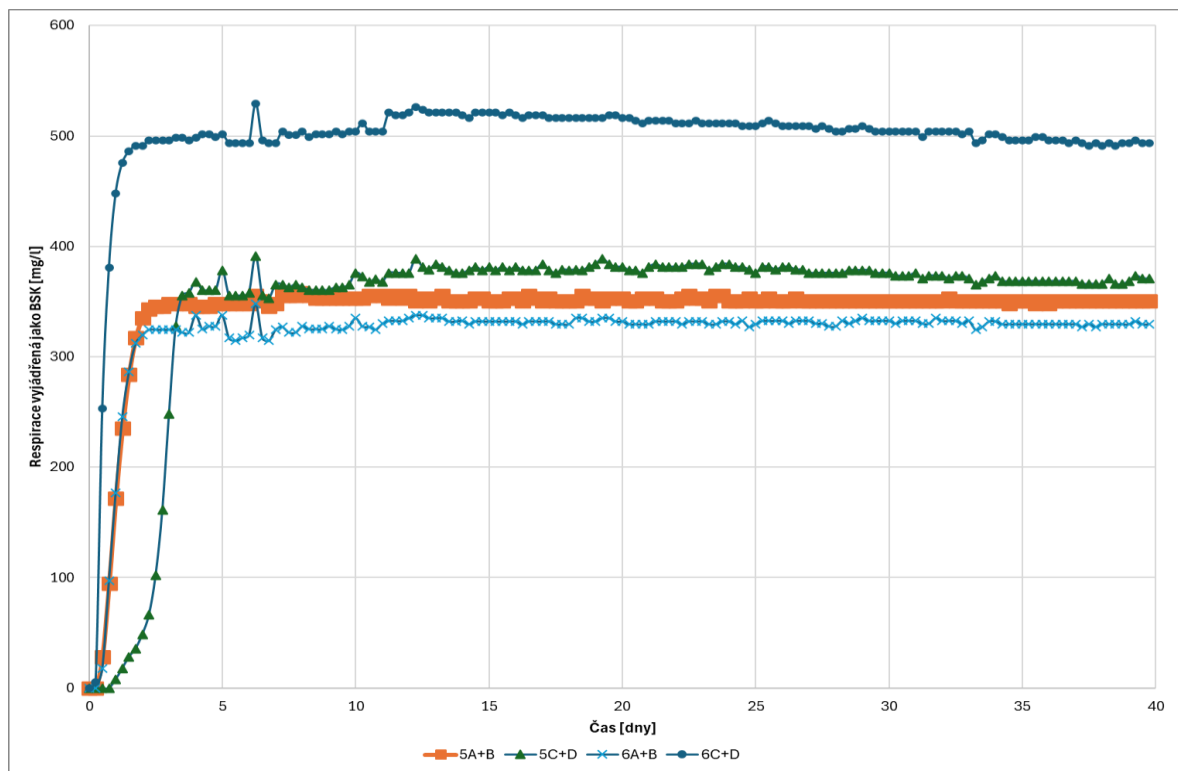


Obrázek 21: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 70 g/l

Celkově při vyšším množství odpadu také stoupají nároky na koncentraci bakteriální suspenze, jež musí pro kompenzaci zásaditého charakteru odpadu obsahovat větší množství mikroorganismů.

Bioloužení Ni-Cd odpadu v uzavřeném respirometru

Během kultivace v uzavřeném respirometru OxiTop control dochází při koncentraci odpadu 10 g/l pouze k menšímu zpomalení doby dosažení maxima respirace, v případě koncentrace odpadu 30 g/l lze naopak pozorovat velmi rychlé dosažení vyšších hodnot maxima respirace (viz obrázek č. 22).

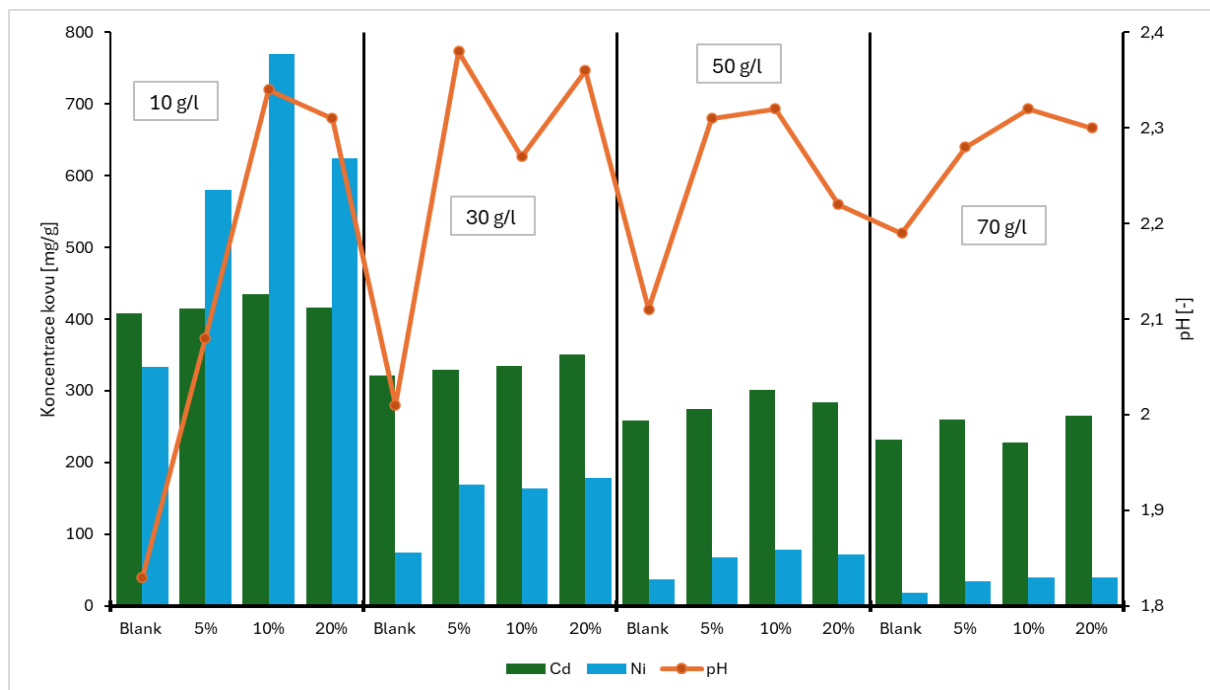


Obrázek 22: Respirační křivky růstu kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* v uzavřeném respirometru OxiTop Control s přidavkem odpadu o koncentraci 10 a 30 g/l

Při použití 10 g/l dochází během inkubace k poklesu hodnoty pH pomaleji v porovnání se suspenzí bez bakterií, při koncentraci 30 g/l již pravděpodobně vlivem rychlé spotřeby limitující živiny (CO_2) a zásaditým charakterem odpadu dochází k inhibici bakteriální aktivity, proto je zde pozorován vyšší nárůst hodnoty pH a minimální úbytek koncentrace dusíku.

Vezmeme-li v potaz výtěžnost procesu bioloužení v otevřeném systému vztaženou na gram odpadu, pak s rostoucí koncentrací odpadu exponenciálně klesá i výtěžnost obsažených kovů (viz obrázek č. 23). V uzavřeném respirometru bylo za dobu 40 dnů inkubace dosaženo při

užití 10 g/l odpadu koncentrace kadmia 260 mg/g, niklu 770 mg/g a kobaltu 3,5 mg/g. Při užití 30 g/l odpadu dosahovaly ve výluhu koncentrace kadmia 127 mg/g, niklu 334 mg/g a 1,7 mg/g kobaltu. Výtěžnost získaného množství kovů při porovnání otevřeného a uzavřeného systému vykazuje obdobné výtěžky při koncentraci odpadu 10 g/l, pokud byla volena koncentrace 30 g/l, pak dochází v uzavřeném systému k zisku nižších koncentrací.



Obrázek 23: Souhrnné vyjádření účinnosti bioloužení v závislosti na koncentraci odpadu

Metody chemického loužení

Mimo metod bioloužení bylo také provedeno testování metod chemického loužení. Jednak byla zvolena metoda loužení TCLP a dle ní byly využity i podobné organické kyseliny či komplexotvorná činidla, ale také různě koncentrované roztoky kyseliny sírové, nebo roztok hydroxidu.

Z provedených metod (viz **tabulka č. 24**) bylo zjištěno, že lze při loužení kyselinou octovou i kyselinou mravenčí dosáhnout významné selektivity, kdy do roztoku přechází převážně kadmium a v menší míře nikl. Zbývající kovy se zde vyskytují téměř stopově. Pokud je odpad loužen v kyselině octové jednou, nachází se poté ve výluhu zanedbatelný podíl niklu, ovšem pokud je odpad loužen 2x po sobě, dochází zde k významné solubilizaci niklu a také je zde zastoupeno zanedbatelné množství kadmia a kobaltu. Kyselina šťavelová a hydroxid sodný tvoří se složkami odpadu nerozpustné šťavelany, resp. hydroxidy, proto jimi

provedené výluhy neobsahují žádné významné množství analyzovaných kovů. Při použití kyseliny citronové jako vyluhovacího média obsahoval připravený výluh podíl kadmia a niklu v poměru téměř 1:1, dále roztok obsahoval také určitý podíl kobaltu a po krátké době došlo k vyvločkování velkého podílu rozpuštěných látek z roztoku. Z důvodu neselektivnosti byla kyselina citronová vyhodnocena jako nevhodná pro loužení tohoto typu odpadu.

Pokud byl pro loužení využit roztok chelatonu 3, bylo taktéž získáno významné množství kadmia v porovnání s minoritním podílem niklu, ale došlo zde také k významnému nárůstu celkového dusíku (nad rámec přirozeného obsahu v chelatonu) a z toho důvodu nebyl připravený výluh vhodný pro případné elektrolytické zpracování, kde by docházelo k přednostní elektrochemické reakci nitrátů namísto vyloučení získávaných kovů na elektrodě [21].

Metodika loužení různě koncentrovanou kyselinou sírovou ukázala srovnatelnou účinnost loužení kadmia, naproti tomu se zvyšující se koncentrací kyseliny roste i koncentrace získaného niklu. Stejný trend vykazuje i účinnost získání železa, ovšem účinnost získávání kobaltu se zvyšující se koncentrací kyseliny klesá, což bylo ve shodě se studií C.A. Nogueirra a kol [16].

Tabulka 26: Složení pevného zbytku odpadu po loužení

Typ výluhu	c_{Cd} [%]	c_{Ni} [%]	c_{Fe} [%]	c_{Co} [%]
TCLP	79,2	17,6	1,9	0,5
2x TCLP	78,7	17,7	2,1	0,5
0,1 M HCOOH	71,9	23,7	2,7	0,7
0,1 M (COOH)₂	79,4	17,3	1,8	0,5
0,1 M C₆H₈O₇	65,7	28,6	3,9	0,7
0,1 M chelaton 3	50,9	42,3	5,1	1,0
0,5 M H₂SO₄	21,4	57,1	18,3	1,6
2,5 M H₂SO₄	22,2	27,3	40,6	0,6
5 M H₂SO₄	17,46	24,0	49,2	0,2
1 M NaOH	82,0	15,1	1,7	0,4

Ve shodě s naměřenými koncentracemi je i podíl jednotlivých kovů ve zbytkovém odpadu po procesu loužení, kdy kyselina šťavelová a hydroxid sodný obsahují stále velký podíl všech kovových složek. Kyselina mravenčí, octová a citronová vykazují zvýšení koncentrace niklu a snížení podílu kadmia. Porovnáme-li úbytek podílu kadmia při loužení kyselinou sírovou, pak lze konstatovat, že se zvyšující se koncentrací kyseliny se účinnost jeho zisku nijak významně nemění. Naproti tomu je u niklu významný koncentrační rozdíl mezi 0,5M a 2,5M kyselinou a stejně je tomu tak i u železa, jehož koncentrace se ale v pevné matici zvyšuje (viz **tabulka 23**).

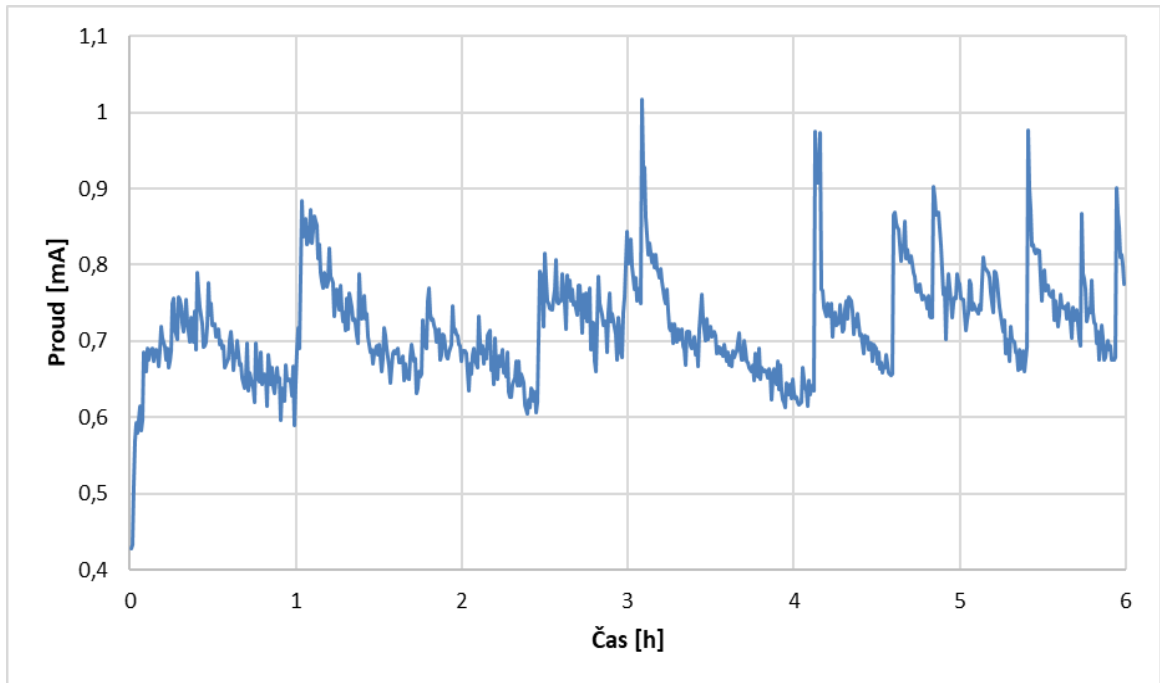
Tabulka 27: Přehled účinnosti chemického loužení při využití různého vyluhovacího média

Typ vyluhu	pH [-]	Konduktivita [mS/cm]	c _{Ca} [mg/g]	c _{Ni} [mg/g]	c _{Fe} [mg/g]	c _{Co} [mg/g]	TN [mg/g]	RL [mg/g]
TCLP	6,49 ± 0,38	2,43 ± 0,03	38,1 ± 0,8	0,5 ± 0,1	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,10	98,3 ± 5,3
2x TCLP	6,43 ± 0,33	2,88 ± 0,23	16,8 ± 3,7	44,7 ± 4,3	0,00 ± 0,00	0,25 ± 0,02	0,09 ± 0,00	99,7 ± 6,7
0,1 M HCOOH	5,51 ± 2,18	5,35 ± 0,26	80,5 ± 8,9	2,6 ± 0,8	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,14 ± 0,09	179,3 ± 12,3
0,1 M (COOH)₂	6,77 ± 0,42	0,87 ± 0,04	0,3 ± 0,2	2,0 ± 0,4	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,07 ± 0,01	10,6 ± 5,3
0,1 M C₆H₈O₇	3,46 ± 0,18	2,28 ± 0,16	48,8 ± 23,1	53,4 ± 15,2	0,01 ± 0,01	0,35 ± 0,02	0,05 ± 0,01	252,3 ± 20,6
0,1 M chelaton 3	6,86 ± 0,93	12,08 ± 0,07	212,9 ± 11,4	50,2 ± 6,8	0,01 ± 0,01	0,31 ± 0,02	5,97 ± 3,03	192,9 ± 5,2
0,5 M H₂SO₄	5,52 ± 1,59	10,01 ± 1,16	245,4 ± 16,7	256,9 ± 33,2	0,00 ± 0,00	1,52 ± 0,23	0,06 ± 0,03	409,4 ± 53,5
2,5 M H₂SO₄	0,75 ± 0,05	171,73 ± 6,13	244,6 ± 42,6	458,8 ± 13,2	0,13 ± 0,02	1,43 ± 0,01	0,25 ± 0,08	588,9 ± 43,0
5 M H₂SO₄	0,45 ± 0,13	390,33 ± 5,22	284,8 ± 19,0	506,2 ± 85,4	0,21 ± 0,10	1,40 ± 0,03	0,14 ± 0,03	144,1 ± 20,7
1 M NaOH	12,78 ± 0,27	153,47 ± 7,30	0,004 ± 0,001	0,003 ± 0,000	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,13 ± 0,01	219,7 ± 4,8

Pozn.: TCLP pH = 3,32 , konduktivita = 0,375 mS/cm ; HCOOH pH = 2,44 , konduktivita = 1,77 mS/cm ; (COOH)₂ pH = 1,30 , konduktivita = 22,2 mS/cm; C₆H₈O₇ pH = 1,72 , konduktivita = 3,29 mS/cm ; chelaton 3 pH = 4,45, konduktivita = 11,17 mS/cm ; 0,5 M H₂SO₄ pH = 1,25 , konduktivita = 55,6 mS/cm; 2,5 M H₂SO₄ pH = 0,80 , konduktivita = 240 mS/cm; 5 M H₂SO₄ pH = 0,50 , konduktivita = 494 mS/cm ; 1 M NaOH pH = 12,35 , konduktivita = 183,1 mS/cm

6.2.2 Elektrolytické získávání kovů

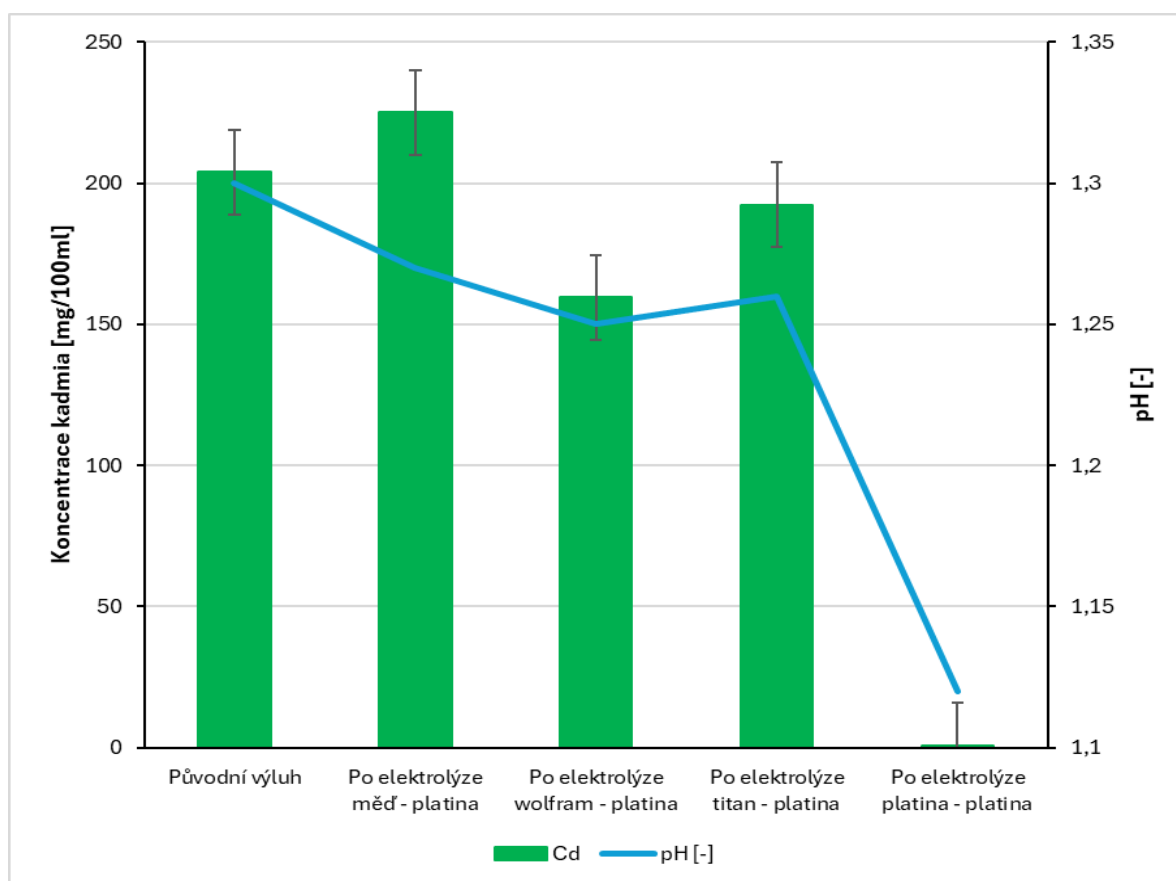
Dle dostupných zdrojů bylo otestováno více typů elektrod nejprve v neupraveném roztoku TCLP výluhu, zde však nedocházelo v žádném z případů k významné hodnotě procházejícího proudu (viz **obrázek č. 24**), z toho důvodu byl tento výluh pro účely dalších testů okyselen 5M kyselinou sírovou na pH 1,30.



Obrázek 24: Záznam elektrolýzy neupraveného výluhu odpadu metodou TCLP

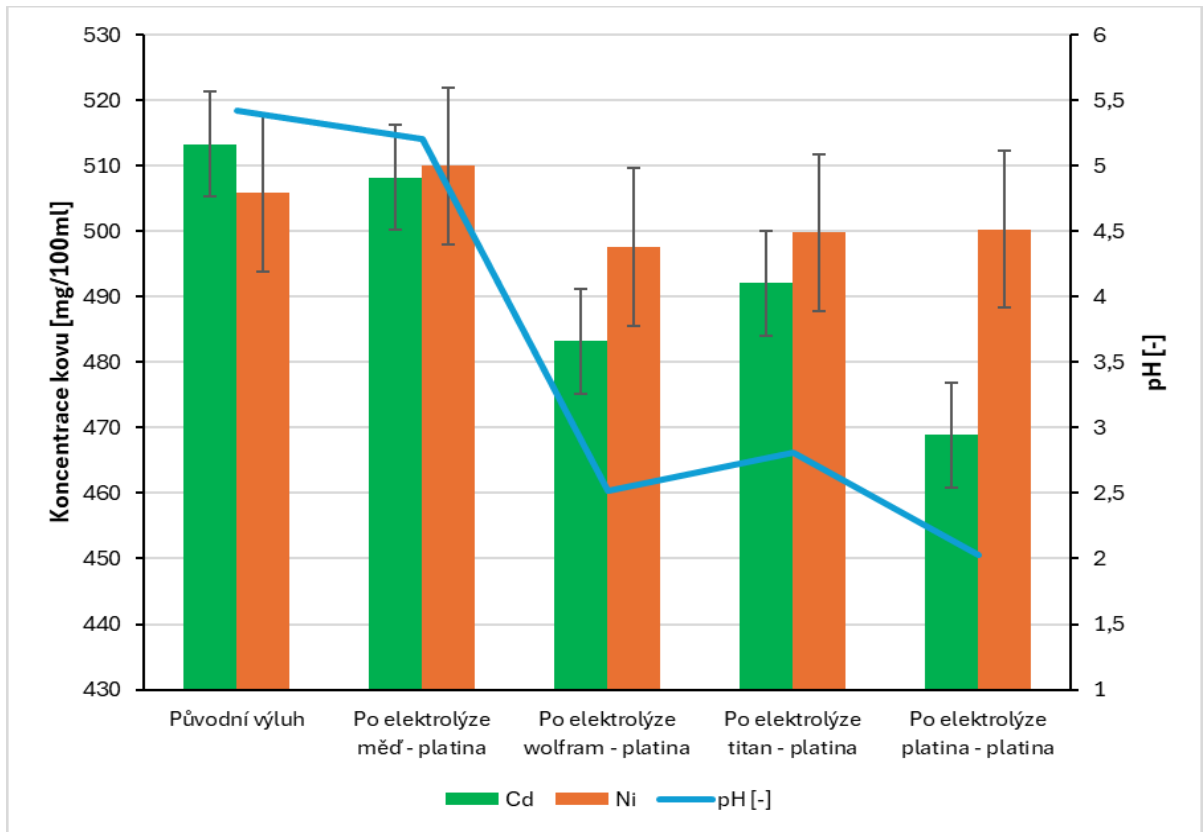
Prvně byla provedena optimalizace materiálu katody pro elektrolýzu s platinovou anodou. Pro test bylo využito 100 ml okyseleného výluhu odpadu metodou TCLP a výluh odpadu 0,5M kyselinou sírovou, kdy byl roztok elektrolyzován při napětí 4 V po dobu 24 hodin. Jako materiál katody byly testovány kovy ušlechtilé (měď, wolfram a platina) i neušlechtilé (titan) a bylo provedeno měření koncentrace kadmia, resp. niklu, a zaznamenána hodnota pH.

Na **obrázku č. 25** lze srovnat úbytek koncentrace kadmia z roztoku okyseleného TCLP výluhu, kdy při použití měděné katody docházelo k jejímu rozpouštění do roztoku a je tedy možno pozorovat pouze zakoncentrování kadmia. Při použití titanu jako katodového materiálu je možno pozorovat pouze menší pokles koncentrace kadmia, naproti tomu významnějšího úbytku bylo dosaženo při použití wolframové katody a při použití katody platinové pozorujeme téměř úplné odstranění kadmia z roztoku. Hodnota pH vykazuje ve všech případech pokles, je tedy pravděpodobné, že dochází také k rozkladu samotné kyseliny octové. Největší účinnost tohoto rozkladu lze předpokládat při použití platinové katody.



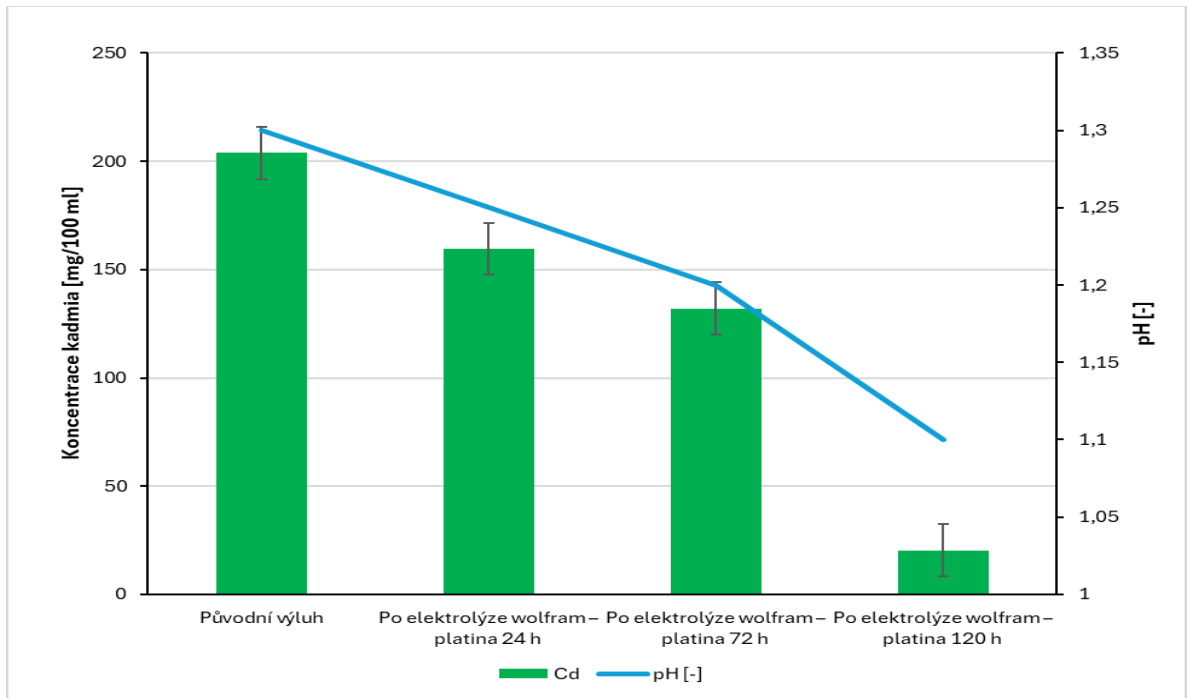
Obrázek 25: Znárodnění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí různého materiálu katody

V roztoku výluhu odpadu 0,5M kyselinou sírovou je možno pozorovat opět rozpouštění měděné elektrody. Také zde je trend poklesu koncentrace kadmia i pokles hodnoty pH podobný elektrolýze octového výluhu. Na rozdíl od předcházejícího výluhu je zde zastoupena i významná koncentrace niklu, u něhož lze pozorovat krom testu s měděnou elektrodou také pokles jeho koncentrace, což pravděpodobně způsobuje relativně vysoká hodnota pH původního výluhu (viz **obrázek č. 26**).



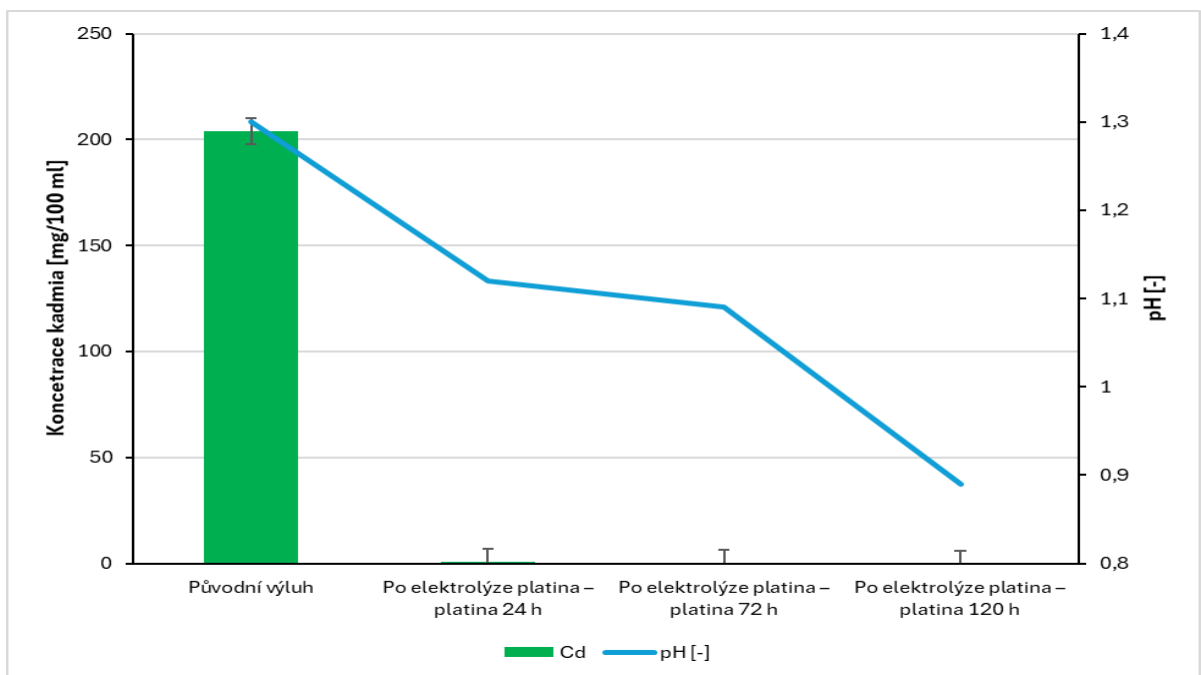
Obrázek 26: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí různého materiálu katody

Jako nejvhodnější katodový materiál se dle prvních testů jeví wolfram a platina, se kterými byly dále provedeny ve stejných typech výluhů testy s různou dobou elektrolýzy, přesněji 24, 72 a 120 hodin. Pokud byl využit wolfram, je možno v TCLP výluhu pozorovat postupný pokles hodnoty pH i koncentrace kadmia, ale ani po 120 hodinách elektrolýzy nebylo dosaženo úplného vyloučení kadmia z roztoku (viz **obrázek č. 27**).



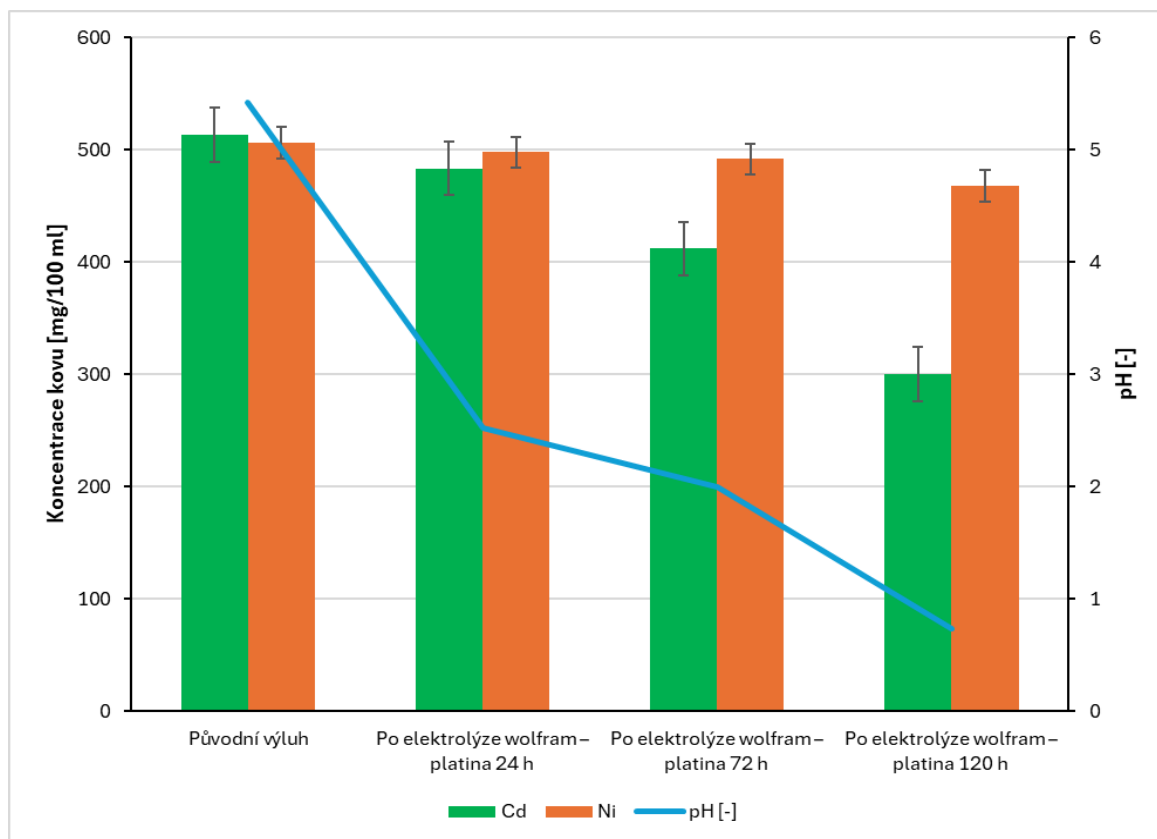
Obrázek 27: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí wolframové katody za různé doby elektrolýzy

Pokud byla použita platina, lze pozorovat téměř úplné vyloučení kadmia z roztoku již za 24 hodin (viz **obrázek č. 28**)



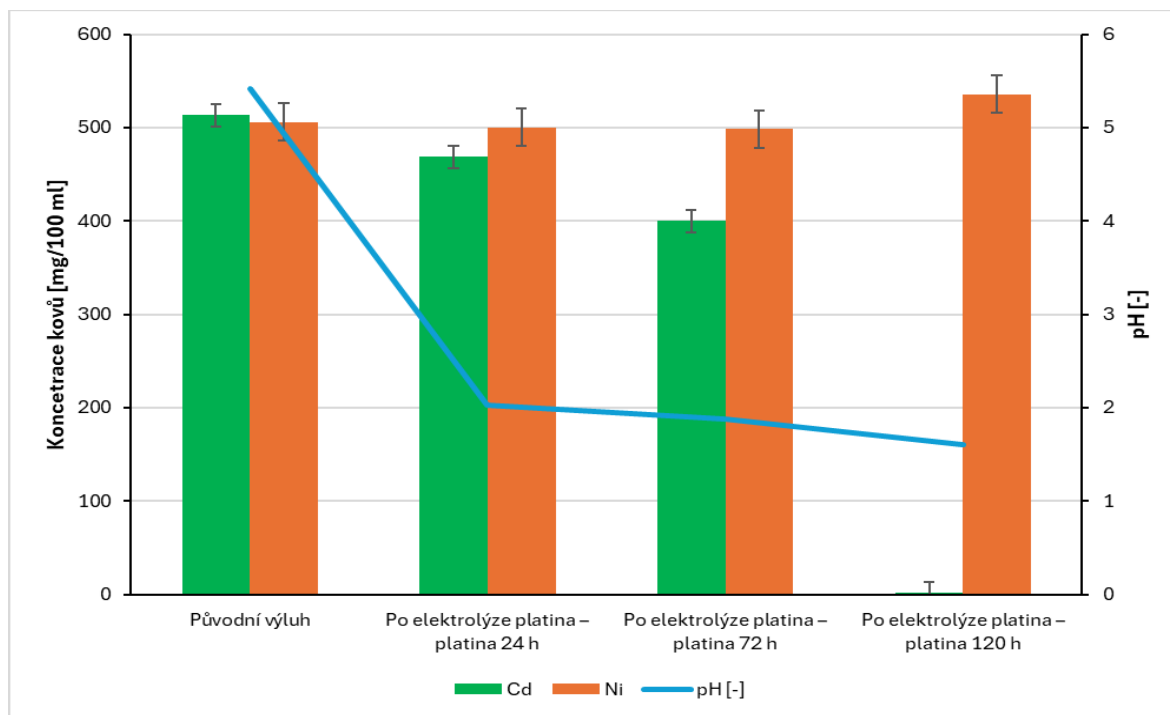
Obrázek 28: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí platinové katody za různé doby elektrolýzy

Jak je patrné na **obrázku č. 29**, ve výluhu kyseliny sírové je možno pozorovat obdobné trendy. Při použití wolframu je koncentrace kadmia i po 120 hodinách stále vysoká, současně zde dochází také k úbytku koncentrace niklu.



Obrázek 29: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí wolframové katody za různé doby elektrolýzy

Přestože je úbytek koncentrace kadmia při využití platiny v rámci 24 a 72 hodin srovnatelný jako při použití wolframu, po 120 hodinách je zde dosaženo téměř úplného vyloučení kadmia a není zde zaznamenán pokles koncentrace niklu. Lze tedy předpokládat, že jím nebude kontaminován získaný produkt (viz **obrázek č. 30**).

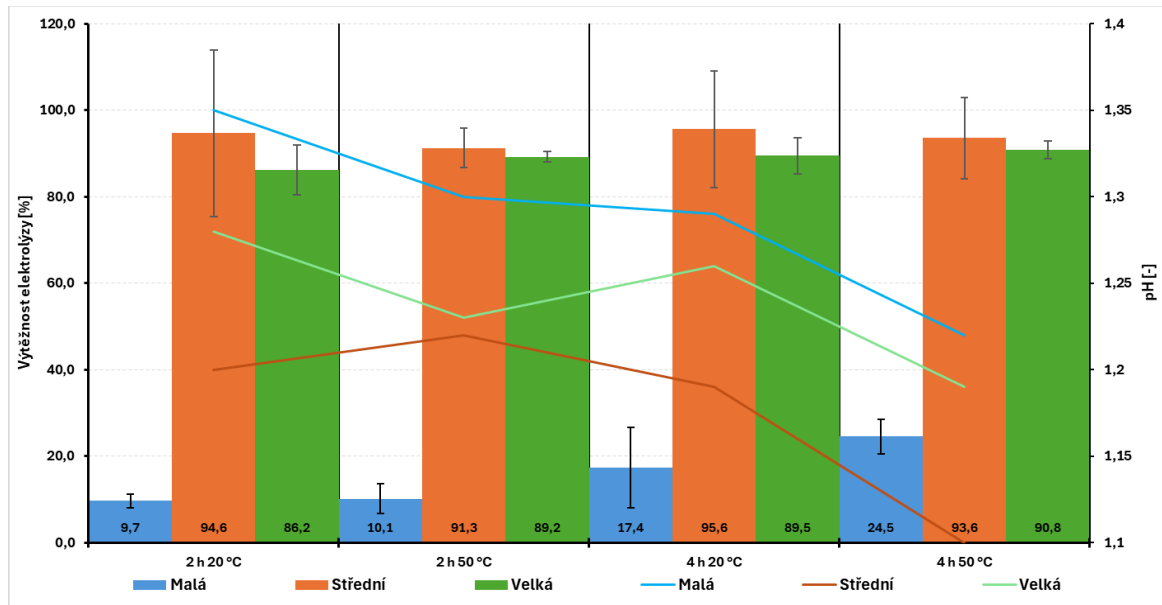


Obrázek 30: Znárodnění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí platinové katody za různé doby elektrolýzy

Během elektrolýz docházelo k odparu výluhu, z toho důvodu došlo ke zvýšení koncentrace některých analytů po elektrolýze (přibližně 0,28 ml za hodinu).

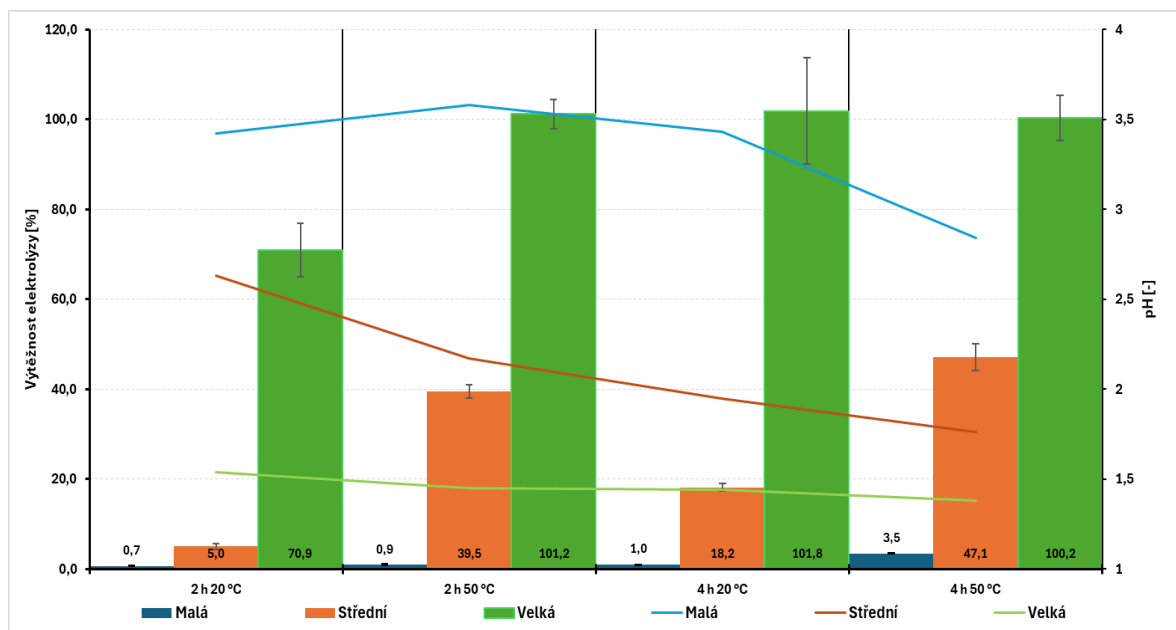
Z výsledků lze usoudit, že při použití platinových elektrod lze za kratší čas dosáhnout vyššího úbytku koncentrace kadmia, a tedy i jeho vyšší výtěžnosti ev. čistoty, proto bylo v dalších experimentech využito dvou platinových elektrod různé velikosti testování elektrolýzy za laboratorní teploty a při 50 °C.

Na obrázku č. 31 lze vidět, že pokud byly pro elektrolýzu využity malé elektrody, lze v TCLP výluhu pozorovat, že se zvyšujícím se časem elektrolýzy dojde i ke zvýšení množství získaného kadmia. Při použití střední a velké elektrody došlo k vyloučení téměř veškerého kadmia, střední elektroda ovšem vykazovala poměrně velké odchylky. Vliv teploty na výtěžnost elektrolýzy zde nelze jednoznačně posoudit, získané hodnoty jsou v rámci odchylek.



Obrázek 31: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu při 20 a 50 °C a dobou elektrolýzy 2 a 4 hodiny

Pokud byl za využití stejných typů elektrod testován i výluh 0,5M kyselinou sírovou, pak je opět možno konstatovat nejvyšší výtěžnost elektrolýzy při využití velké elektrody. Při použití malých a středních elektrod bylo dosaženo poměrně nízké výtěžnosti i při elektrolýze při 50 °C za 4 hodiny, kdežto velké elektrody dosahují již za 2 hodiny při zvýšené teplotě 100% výtěžnost. Zvýšená teplota umocňovala odpar elektrolytu, proto nebyla dále využívána (viz obrázek č. 32).



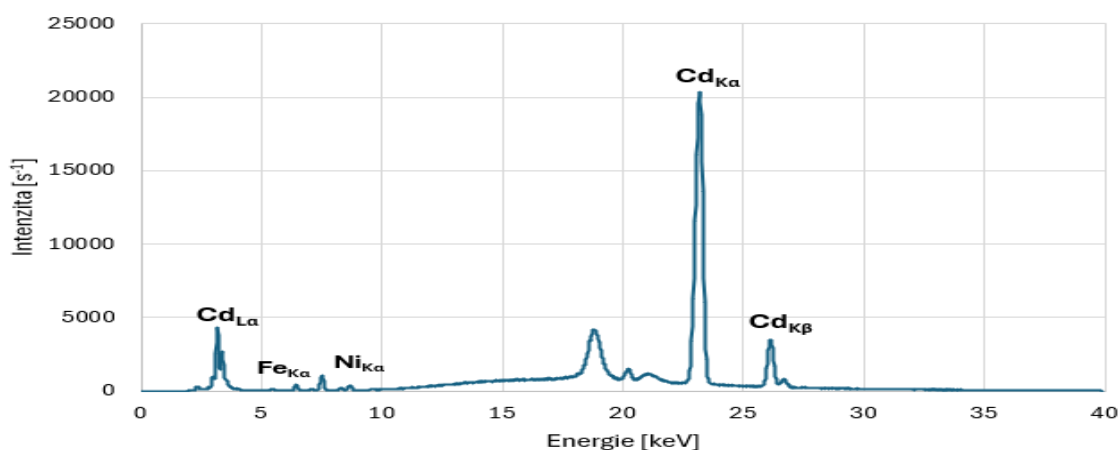
Obrázek 32: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z výluhu 0,5M kyselinou sírovou při 20 a 50 °C a dobou elektrolýzy 2 a 4 hodiny

6.2.3 Zisk kovů selektivním srážením

Metody srážení byly optimalizovány při různé hodnotě pH, kdy bylo do roztoku TCLP výluhu a výluhu 0,5M kyselinou sírovou dávkováno vypočtené množství sulfanu, resp. hydroxidu sodného dle přesné koncentrace získávaného analytu, v našem případě se jednalo o kadmium. Pokud srážíme sulfanem ve velmi kyselé oblasti, pak pozorujeme jen malý nárůst hodnoty pH a malý pokles koncentrace kadmia. Přibližné složení dle XRF: 83 % Cd, 5 % Ni, 4 % Fe, 0,2 % Co (viz **obrázek č. 33**). Ovšem pokud bylo tohoto srážedla užito v roztoku o pH kolem 3,4 a 7, pak pozorujeme pokles této hodnoty, pravděpodobně vlivem změny iontové síly obsažených analytů, vzhledem k významnému úbytku koncentrace kadmia (viz **tabulka č. 25**).

Tabulka 28: Charakteristiky srážení kadmia z výluhu TCLP a 0,5M kyselinou sírovou plynným sulfanem

Výluh	pH [-]	c_{Cd} [mg/l]	c_{Ni} [mg/l]	c_{Fe} [mg/l]	c_{Co} [mg/l]
TCLP před	1,24	2298	46,8	ND	ND
TCLP po	1,25	2277	66,7	ND	ND
TCLP před	6,87	1787	29,4	ND	ND
TCLP po	6,20	1501	53,5	ND	ND
0,5 M před	1,46	1005	9001	ND	27,7
0,5 M po	1,47	974	10160	ND	33,9
0,5 M před	3,37	5102	8951	ND	28,1
0,5 M po	3,16	5015	9520	ND	38,7

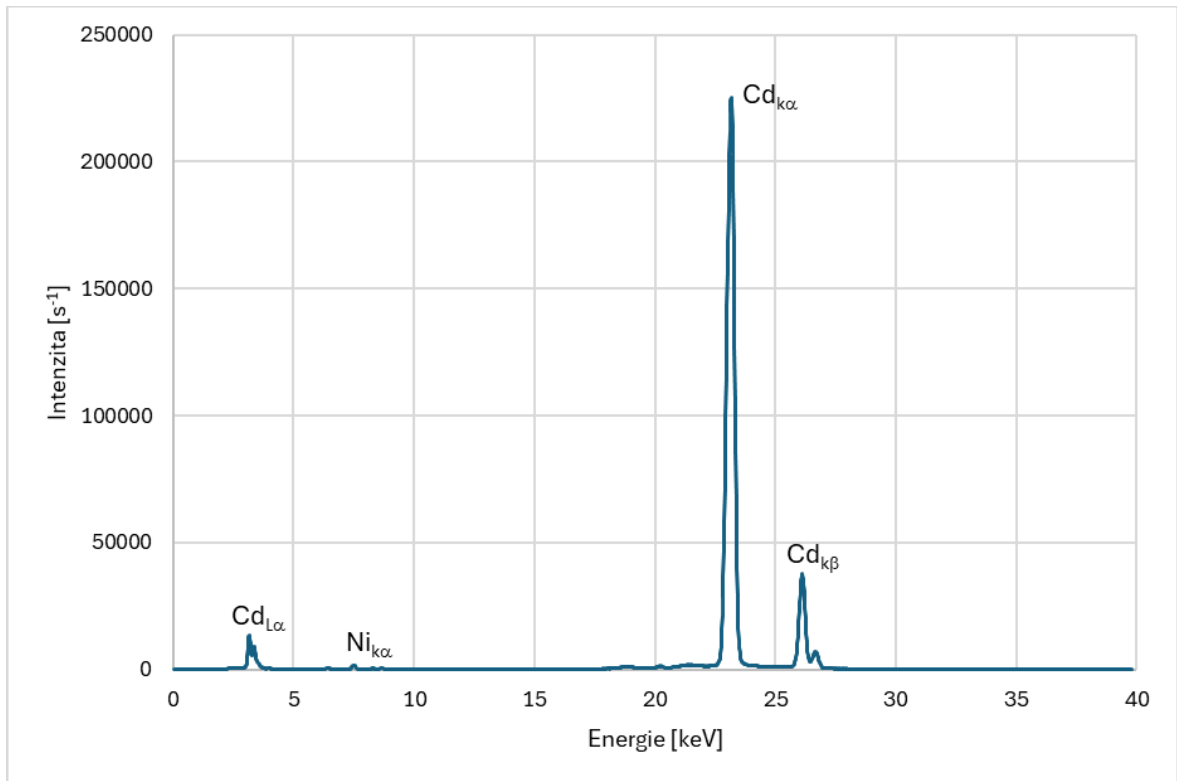


Obrázek 33: XRF spektrum sraženiny sulfidu kadmnatého z TCLP výluhu

Pokud je sráženo hydroxidem sodným v kyselé oblasti, je téměř veškeré vypočtené množství srážedla využito na neutralizaci obsažené kyseliny, proto je vhodné tuto dávku upravit ekvivalentně ke koncentraci obsažené kyseliny. V roztoku TCLP bylo obsaženo nižší množství kadmia než ve výluhu kyselinou sírovou, úměrně tomu zde bylo dávkováno i nižší množství srážedla a není zde tedy nárůst hodnoty pH tak markantní. Přibližné složení dle XRF: 97 % Cd, 0,9 % Ni, 0,7 % Fe, 0,03 % Co (viz **obrázek č. 34**). Obsahuje-li výluh vysokou koncentraci kadmia i niklu, pak dochází při srážení kadmia k sorpci určitého podílu niklu na vločky vznikajícího hydroxidu kademnatého, a proto zde není zajištěna potřebná selekce, ale i přes to dochází při použití tohoto srážedla k významnému snížení koncentrací (viz **tabulka č. 26**).

Tabulka 29: Charakteristiky srážení kadmia z výluhu TCLP a 0,5M kyselinou sírovou roztokem 5M NaOH

Výluh	pH [-]	c _{Cd} [mg/l]	c _{Ni} [mg/l]	c _{Fe} [mg/l]	c _{Co} [mg/l]
TCLP před	1,24	2298	46,8	ND	ND
TCLP po	1,53	2191	62,8	ND	ND
TCLP před	6,87	1787	29,4	ND	ND
TCLP po	6,75	969	20,0	ND	ND
0,5 M před	1,46	1005	9001	ND	27,7
0,5 M po	1,67	1006	10730	ND	63,1
0,5 M před	3,57	5102	8951	ND	28,1
0,5 M po	7,38	3685	4501	ND	10,2

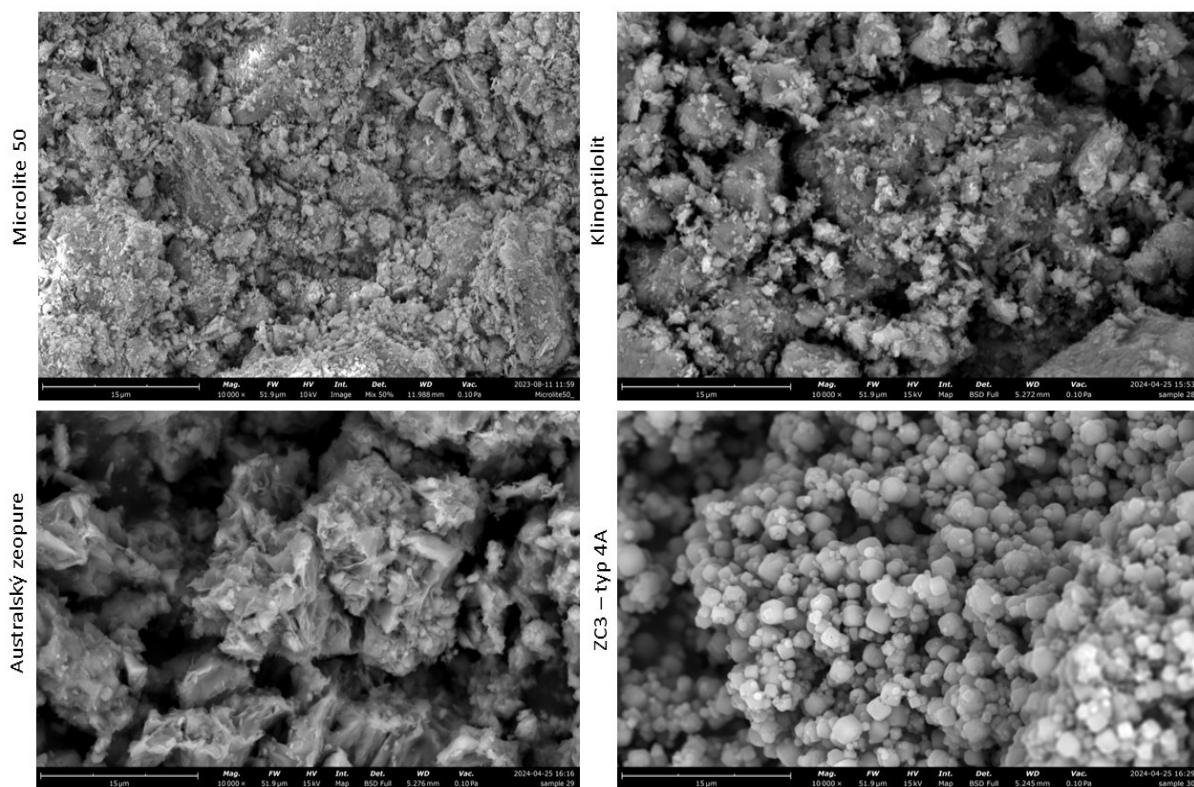


Obrázek 34: XRF spektrum sraženiny hydroxidu kademnatého z TCLP výluhu

Sraženiny získané pomocí sulfanu jsou charakteristické jasně žlutou barvou, lze tedy usoudit, že získaným produktem je sulfid kademnatý. Je-li využito hydroxidu, pak sraženina vznikající v octovém výluhu je bílé barvy, stejně pak i sraženina ve výluhu kyselinou sírovou, ta ovšem během několika málo okamžiků sorbuje nikl a mění barvu na zelenou.

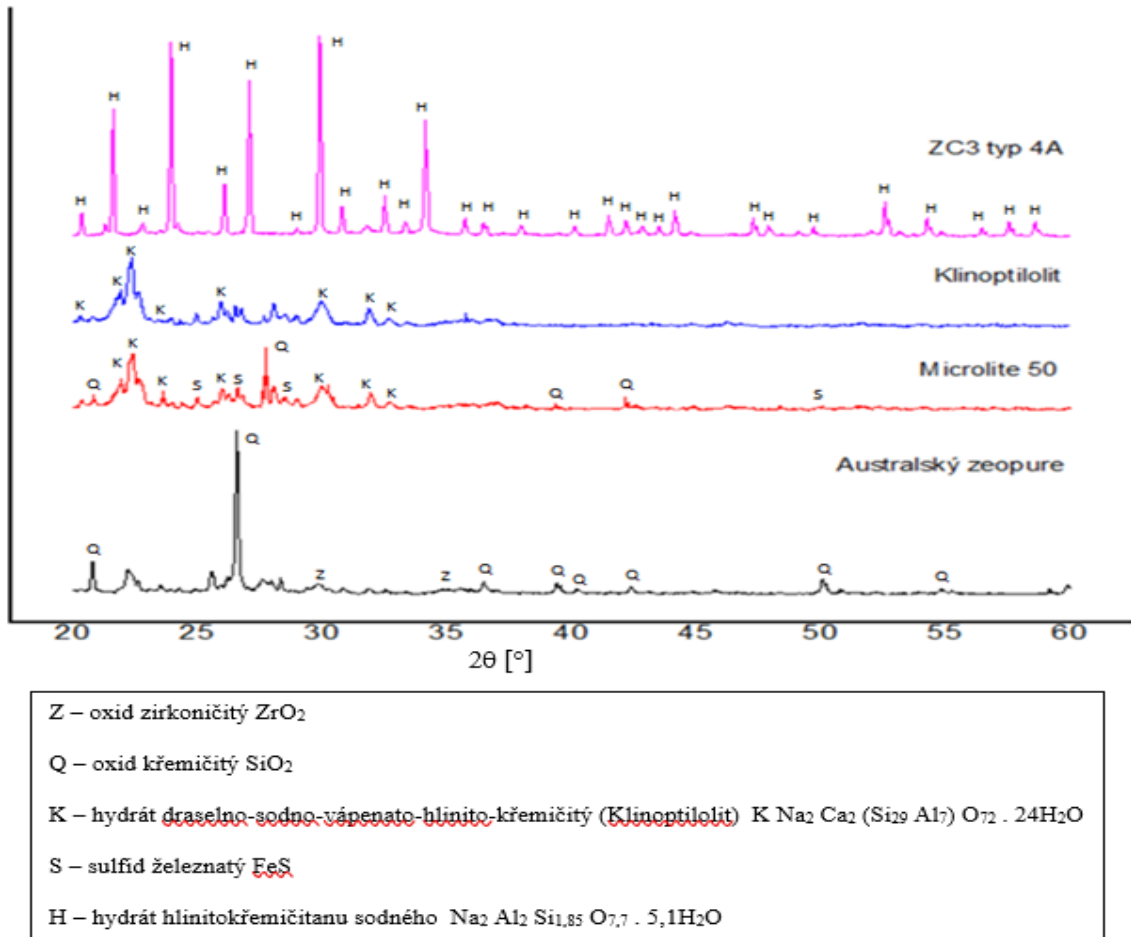
6.2.4 Obnova kovů selektivní sorpcí hlinitokřemičitany

Výběr zeolitů pro sorpci kovů je na trhu velmi široký, pro účely našeho stanovení byly vybrány čtyři typy – microlite 50, klinoptilolit, australský zeolit a zeolit ZC3. Strukturně jsou si microlite a klinoptilolit velmi podobné, což je možno pozorovat také na XRD spektru, jež je ve shodě s informacemi od výrobce microlitu, který udává, že zeolit obsahuje mimo jiné významnou část klinoptilolitu (viz **obrázek č. 35**).



Obrázek 35: Snímky SEM komerčně dostupných zeolitů

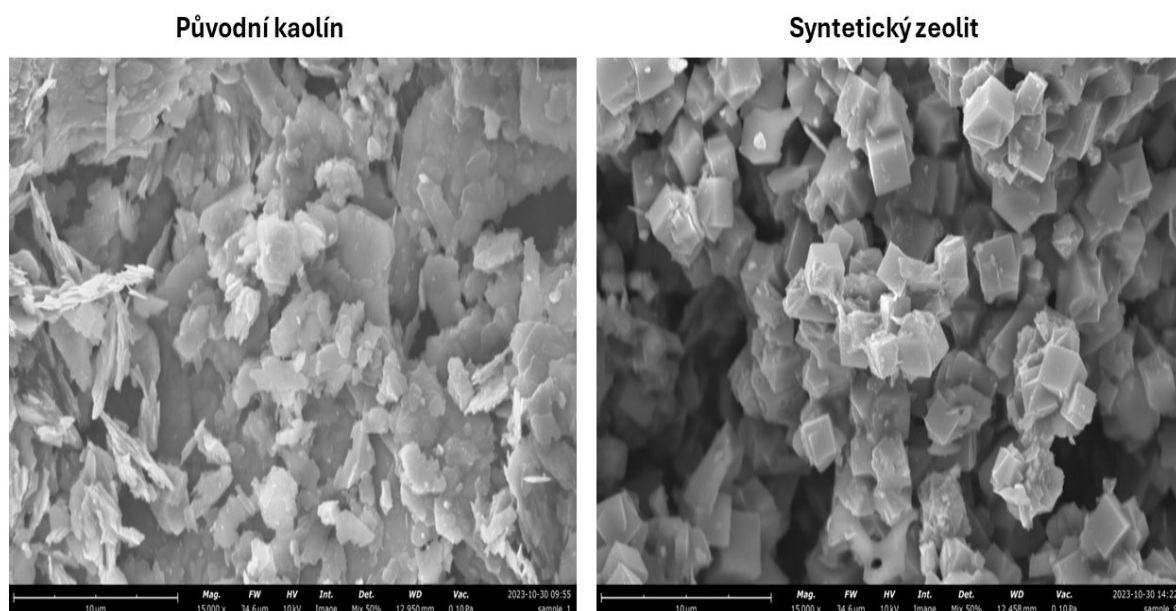
Australský zeolit je charakteristický listovitou strukturou krystalů [49], které jsou dle XRD tvořeny převážně oxidem křemičitým. Zeolit ZC3 je tvořen drobnými útvary charakteru tetraedrů, které jsou spojovány nebo osázeny menšími útvary stejného typu. XRD tohoto zeolitu obsahuje píky charakteristické pro hydrát hlinitokřemičitanu sodného (viz **obrázek č. 36**).



Obrázek 36: XRD spektrum komerčně dostupných zeolitů

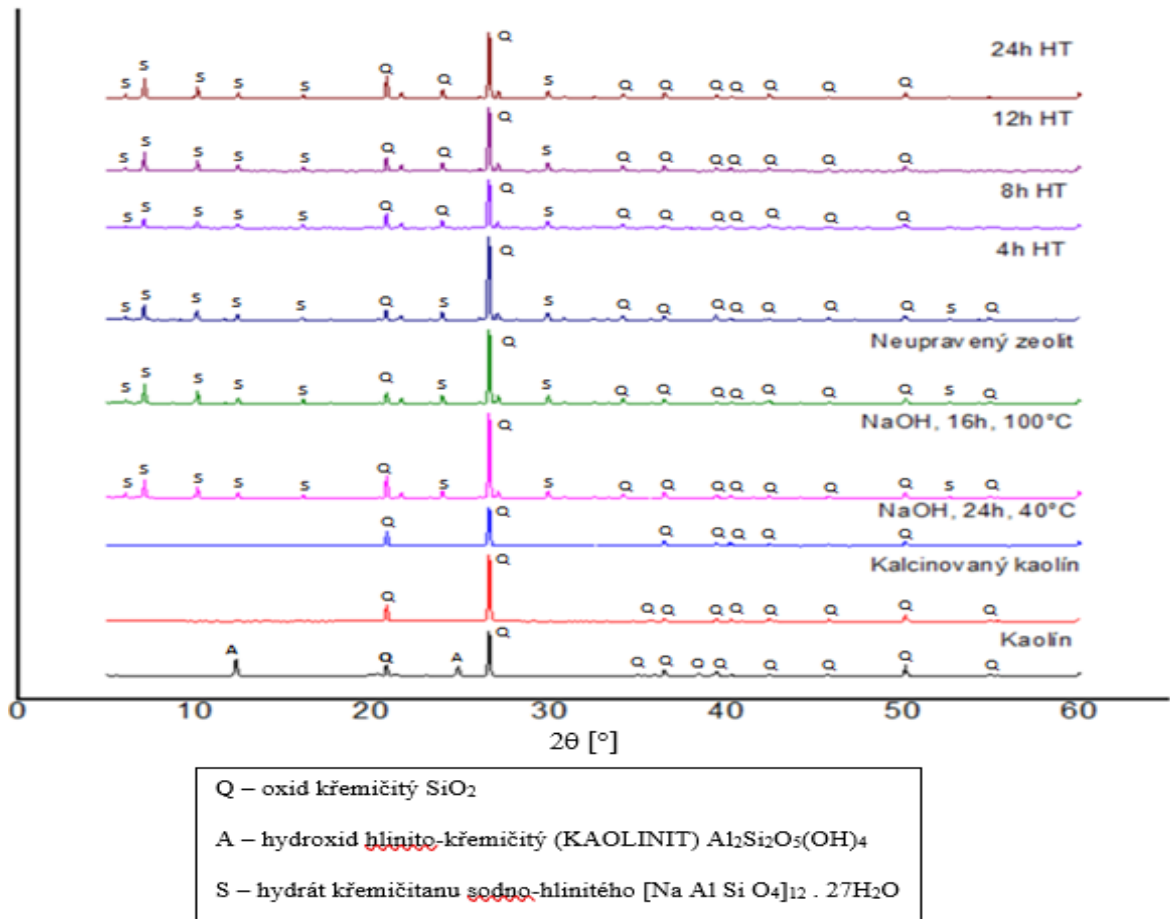
Postup přípravy zeolitů z odpadních kaolínů a popílků

V rámci práce byla provedena syntéza zeolitů z odpadních kaolínů a teplárenských popílků dle navrženého postupu, výsledné produkty byly podrobně charakterizovány a jejich vlastnosti byly srovnány s komerčně dostupnými zeolity.



Obrázek 37: Snímky SEM vstupního kaolínu Střeleč 2 a konečného produktu syntézy

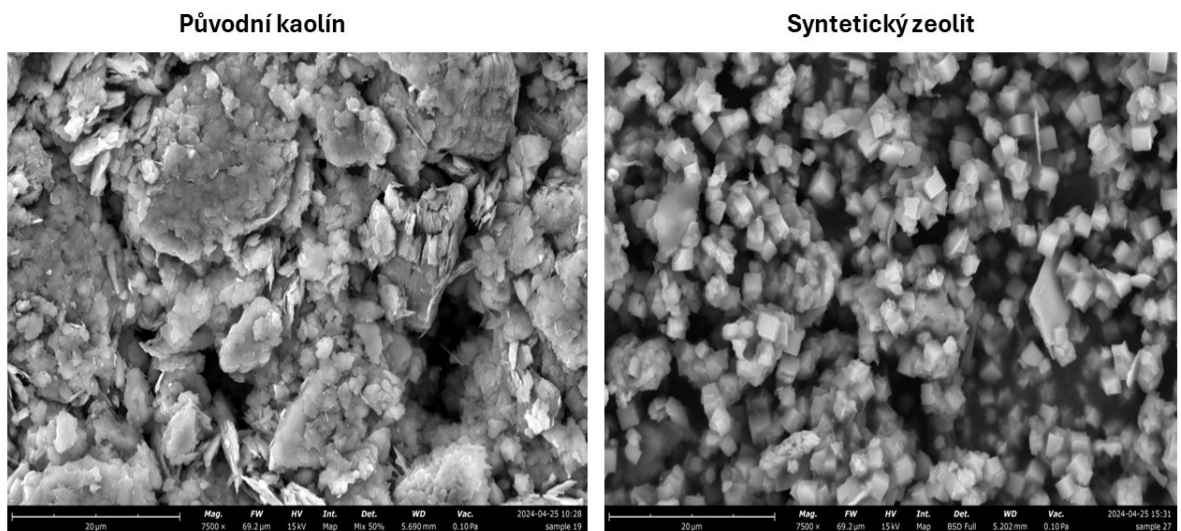
Na **obrázku č. 37** je patrné, že použitý kaolín obsahoval listovitou morfologii krystalů. Teprve až při hydrotermální úpravě je při 100 °C zabudován do struktury sodík a dochází u kaolínu Střeleč 2 k tvorbě kubických polyedrů. Po proplachu a vysušení tohoto produktu je možno zachytit výrazně menší polyedry, které se při dalším hydrotermálním ošetření při 130 °C a autonomním tlaku vzájemně shlukují do větších polyedrických útvarů přecházejících na sférické útvary [49], však vizuálně ani prostřednictvím XRD nejsou pozorovatelné výraznější rozdíly v době hydrotermálního působení (viz **obrázek č. 38**).



Obrázek 38: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z kaolínu Střelec 2

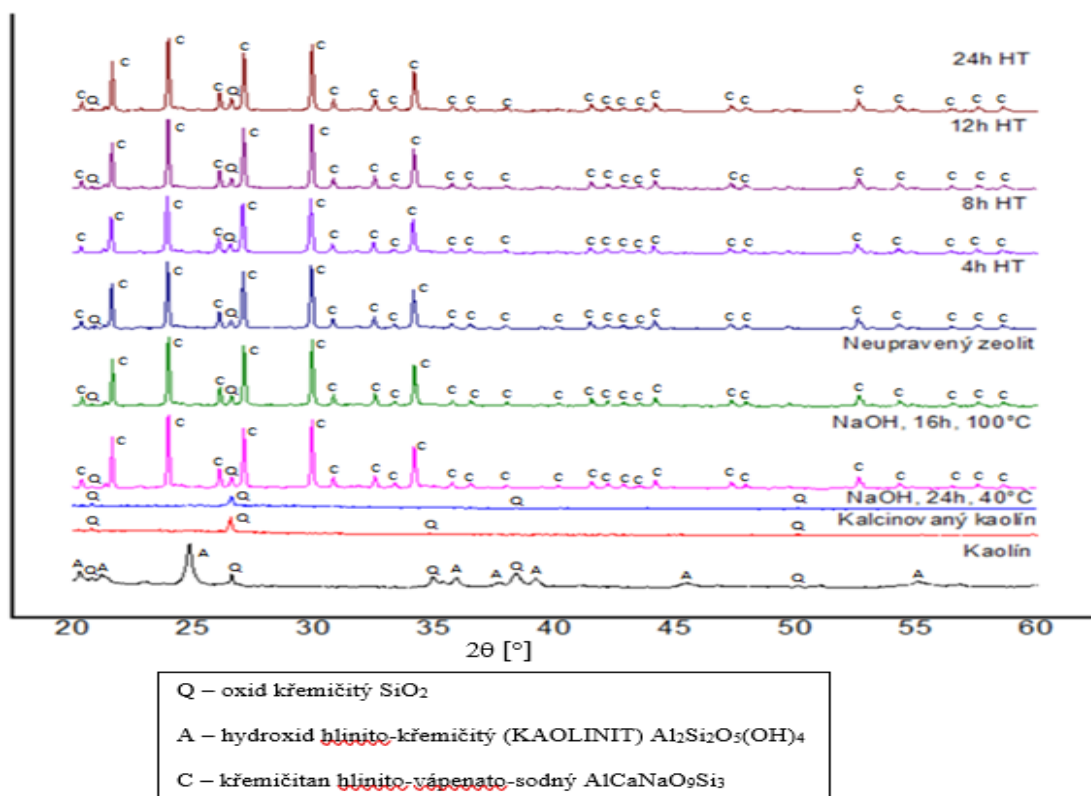
Připravený zeolit je dle rentgenové difrakční analýzy hydrát křemičitanu sodno-hlinitého ve směsi s oxidem křemičitým a byl vytvořen ze struktury kaolinitu.

Při přípravě zeolitu z kaolinu Sedlec IA jsou počáteční fáze shodné se zeolitem předešlým, opět dochází k tvorbě tetraedrů při působení hydroxidu, 100 °C a tlaku. Ovšem pokud je tento produkt propláchnut a vysušen, je zde možno zachytit mimo polyedry i sférické útvary pokryté menším množstvím útvarů tetraedrických (viz **obrázek č. 39**).



Obrázek 39: Snímky SEM vstupního kaolínu Sedlec IA a konečného produktu syntézy

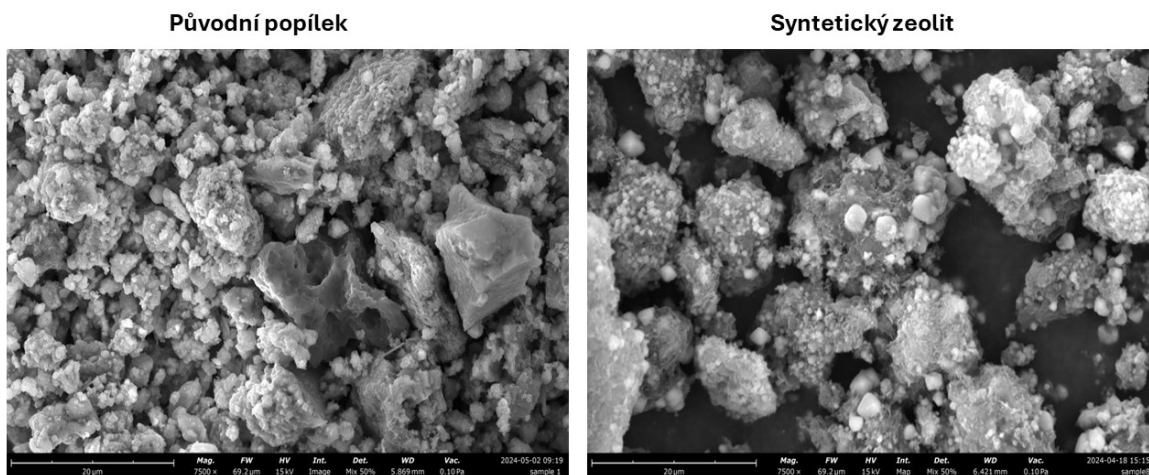
Pokud je zeolit dále hydrotermálně ošetřován při teplotě 130 °C a autonomním tlaku, dochází k tvorbě většího množství tetraedrických a polyedrických útvarů na povrchu sférických částic a k jejich vzájemnému shlukování. Dle XRD ani snímků SEM nelze rozlišit významnější vliv doby hydrotermálního ošetření na strukturu (viz **obrázek č. 40**).



Obrázek 40: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z kaolínu Sedlec IA

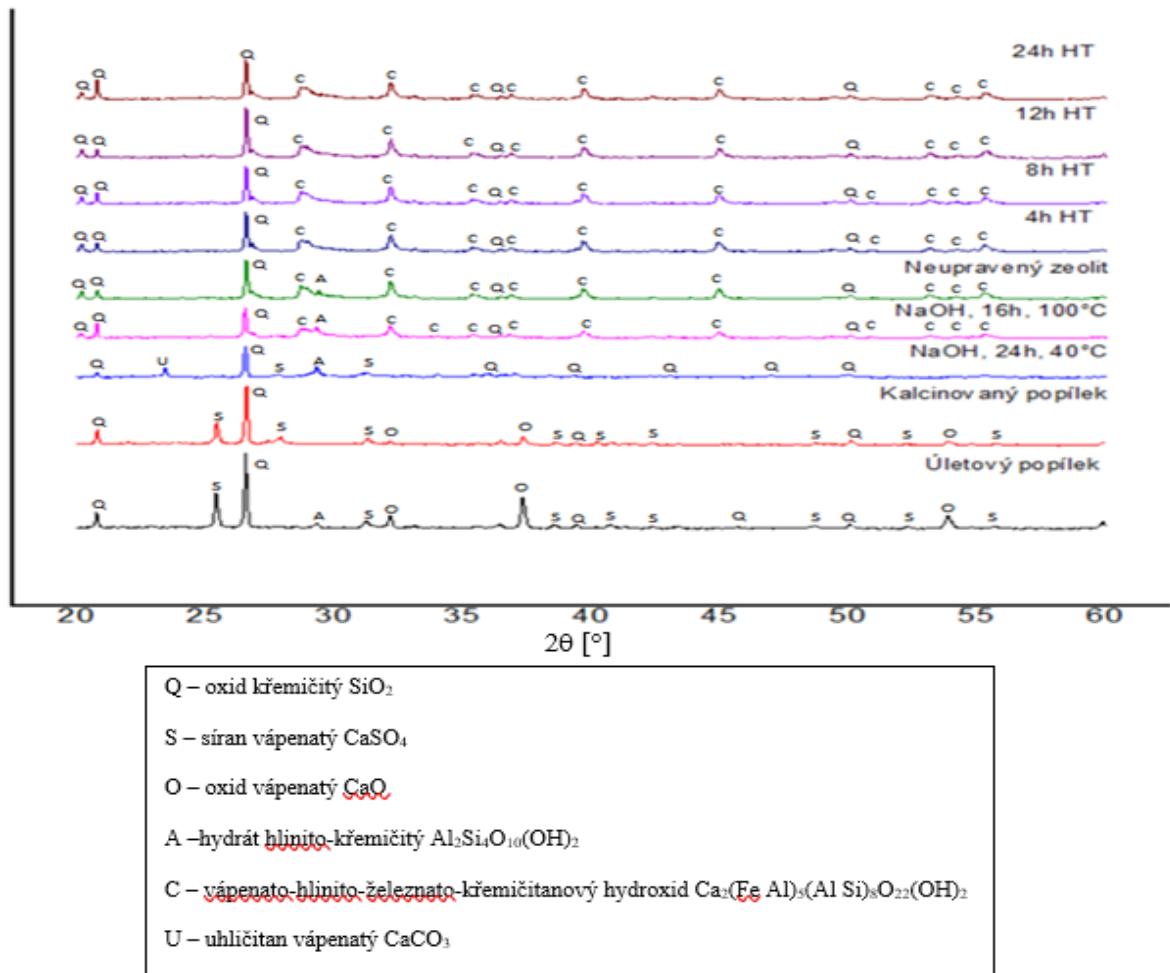
Dle rentgenové difrakční analýzy je možno charakterizovat výsledný zeolit jako směs oxidu křemičitého a křemičitanu hlinito-vápenato-sodného, jež je tvořen ze vstupního kaolinitu, který oproti předchozímu kaolínu Střelec 2 obsahoval i určitý podíl vápníku.

Jsou-li využity jako vstupní suroviny teplárenské popílků, pak je možno pozorovat podobný vývoj struktury popílků v úvodní fázi, významnější rozdíl opět nastává při působení 100 °C a tlaku (viz **obrázek č. 41**).



Obrázek 41: Snímky SEM vstupního úletového popílku a konečného produktu syntézy

Po propláchnutí a vysušení vzniklého zeolitu dochází ke zmenšení sférických agregátů, jejichž povrch je pokrytý tetraedry. Vlivem hydrotermálního ošetření při 130 °C a tlaku dochází ke zvyšování počtu vzniklých útvarů na jednotlivých sférických agregátech, ale pokud je doba ošetření 24 h, pak dochází ke snížení množství těchto útvarů a strukturální změny začínají probíhat přímo na sférických částicích agregátech.

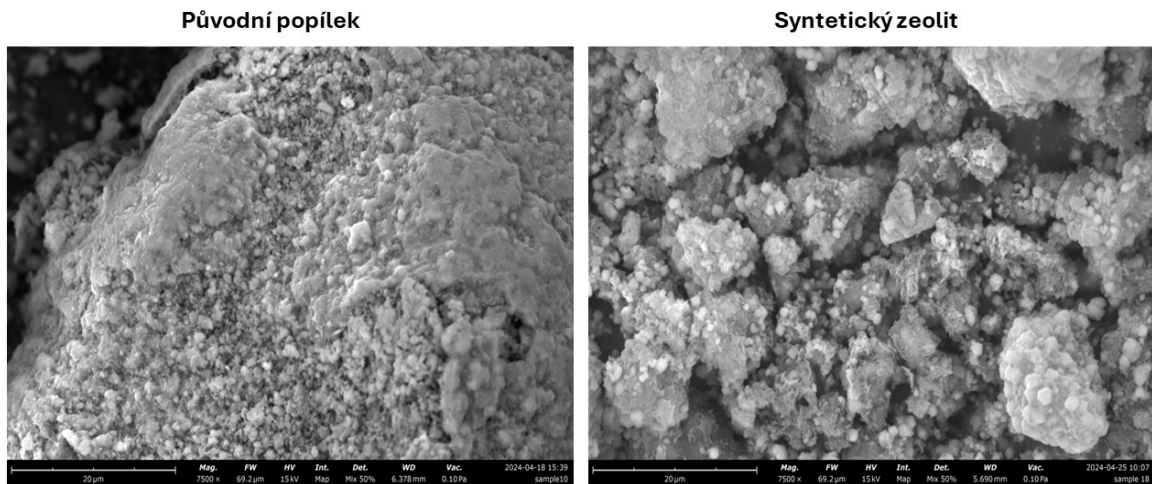


Obrázek 42: Snímky SEM vstupního úletového popílku a konečného produktu syntézy

Vzhledem k vysokému obsahu vápníku již ve vstupním popílku dochází k jeho začlenění do struktury zeolitu místo sodíku, který je v průběhu procesu ze směsi vypláchnut.

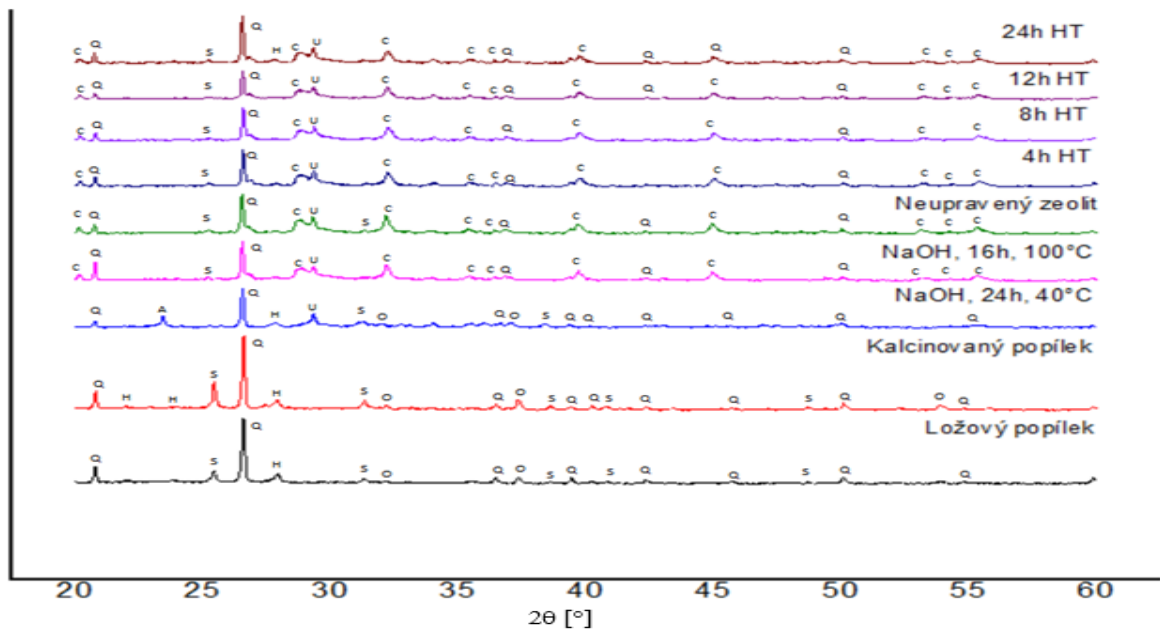
Dle analýzy XRD je výsledným produktem směs oxidu křemičitého a hydroxidu železnato-vápenato-hlinito-křemičitanového, které vznikly ze vstupní směsi aluminosilikátů a sloučenin vápníku (viz **obrázek č. 42**).

Ložový popílek obsahoval již na vstupu poměrně velké částice jež se v průběhu procesu zmenšovaly a pokrývaly tetraedry a polyedry (viz **obrázek č. 43**).



Obrázek 43: Snímky SEM vstupního ložového popílku a konečného produktu syntézy

Během procesu hydrotermálního ošetření při 130 °C a tlaku dochází nejen ke změnám v množství přisedlých útvarů, ale probíhají zde také přeměny struktury obsažených sférických agregátů.



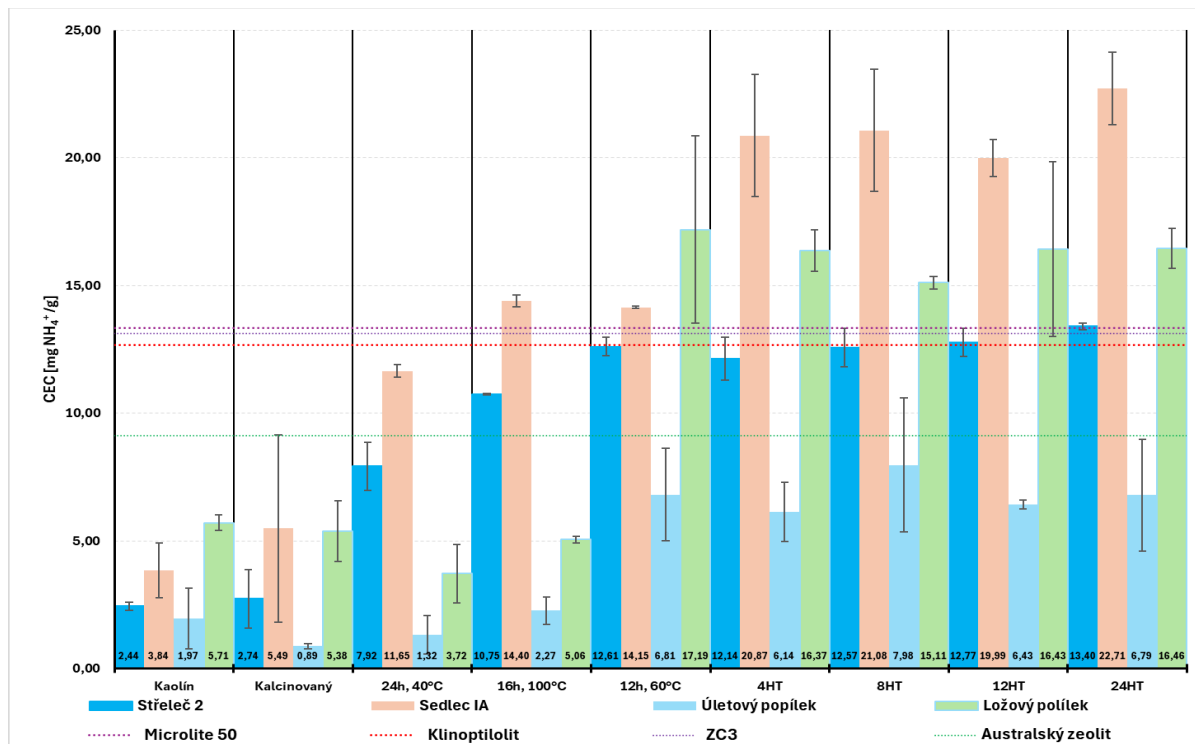
- Q – oxid křemičitý SiO_2
- S – síran vápenatý CaSO_4
- O – oxid vápenatý CaO
- A – hydroxid hlinito-křemičitý $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- C – vápenato-hlinito-železnato-křemičitanový hydroxid $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_5(\text{Al Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
- U – uhličitan vápenatý CaCO_3
- H – křemičitan sodno-vápenato-hlinitý $\text{AlCaNaO}_4\text{Si}$

Obrázek 44: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z ložového popílku

Výsledky XRD analýzy zeolitu z ložového popílku vykazují obdobný charakter jako u popílku úletového, zde však dochází i k začlenění sodíku do struktury výsledného zeolitu, a proto výsledný produkt obsahuje nejen hydroxid železnato-vápenato-hlinito-křemičitanový, ale také hlinitokřemičitan sodno-vápenatý (viz **obrázek č. 44**).

Další charakteristikou procesu výroby syntetických zeolitů byl popis, schopnosti kationtové výměny amonných iontů, meziproductů v jednotlivých fázích výrobního procesu. Za účelem srovnání byly stejnou metodou otestovány také komerčně dostupné zeolity.

Jak bylo možno vidět dle struktury i XRD jednotlivých zeolitů, dochází k významnému vzrůst sorpčních vlastností, u jednotlivých zeolitů, po jejich vystavení tlaku a teplotě 100 °C za přítomnosti vysoké koncentrace sodíku či vápníku. Pokud jsou z těchto zeolitů vypláchnuty zbytky hydroxidu a je řádně vysušen, pak je sorpční kapacita např. ložového popílku několikanásobně vyšší. Při procesu dalšího hydrotermálního ošetření nelze vzhledem k odchylkám posoudit významnější vliv této úpravy na sorpční kapacitu zeolitů, ovšem významnější nárůst této hodnoty vykazuje zeolit vyrobený z kaolínu Sedlec IA. Hodnoty kationtové výměnné kapacity úletového popílku nedosahují kapacity ani jednoho z komerčně dostupných zeolitů, připravený zeolit z kaolínu Střeleč 2 dosahuje srovnatelných hodnot. Nejvyšších hodnot CEC dosahuje zeolit z kaolínu Sedlec IA, a dále zeolit připravený z ložového popílku. Číselné hodnoty kationtové výměnné kapacity jsou mírně podhodnoceny, vzhledem k tomu, že v době analýzy došlo k vyčerpání patron výrobníku demineralizované vody, kdy byla při stanovení využita voda s konduktivitou 5,23 mS/cm. Pro účely srovnání hodnoty CEC zeolitů mezi sebou byly tyto hodnoty dostačující, ale lze předpokládat snížení jejich sorpční kapacity důsledkem sorpce iontů obsažených v použité vodě. Ve shodě s touto úvahou je již dřívější testování kationtové výměnné kapacity zeolitu Microlite 50, který dosahoval hodnot až 20 mg NH₄⁺/g zeolitu (viz **obrázek č. 45**).



Obrázek 45: Hodnoty kationtové výměnné kapacity zeolitů v průběhu procesu výroby

K dalším experimentům byly mimo komerčně dostupných zeolitů využity syntetické neupravené zeolity. Primární experiment zahrnoval charakterizaci kationtové výměnné kapacity kadmia a niklu společně obsažené v TCLP výluhu Ni-Cd odpadu. Využito bylo 10 g zeolitu na 100 ml TCLP výluhu, počáteční hodnota pH byla 6,8 (viz **tabulka č. 27**).

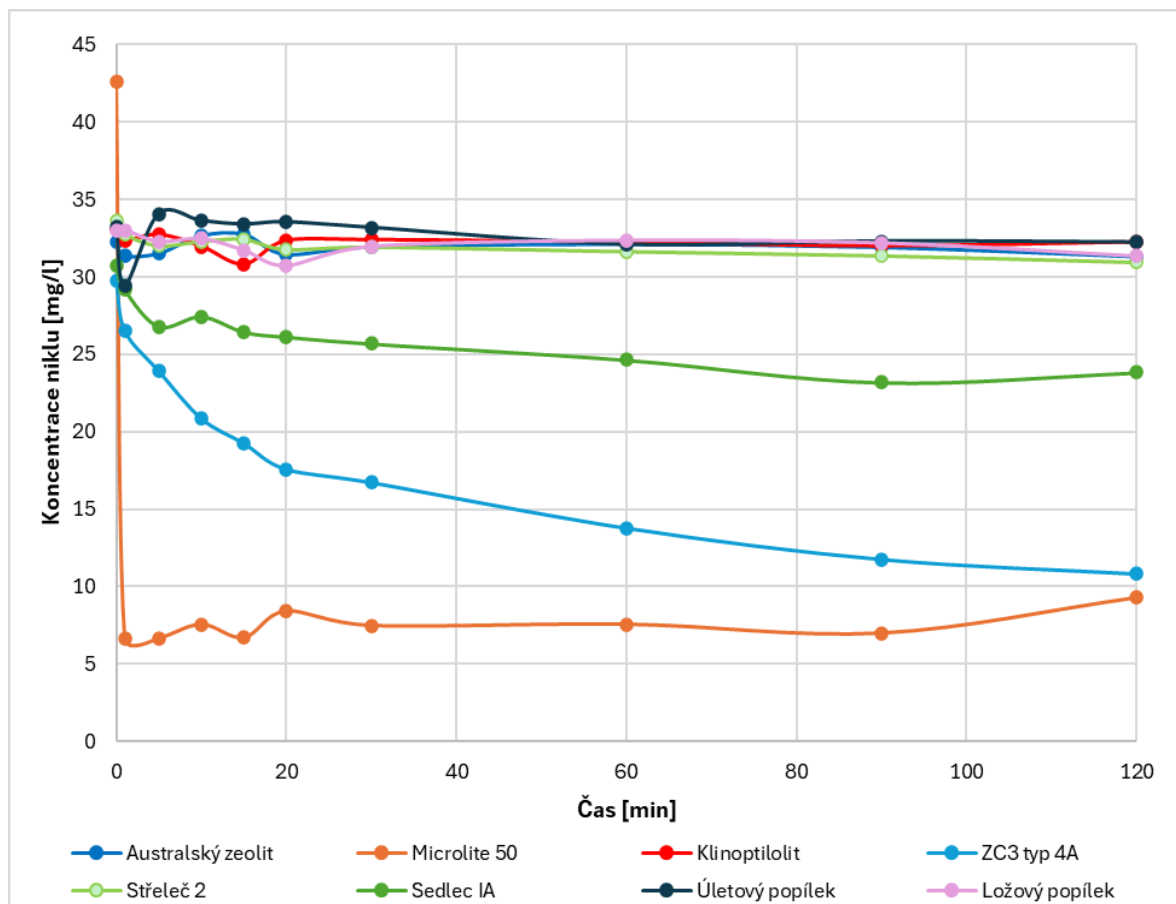
Tabulka 30: Hodnoty kationtové výměnné kapacity niklu a kadmia jednotlivých zeolitů

Zeolit	pH [-]	CEC [mg Ni ²⁺ /g]	CEC [mg Cd ²⁺ /g]
Microlite 50	6,23	0,13	3,82
Klinoptilolit	6,33	$4 \cdot 10^{-4}$	2,92
Australský zeolit	6,60	0,02	2,49
ZC3 typ 4A	9,60	0,21	17,6
Střeleč 2	7,63	0,52	34,0
Sedlec IA	7,51	0,29	17,5
Úletový popílek	7,01	0,18	14,2
Ložový popílek	6,99	0,15	14,4

Jsou-li v roztoku obsaženy oba zmíněné kovy, pak dochází především k sorpci kadmia na úkor niklu, některé zeolity jsou ovšem schopny sorpce významného množství obou. Z komerčně dostupných zeolitů dosahoval nejlepších výsledků zeolit ZC3, ze synteticky vyrobených to byly zeolity připravené z kaolínů. Celkově nejnižší schopnost sorpce vykazuje australský zeolit, o něco málo lepší je při sorpci kadmia klinoptilolit, ten ovšem nevykazuje v tomto typu roztoku téměř žádnou schopnost sorpce niklu. Ze synteticky vyrobených zeolitů vykazuje nejlepší sorpční kapacitu zmíněných kovů zeolit připravený z kaolínu Střeleč 2, hned za ním je zeolit z kaolínu Sedlec IA. Sorpční kapacita niklu a kadmia zeolitů vyrobených z popílků byla téměř totožná.

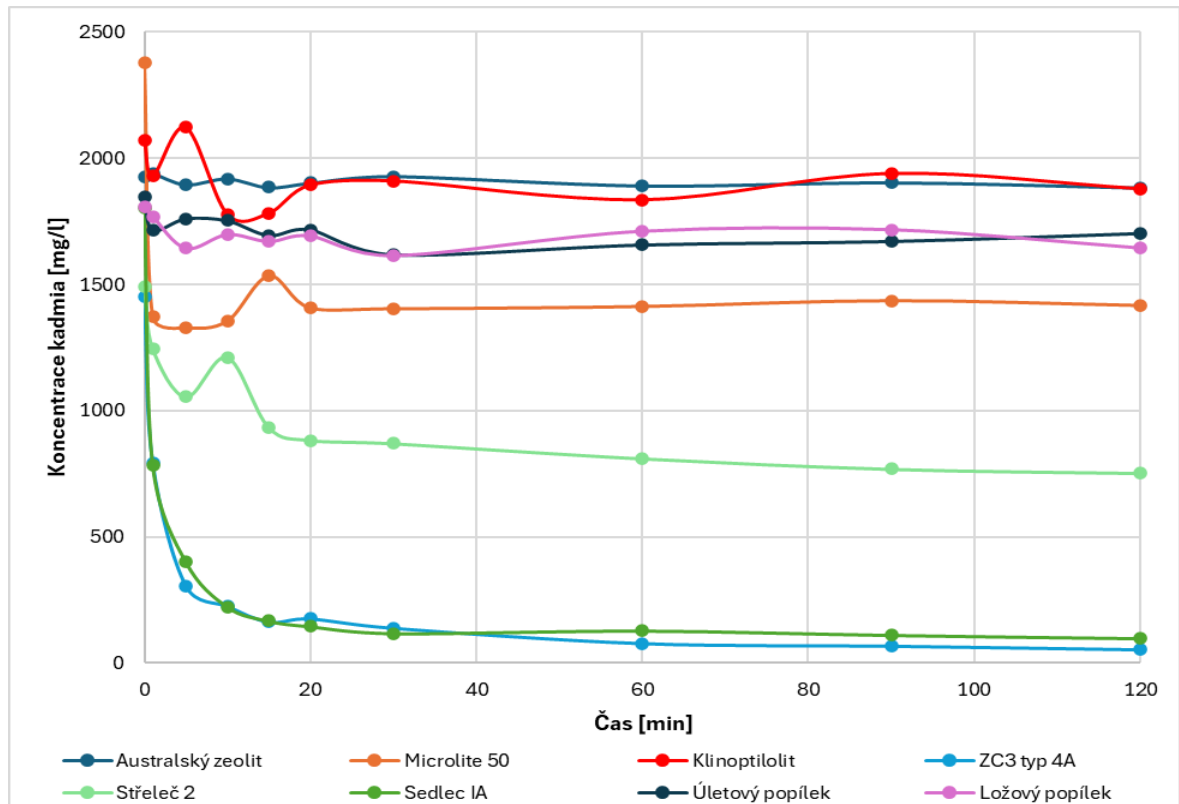
Dalšími experimenty byla charakterizována schopnost sorpce niklu a kadmia při poměru 1 g zeolitu na 100 ml TCLP výluhu. Aby bylo zajištěno snížení množství zeolitu potřebného pro účinnou sorpci zmíněných kovů.

Nejvyšší účinnosti na sorpci niklu v přítomnosti kadmia vykazuje při využitím poměru komerčně dostupný zeolit Microlite 50, o něco méně účinný byl zeolit ZC3 a syntetický zeolit vyrobený z kaolínu Sedlec IA. Sorpční kapacita zbylých zeolitů byla pravděpodobně vyčerpána kadmíem, a proto nevykazovaly žádnou sorpci niklu (viz **obrázek č. 46**).



Obrázek 46: Sorpční křivky niklu

Nízkou schopnost sorpce vykazují komerčně dostupné zeolity australský a klinoptilolit i při sorpci kadmia. Popílky vykazují téměř shodné sorpční vlastnosti kadmia, účinnější je pro tuto sorpci microlite 50 a dále syntetický zeolit z kaolínu Střeleč 2. Jako nejvhodnější pro sorpci kadmia z tohoto roztoku byly hodnoceny komerční zeolit ZC3 a syntetický zeolit vyrobený z kaolínu Sedlec IA, vzhledem k jejich shodnému průběhu sorpční křivky v čase (viz obrázek č. 47).

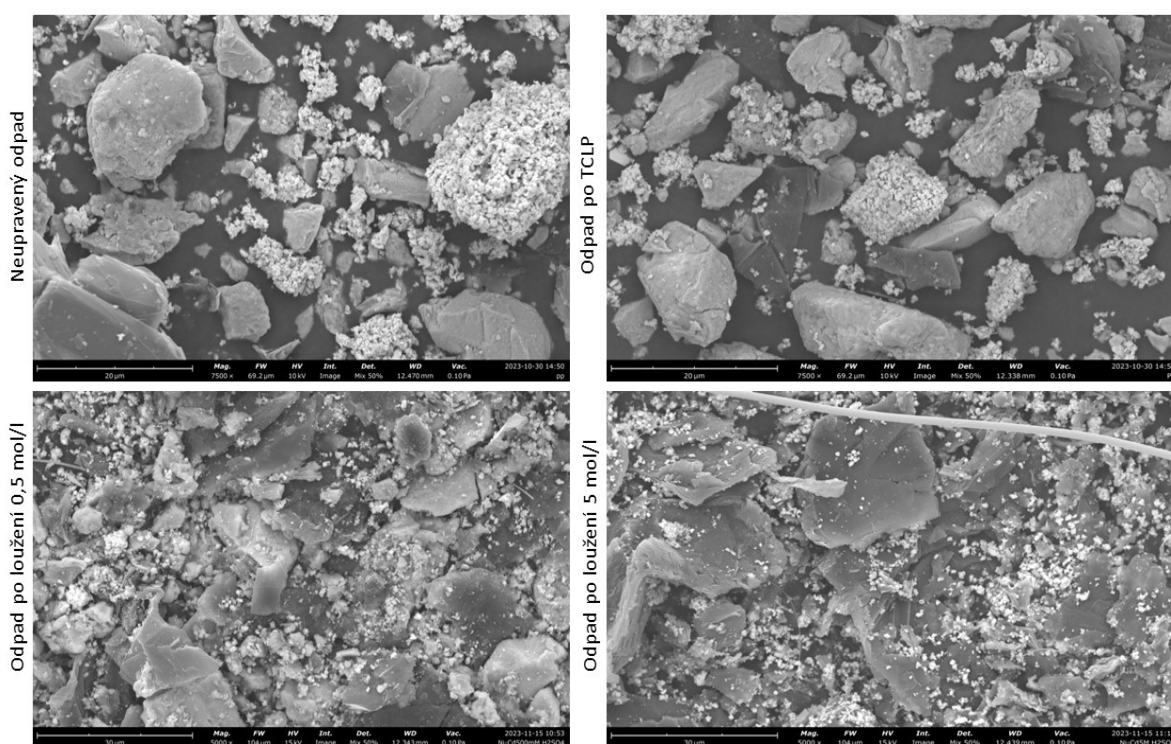


Obrázek 47: Sorpční křivky kadmia

6.3 Testování navrženého postupu recyklace

Dle parametrů optimalizovaných v předcházejících kapitolách byl sestaven postup recyklace odpadu z výroby Ni-Cd akumulátorů. Zvolený postup zahrnuje metodu opakované extrakce odpadu, prvně roztokem kyseliny octové, dále roztoky 0,5 a 5M kyseliny sírové.

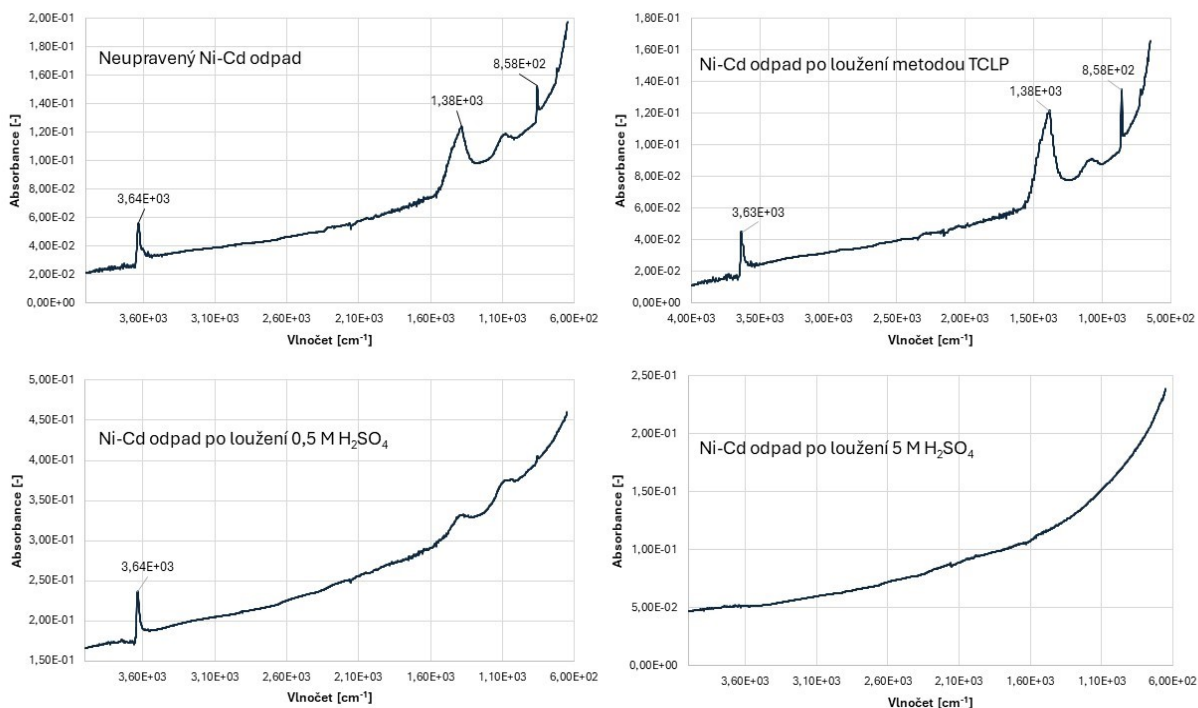
Během procesu loužení dochází ve zbytku odpadu ke snižování podílu obsaženého kadmia, naproti tomu stoupá podíl větších částic skládajících se z uhlíku (viz **obrázek č. 48**). Loužením odpadu metodou TCLP dochází k hmotnostní ztrátě o 15 % a v dalších fázích při loužení kyselinou sírovou dosahuje ztráta hmotnosti až 90 %. Celkovým procesem opakované extrakce byla tedy hmotnost odpadu snížena o 98 %.



Obrázek 48: Snímky SEM odpadu po jednotlivých fázích loužení

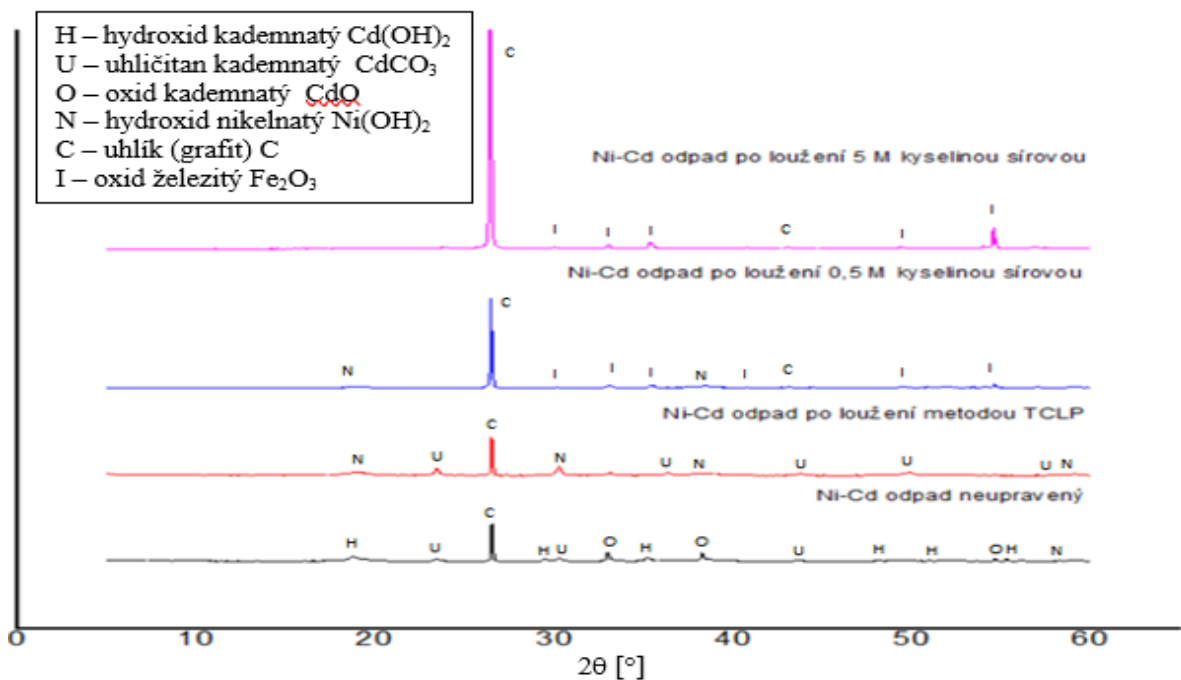
Dále byl odpad po jednotlivých fázích loužení podroben analýze infračervenou spektrometrií (viz **obrázek č. 49**), kdy bylo možno u neupraveného odpadu zachytit charakteristický pík při 858 cm^{-1} , kde se jedná pravděpodobně o vazbu O-C-O. Další pík se nacházel při 1380 cm^{-1} , zde se jedná pravděpodobně o vazbu C-O a poslední pík se nacházel při 3640 cm^{-1} , ten by měl odpovídat vazbě O-H. Spektrum odpadu po loužení metodou TCLP vykazuje stejné píky jako odpad neupravený (obsah TOC 5,6 %), po loužení 0,5M kyselinou sírovou obsahuje spektrum pouze pík vazby O-H (obsah TOC 13 %). Po loužení

5M kyselinou sírovou neobsahuje spektrum žádný pík, to je charakteristické pro grafitový uhlík (obsah TOC 51,3 %).



Obrázek 49: FTIR spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení

Metodou rentgenové difrakce byl v původním odpadu zjištěn obsah směsi hydroxidu kademnatého, uhličitanu kademnatého, oxidu kademnatého, hydroxidu nikelnatého a grafitu. Po loužení kyselinou octovou vykazovala směs úbytek oxidu a hydroxidu kademnatého, naopak zvýšení podílu hydroxidu nikelnatého. Po procesu loužení 0,5M kyselinou sírovou vykazoval tuhý zbytek odpadu nepatrné množství hydroxidu nikelnatého, ovšem hojně zde byl zastoupen oxid železitý a grafit. Směs grafitického uhlíku spolu s oxidem železnatým tvořila tuhý zbytek odpadu po loužení 5M kyselinou sírovou. (viz obrázek č. 50).



Obrázek 50: XRD spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení

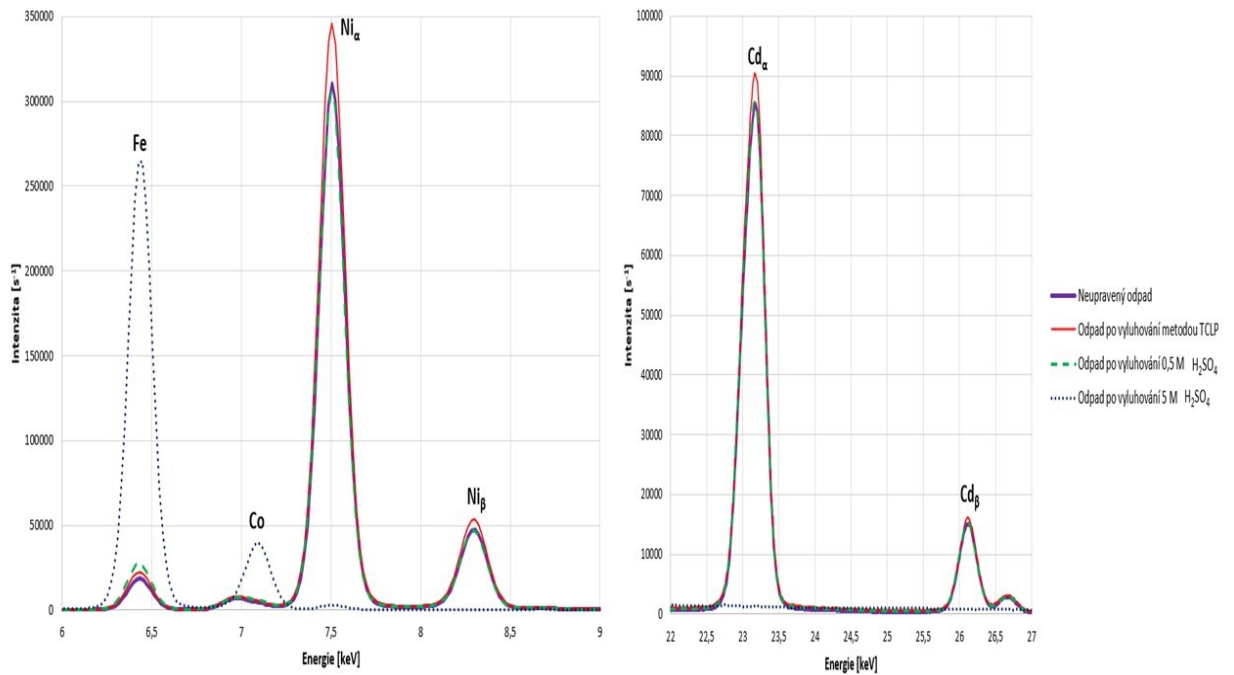
Ve shodě s měřením rentgenové difrakce jsou i výsledky analýzy XRF (viz **tabulka č. 28**), dle které se po loužení kyselinou octovou snížil podíl kadmia v pevné fázi, tedy zvýšilo se zde procentuální zastoupení niklu. Pokud byl odpad loužen 0,5M kyselinou sírovou, docházelo k úbytku podílu niklu a ke zvýšení procentuálního zastoupení kadmia. Po loužení 5M kyselinou sírovou odpad obsahoval již pouze stopový podíl niklu a kobaltu, majoritně zde bylo zastoupeno železo.

Tabulka 31: Složení odpadu po jednotlivých fázích loužení

Vzorek	Cd [%]	Ni [%]	Fe [%]	Co [%]
Neupravený odpad	17	76	5	2
Zbytek po TCLP	12	85	0,5	2,5
Zbytek po 0,5 M H₂SO₄	16	75	5	2
Zbytek po 5 M H₂SO₄	0	3	96	0,8

Z výsledků plyne, že je možno pouhou metodou opakované extrakce docílit selekce složek odpadu a získat tedy tuhý zbytkový podíl složený výhradně z železa (viz **obrázek č. 51**).

Tento zbytek je možno dále využít v metalurgii pro výrobu slitin, a nebo může fungovat jako zdroj železa pro bakterie schopné bioloužení.

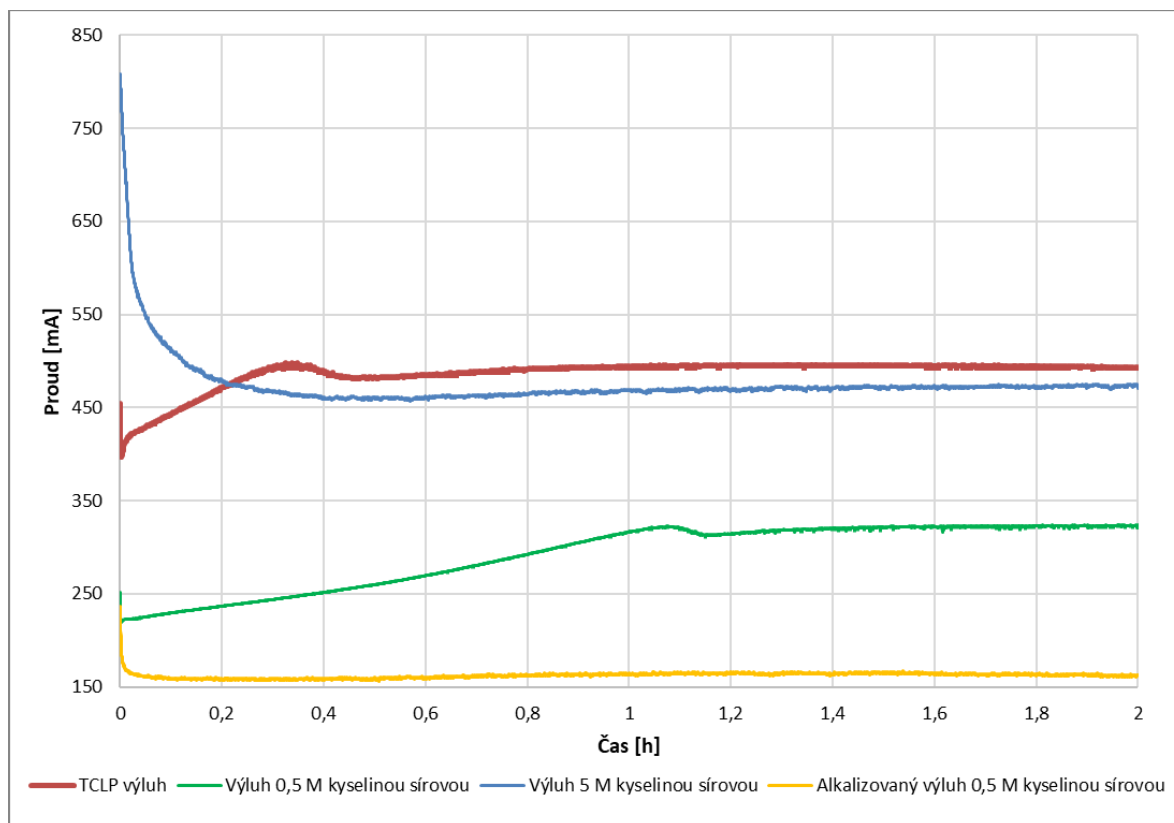


Obrázek 51: XRF spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení

Elektrolýza jednotlivých výluhů

Výluhy připravené metodou opakované extrakce odpadu byly podrobeny elektrolýze. Zvolen byl objem 100 ml, napětí 4 V, laboratorní teplota a po dobu dvou hodin byl každý roztok elektrolyzován s dvěma velkými platinovými elektrodami.

Připravený výluh TCLP byl okyselen na pH 1,3 a výluh 5M kyselinou sírovou byl alkalizován na pH 1,5. Výluh 0,5M kyselinou sírovou byl elektrolyzován nejprve neupravený pro vyloučení kadmia, poté byl alkalizován na pH 3 (vznik Fe(OH)₃) a po jeho filtraci byla jeho hodnota pH zvýšena až na 9 vodným roztokem amoniaku. Alkalizovaný roztok byl elektrolyzován za stejných podmínek a došlo na elektrodě k vyloučení niklu.



Obrázek 52: Záznamy elektrolýz jednotlivých výluhů

Průběh elektrolýzy výluhu TCLP a 0,5M kyselinou sírovou (viz **obrázek č. 52**) je charakteristický růstem protékajícího proudu, v této fázi dochází k depozici kovu na elektrodě, v okamžiku stabilizace této hodnoty bylo veškeré kadmium vyloučeno a dochází zde k rozkladu kyselého média. Pokud byl elektrolýze podroben výluh odpadu v 5M kyselině sírové, bylo možné pozorovat pokles počátečního protékajícího proudu, jež po stabilizaci postupně v čase stoupal. Pokud byl elektrolýze podroben alkalizovaný roztok, pak je hodnota proudu v porovnání s kyselými roztoky nízká a pravděpodobně by vyžadovala delší dobu elektrolýzy.

Elektrolýzou okyseleného výluhu TCLP (viz **tabulka č. 29**) došlo k úbytku koncentrace kadmia a poklesu hodnoty pH vlivem rozkladu obsažené kyseliny. Bylo získáno 205 mg produktu, jeho výtěžnost tedy činila 75 % a účinnost vyloučení kadmia z roztoku činila 99,3 %.

Tabulka 32: Složení TCLP výluhu před a po procesu elektrolýzy

	Výchozí výluh	Výluh po elektrolýze
c Cd [mg/100 ml]	273,4	1,86
c Ni [mg/100 ml]	30,0	30,8
c Fe [mg/100 ml]	ND	ND
pH [-]	1,30	1,28
Konduktivita [mS/cm]	28,5	37,0

Při elektrolýze neupraveného výluhu 0,5M kyselinou sírovou (viz **tabulka č. 30**) lze pozorovat pokles koncentrace kadmia a hodnoty pH. Během procesu došlo k vyloučení 363 mg produktu, výtěžnost tedy činila 96 % a účinnost vyloučení kadmia z roztoku činila 96,5 %. Pokud byl elektrolyzován alkalizovaný roztok, pak došlo za 2 hodiny k úbytku koncentrace niklu v roztoku a poklesu hodnoty pH. Výtěžek tohoto procesu vyloučený na elektrodě činil 116 mg produktu, výtěžnost činila 31 % a účinnost vyloučení niklu z roztoku činila 31 %. Pro vyšší výtěžnost niklu by bylo vhodné prodloužit dobu elektrolýzy.

Tabulka 33: Složení výluhu 0,5M kyselinou sírovou před a po elektrolýze

	Výchozí výluh	Po elektrolýze	Po alkalizaci na pH 9	Po elektrolýze
c Cd [mg/100 ml]	377,0	13,2	0,07	0,08
c Ni [mg/100 ml]	501,1	665,0	373,8	257,0
c Fe [mg/100 ml]	0,16	1,534	0,01	ND
pH [-]	1,82	1,43	9,00	8,41
Konduktivita [mS/cm]	15,13	25,7	16,04	20,5

Pokud byl pro elektrolýzu zvolen výluh odpadu 5M kyselinou sírovou (viz **tabulka č. 31**), pak byla upravena jeho hodnota pH na 1,5. Po procesu elektrolýzy došlo ke snížení koncentrace obsaženého kadmia a poklesu hodnoty pH. Na elektrodě došlo k vyloučení 21 mg produktu, výtěžnost tedy činí 98 % a účinnost vyloučení kadmia z roztoku činila 98 %.

Tabulka 34: Složení výluhu 5M kyselinou sírovou před a po elektrolýze

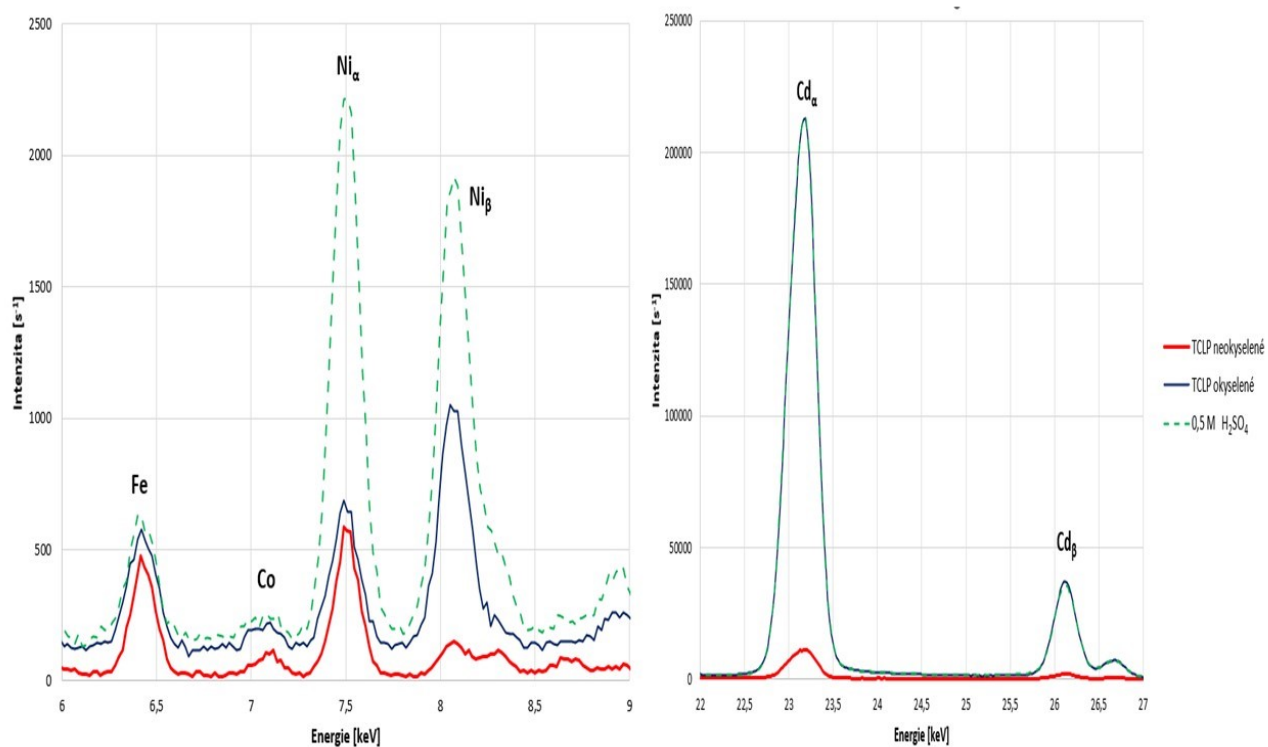
	Výchozí výluh	Po elektrolýze
c Cd [mg/100ml]	21,4	0,4
c Ni [mg/100ml]	71,3	71,8
c Fe [mg/100ml]	ND	ND
pH [-]	1,5	1,4
Konduktivita [mS/cm]	83,2	110,0

Analýza produktů jednotlivých elektrolýz

Byla provedena analýza jednotlivých produktů elektrolýz kyselých výluhů. Produkt elektrolýzy výluhu 5M kyselinou sírovou tvořil pouze tenkou vrstvu na povrchu elektrody, z toho důvodu bylo kadmium získané touto metodou rozpuštěno v roztoku 2M kyseliny dusičné. Každý produkt byl charakterizován metodou XRF (viz **tabulka č. 32, obrázek č. 53**), dle které se jedná o téměř čisté kadmium (pro srovnání je uvedeno složení produktu elektrolýzy neupraveného TCLP).

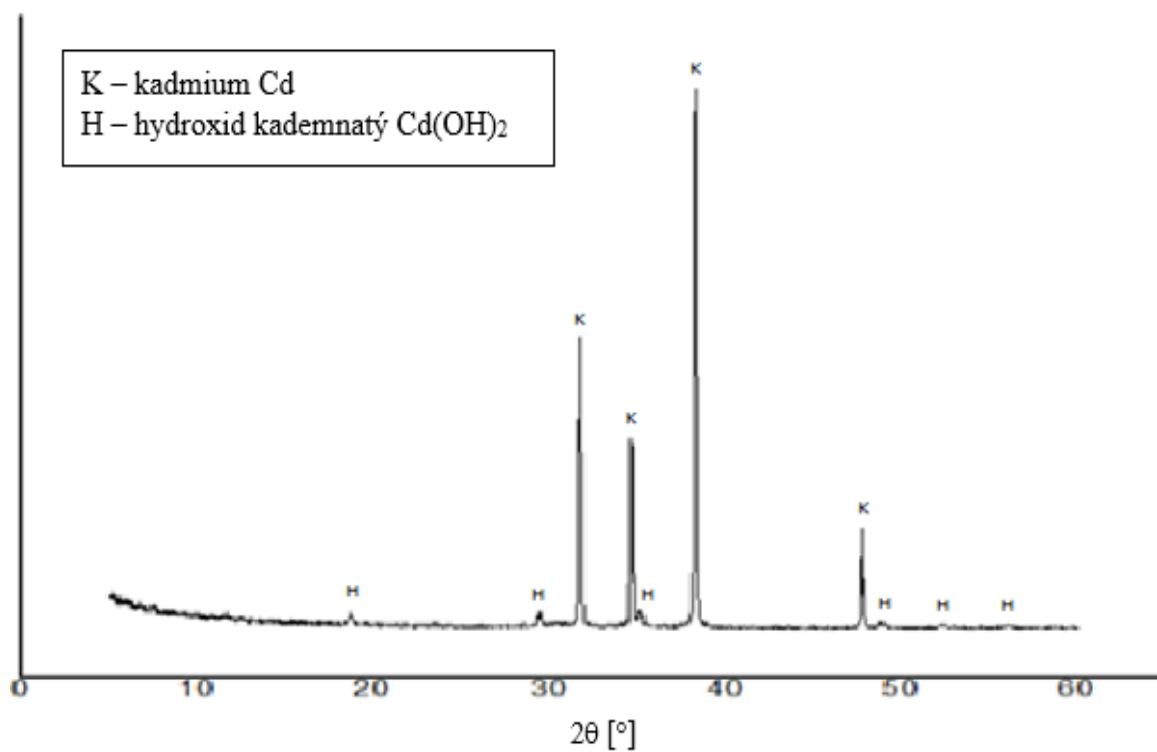
Tabulka 35: Složení produktů jednotlivých elektrolýz

Vzorek	Cd [%]	Ni [%]	Fe [%]	Co [%]
Neokyselené	85	5	8	1
TCLP				
Okyselené TCLP	99	0,3	0,5	0,1
0,5 M H₂SO₄	98	0,2	0,5	0,1



Obrázek 53: XRF spektrum produktů jednotlivých elektrolýz

Výsledného produktu elektrolýzy výluhu z TCLP nebylo pro provedení XRD analýzy dostatečné množství (viz **obrázek č. 54**), z toho důvodu byla provedena XRD analýza pouze pro produkt elektrolýzy výluhu 0,5M kyselinou sírovou. Zmíněný produkt obsahoval v majoritní míře kovové kadmium, stopově také podíl hydroxidu kademnatého.



Obrázek 54: XRD spektrum produktu elektrolýzy výluhu 0,5M kyselinou sírovou

Elektrolýzou alkalizovaného roztoku výluhu 0,5M kyselinou dusičnou byla také získána pouze tenká vrstva produktu, který byl rozpustný v roztoku 2M HCl. Takto připravený roztok obsahoval 420 mg/l niklu a 1,62 mg/l kadmia, jedná se tedy o produkt s poměrně vysokou čistotou.

ZÁVĚR

Cílem této práce byla optimalizace procesu recyklace odpadu vznikajícího při výrobě elektrod do nikelnato-kademnatých akumulátorů s důrazem na výtěžnost a čistotu získaných produktů.

Prvním krokem bylo provedení doplňkové charakteristiky použitého odpadu jednak analýzou obsahu uhlíku, kterého vzorek neupraveného odpadu obsahoval necelých 10 %, dle podrobnější analýzy XRD a FTIR se jednalo o grafitický uhlík, který je do elektrodového materiálu během procesu výroby cíleně přidáván jako vodivé činidlo [18]. Při rozkladu odpadu lučavkou královskou byl stanoven obsah kadmia i niklu kolem 400 mg/g, obsah železa byl stanoven na 70 mg/g a kobaltu necelých 20 mg/g. Prostřednictvím dalších stanovení byl v odpadu detekován obsah kolem 7 mg/l dusíku, jež je tvořen dusitanovým dusíkem. V neposlední řadě byl stanoven obsah polyvinylalkoholu z důvodu jeho využívání v procesu výroby Ni-Cd akumulátorů, jehož koncentrace se ve vodném výluhu pohybovala kolem 5,5 mg/l.

Velký důraz byl kladen na metody extrakce kovů z pevného odpadu, kdy bylo využito metod biologického a chemického loužení. Pro proces bioloužení tohoto typu odpadu se jeví jako nejefektivnější koncentrace odpadu 10 g/l, při které bylo získáno po třech dnech loužení v otevřeném systému 750 mg/g niklu a 400 mg/g kadmia (v uzavřeném respirometru 770 mg/g niklu a 260 mg/g kadmia). Pro porovnání bylo metodami chemické extrakce 5M kyselinou sírovou za 15 minut získáno 500 mg/g niklu a 285 mg/g kadmia. Metody extrakce kovů bioloužením vyžadují delší časový rámec, ale zato se jeví jako velmi efektivní. Pokud by bylo možné pro kultivaci mikroorganismů schopných bioloužení využít odpadní zdroj železa (odpadní zelená skalice – Precheza a.s. Přerov), pak jsou náklady na provedení této metody minimální.

Byla provedena optimalizace elektrolytického získávání kovů z připravených výluhů. Jako vhodný elektrodový materiál byla vybrána platina s velkou plochou, na které docházelo v roztocích k depozici kadmia. Účinnost jeho zisku činila přibližně 98 % a takto získaný produkt je charakteristický vysokou čistotou (až 99 %).

Dále byla provedena optimalizace procesu srážení hydroxidem sodným a sulfanem, kdy bylo možno pozorovat vliv pH na účinnost procesu. Sulfan selektivně srážel kadmium ve formě lehce rozlišitelného sulfidu kademnatého, účinnost srážení byla při pH kolem 1,5 velmi nízká, s růstem hodnoty pH k neutrální oblasti docházelo také ke zvýšení účinnosti srážení

kadmia. Pokud byl využit jako srážedlo hydroxid sodný, bylo možno pozorovat obdobný průběh jako při použití sulfanu, při hodnotách pH vyšších než 3,5 byla účinnost tohoto srážení poměrně vysoká. Při hodnotách pH kolem 1,5 nebylo stechiometrické srážení účinné, jelikož byl přidán hydroxid využit k neutralizaci kyseliny a z toho důvodu je nutné charakterizovat její obsah. Nevýhodou použití hydroxidu je neselektivní sorpce niklu na vločky vznikajícího hydroxidu kademnatého.

Mimo metody srážení lze využít zeolitů k získání kovů z roztoku, proto byla provedena optimalizace sorpčního procesu niklu a kadmia komerčně dostupnými a synteticky vyrobenými zeolity. Při poměru 10 g zeolitu na 100 ml výluhu dosahovaly komerčně dostupné zeolity velké sorpce kadmia na úkor niklu (2,5 – 18 mg/g) i synteticky vyrobené zeolity dosahovaly vyšší schopnosti sorpce kadmia (14 – 34 mg/g). Pokud bylo využito poměru 1 g zeolitu na 100 ml výluhu, pak docházelo k účinné sorpci niklu i kadmia. Z komerčně dostupných nikl nejlépe sorbuje Microlite 50 a ZC3, ze synteticky vyrobených jevil nejvyšší účinnost zeolit z kaolínu Střelec 2. Obdobně tomu bylo i při účinnosti sorpce kadmia, kde účinně sorboval mimo již zmíněné synteticky vyrobený zeolit z kaolínu Sedlec IA, který dosahoval stejných hodnot jako komerční ZC3.

Nakonec byl z výše zmíněných optimalizovaných metod sestaven postup recyklace odpadu z výroby elektrod do Ni-Cd akumulátorů, který zahrnoval účinnou metodu opakované extrakce kyselinou octovou a sírovou. Opakovanou extrakcí dochází ke snížení jeho hmotnosti až o 98 % a konečný produkt tohoto procesu je směs oxidu železitého a grafitu, který lze dále využít jako přídatný zdroj železa pro bakterie využívané pro bioloužení. Procesem dvouhodinové elektrolýzy získaných výluhů bylo na platinové elektrodě vyloučeno kovové kadmium, z okyseleného TCLP 75 % (čistota 99 %), z výluhu 0,5M kyseliny sírové 96 % (čistota 98 %) a z výluhu 5M kyselinou sírovou 98 % (čistota 98 %). Z alkalizovaného roztoku výluhu 0,5M kyselinou sírovou bylo získáno 31 % niklu s vysokou čistotou, pro zvýšení účinnosti procesu by bylo nutno prodloužit dobu elektrolýzy. Zbytkové či minoritní koncentrace kovů lze z roztoků dále získávat selektivním srážením sulfidu kademnatého, případně po jeho elektrolytickém odstranění, srážením hydroxidu nikelnatého. Další vhodnou variantou je sorpce kovů synteticky vyrobeným zeolitem z odpadního kaolínu, který může při vhodné dávce vykazovat určitou selektivitu. Navržený postup je možno využít pro recyklaci nejen odpadu z výroby baterií, ale i samotných odpadních Ni-Cd akumulátorů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Odpadová data ČR za rok 2022 hlásí pokles celkové produkce i komunálních odpadů, včetně skládkování. Na hlavu jsme vyprodukovali 553 kg komunálního odpadu.* Online. Ministerstvo životního prostředí. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/news_20240307_Odpadova-data-za-rok-2022. [cit. 2024-05-05].
- [2] BABAR, Zaeem Bin; HAIDER, Rizwan a SATTAR, Hamed. Conventional and Emerging Practices in Hazardous Waste Management. Online. In: SHAREEFDEEN, Zarook (ed.). *Hazardous Waste Management*. Cham: Springer International Publishing, 2022, s. 57-93. ISBN 978-3-030-95261-7. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-3-030-95262-4_3. [cit. 2024-04-08].
- [3] CENIA. *Odpady a svět*. Online. Globální pohled. Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=odpady_a_svet_globalni_pohled&site=odpady. [cit. 2024-03-09].
- [4] *Zákon č. 541/2020 Sb.: Zákon o odpadech.* online. Praha, 2020. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541/zneni-20210101>.
- [5] SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 98/2008: o odpadech a o zrušení některých směrnic, 2008. In: . Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=celex:32008L0098>.
- [6] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Cirkulární Česko. *Ministerstvo životního prostředí*. online. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/cirkularni_cesko.
- [7] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Ministerstvo životního prostředí zahajuje veřejnou konzultaci k přípravě Plánu odpadového hospodářství ČR pro období 2025–2035. *Ministerstvo životního prostředí*. online. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/news_20230713_MZP_zahajuje-verejnou-konzultaci-k-priprave_POH.
- [8] EVROPSKÁ KOMISE - GENERÁLNÍ ŘEDITELSTVÍ SVS, Srpen 2005. Integrovaná prevence a omezování znečištění: Shrnutí referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro průmysl zpracování odpadů. In: *Společné výzkumné středisko - institut pro budoucí technologické studie*.
- [9] PINASSEAU, Antoine; ZERGER, Benoit; ROTH, Joze; CANOVA, Michele a ROUDIER, Serge, 2018. *Nejlepší dostupné techniky (BAT) Referenční dokument pro*

zpracování odpadů. Online. Lucembursko: Úřad pro publikace EU. ISBN 978-92-79-94038-5. ISSN 1831-9424. Dostupné z: <https://doi.org/10.2760/407967>.

[10] *Statistika odpadů*. Online. Vysvětlení statistik. Dostupné z: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics#Total_waste_generation. [cit. 2024-04-09].

[11] EVROPSKÝ VÝBOR PRO NORMALIZACI, 2006. ČSN EN 14899, *Charakterizace odpadů - Vzorkování odpadů - Zásady přípravy programu vzorkování a jeho použití*. Praha: Český normalizační institut.

[12] KURAŠ, Mečislav. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Třetí, upravené vydání. Praha: Český ekologický ústav, 1994. ISBN 80-850-8732-4.

[13] CUSANO, Gianluca; RODRIGO GONZALO, Miguel; FARRELL, Frank; REMUS, Rainer; ROUDIER, Serge et al., 2017. *Nejlepší dostupné techniky (BAT) Referenční dokument pro odvětví neželezných kovů*. Online. Lucembursko: Úřad pro publikace EU. ISBN 978-92-79-69655-8. ISSN 1831-9424. Dostupné z: <https://doi.org/10.2760/8224>.

[14] JADHAV, Umesh U. a Hong HOCHENG. Removal of nickel and cadmium from battery waste by a chemical method using ferric sulphate. *Environmental Technology*. online. 2013, 2013-12-09, **35**(10), 1263-1268. ISSN 0959-3330. Dostupné z: doi:10.1080/09593330.2013.865791

[15] NOGUEIRA, C. A. a F. MARGARIDO. Nickel–cadmium batteries: effect of electrode phase composition on acid leaching process. *Environmental Technology*. online. 2012, 2012-01-12, **33**(3), 359-366. ISSN 0959-3330. Dostupné z: doi:10.1080/09593330.2011.572926

[16] NOGUEIRA, C.A a F MARGARIDO. Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media. *Hydrometallurgy*. online. 2004, **72**(1-2), 111-118 [cit. 2024-01-01]. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-386X(03)00123-3

[17] VALDÉS, Jorge, Inti PEDROSO, Raquel QUATRINI, Robert J DODSON, Herve TETTELIN, Robert BLAKE, Jonathan A EISEN a David S HOLMES. Acidithiobacillus ferrooxidans metabolism: from genome sequence to industrial applications. *BMC Genomics*. online. 2008, **9**(1) [cit.2023-11-19]. ISSN 1471-2164. Dostupné z: doi:10.1186/1471-2164-9-597

- [18] VELGOSOVÁ, Oksana; KADUKOVÁ, Jana; MARCINČÁKOVÁ, Renáta; PALFY, Pavol a TRPČEVSKÁ, Jarmila, 2013. Influence of H₂SO₄ and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni–Cd batteries. Online. *Waste Management*. Roč. 33, č. 2, s. 456-461. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.10.007>. [cit. 2024-05-04].
- [19] VELGOSOVÁ, O.; KADUKOVÁ, J.; MARCINČÁKOVÁ, R.; MRÁŽIKOVÁ, A. a FRÖHLICH, L., 2014. The Role of Main Leaching Agents Responsible for Ni Bioleaching from spent Ni-Cd Batteries. Online. *Separation Science and Technology*. 2014-01-17, roč. 49, č. 3, s. 438-444. ISSN 0149-6395. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/01496395.2013.836228>. [cit. 2024-05-04].
- [20] YU, Zi-Jing, Huan LI, Jing-Hua YAO, Jian-Jun WU, Yi-xin ZHANG a Lei XIAO. Effects of Different Energy Substrates and Nickel and Cadmium Ions on the Growth of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and Its Application for Disposal of Ni-Cd Batteries. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. online. 2020, **191**(1), 387-396 [cit. 2023-10-17]. ISSN 0273-2289. Dostupné z: doi:10.1007/s12010-020-03251-8
- [21] MAYÉN-MONDRAGÓN, R., J. G. IBANEZ, R. C. VASQUEZ, A. BAEZA a M. T. OROPEZA. Electrochemical Recovery of Cadmium from Simulated Waste Nickel–Cadmium Battery Solutions. *Water, Air, and Soil Pollution*. online. 2008, **194**(1-4), 45-55. ISSN 0049-6979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-008-9697-9
- [22] BARTOLOZZI, Mauro, Gaetano BRACCINI, Stefania BONVINI a Pier Filippo MARCONI. Hydrometallurgical recovery process for nickel-cadmium spent batteries. *Journal of Power Sources*. online. 1995, **55**(2), 247-250 [cit. 2024-01-01]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/0378-7753(95)02180-O
- [23] RUDNIK, Ewa a Marek NIKIEL. Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni–Cd batteries. *Hydrometallurgy*. online. 2007, **89**(1-2), 61-71 [cit. 2024-01-01]. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2007.05.006
- [24] MAUCHAUFFÉE, Stéphanie, Eric MEUX a Michel SCHNEIDER. Selective precipitation of cadmium from nickel cadmium sulphate solutions using sodium decanoate. *Separation and Purification Technology*. online. 2008, 2008-09-01, **62**(2), 394-400. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2008.02.010
- [25] MCCUSKER, Lynne B. a BAERLOCHER, Christian. Chapter 3 Zeolite structures. Online. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Studies in Surface Science and

Catalysis. Elsevier, 2001, s. 37-67. ISBN 9780444824219. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)80244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)80244-5). [cit. 2024-04-10].

[26] Kattauer, Jan. Příprava a charakterizace zeolitů z odpadních kaolínů. Zlín, 2015. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

[27] Pospíšilová, Marie. Příprava a charakterizace zeolitů z vybraných druhů popílků. Zlín, 2016. diplomová práce (Ing.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

[28] VELARDE, Lisbania; NABAVI, Mohammad Sadegh; ESCALERA, Edwin; ANTTI, Marta-Lena a AKHTAR, Farid. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. Online. *Chemosphere*. 2023, roč. 328. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>. [cit. 2024-03-08].

[29] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Informační systém odpadového hospodářství – VISOH2. *Seznam výrobců baterií a akumulátorů*. online. Dostupné z: <https://visoh2.mzp.cz/Baterie/PovinneOsoby>.

[30] ASSEFI, Mohammad; MAROUFI, Samane; YAMAUCHI, Yusuke a SAHAJWALLA, Veena. Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview. Online. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2020, roč. 24, s. 26-31. ISSN 24522236. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.01.005>. [cit. 2024-03-10].

[31] MONEY, K. L.; HANEWALD, R. H. a BLEAKNEY, R.R. Processing Steel Wastes Pyrometallurgically at Inmetco. Online. In: STEWART, Donald L.; DALEY, James C. a STEPHENS, Robert L. (ed.). *Recycling of Metals and Engineered Materials*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2013, s. 397-408. ISBN 9781118788073. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9781118788073.ch34>. [cit. 2024-04-10].

[32] SCHMIDT, Pavel, 2022. *Technologická linka pro zpracování akumulátorů*. Online. ČESKÁ INFORMAČNÍ AGENTURA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Informační systém EIA - Záměry na území ČR. 22.12.2022. Dostupné z: https://portal.cenia.cz/eiasea/detail/EIA_ULK1217?lang=cs.

[33] Jeřábek, Pavel. Stabilizace/solidifikace odpadu z výroby baterií. Zlín, 2022. bakalářská práce (Bc.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

[34] EVROPSKÝ VÝBOR PRO NORMALIZACI, 2015. ČSN EN 16424, *Charakterizace odpadů - Screeningové metody pro elementární analýzy přenosnými XRF přístroji*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

- [35] VACKOVÁ, et. al., Stanovení polyvinylalkoholu v různých typech vod. In: Hydroanalytika 2011: 13.-14. 9. 2011. Hradec Králové: CSlab spol.,s.r.o., 2005, s. 115-124. ISBN 978-80-904986-0-0.
- [36] BETTINELLI, M; BEONE, G.M; SPEZIA, S a BAFFI, C, 2000. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. Online. *Analytica Chimica Acta*. Roč. 424, č. 2, s. 289-296. ISSN 00032670. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01123-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01123-5).
- [37] EVROPSKÝ VÝBOR PRO NORMALIZACI, 2022. ČSN EN ISO 54321, *Půdy, upravený bioodpad, kaly a odpady - Rozklad frakcí prvků rozpustný v lučavce královské*. Praha: Česká agentura pro standardizaci.
- [38] HORÁKOVÁ, Marta. *Analytika vody*. Vyd. 2., opr. a rozš. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2003. ISBN 80-7080-520-x.
- [39] HORÁKOVÁ, Marta; LISCHKE, Peter a GRÜNWARD, Alexander. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod: celostátní vysokoškolská příručka pro stud. VŠCHT stud. oboru technologie vody*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [40] *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. US: EPA, 1992.
- [41] VINTER, S.; MONTANES, M.T.; BEDNARIK, V. a HRIVNOVA, P., 2016. Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders. Online. *Journal of Hazardous Materials*. Roč. 320, s. 105-113. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.023>. [cit. 2024-02-28].
- [42] EVROPSKÝ VÝBOR PRO NORMALIZACI, 2003. ČSN EN 12457-4, *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. Praha: Český normalizační institut.
- [43] JEGAN ROY, Joseph; SRINIVASAN, Madhavi a CAO, Bin. Bioleaching as an Eco-Friendly Approach for Metal Recovery from Spent NMC-Based Lithium-Ion Batteries at a High Pulp Density. Online. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021, roč. 9, č. 8, s. 3060-3069. ISSN 2168-0485. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06573>. [cit. 2024-03-09].

- [44] Růžička Jan: Mikrobiologická cvičení. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická. Academia centrum Zlín, 2001.
- [45] EVROPSKÝ VÝBOR PRO NORMALIZACI. ČSN EN ISO 9408 (757770), *Jakost vod - Hodnocení úplné aerobní biologické rozložitelnosti organických látek ve vodním prostředí stanovením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru*. Praha: Český normalizační institut, 2000.
- [46] HOLZBECHER, Závaš; CHURÁČEK, Jaroslav. 1987. *Analytická chemie*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury.
- [47] M.Vondruška, P.Smejkal, J. Pekař - Laboratorní příprava sirovodíku v polyetylenové vyvíječce. *Chemické listy* 66 (1972), 1104.
- [48] ZEOPOL INTERNATIONAL S.R.O. *Microlite frakce 50*. Online. Dostupné z: <https://www.zeopol.com/>. [cit. 2024-04-09].
- [49] Potential of Transforming Sodalite from Synthesis Kaolin with a Mild Condition of the Hydrothermal Method. Online. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2021, roč. 12, č. 6, s. 7376-7393. ISSN 2069-5837. Dostupné z: <https://doi.org/10.33263/BRIAC126.73767393>. [cit. 2024-03-10].
- [50] YOUSSEF, H.; IBRAHIM, D. a KOMARNENI, S. Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. Online. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008, roč. 115, č. 3, s. 527-534. ISSN 13871811. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.030>. [cit. 2024-02-09].
- [51] *Česká technická norma - ČSN EN 16070:2014: Výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Přírodní zeolit*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [52] Rouchalová, Kamila. Studium kationtové kapacity syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolínů. Zlín, 2016. bakalářská práce (Bc.). Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.
- [53] Spanish Government, 1989. Spanish order of October 13th 1989 which establishes the methods of characterization of hazardous wastes. Bol. Of. del Estado (Off. State Gaz. 270, 35216e35222.

- [54] HAQ, I. Ul a AKHTAR, K. The coating of cadmium compounds with copper compounds. Online. *Journal of Materials Science*. 2004, roč. 39, č. 10, s. 3357-3364. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000026936.62696.1b>. [cit. 2024-04-10].
- [55] LI, Yanwei; XU, Wenqiang; XIE, Zhiping; ZHANG, Lingzhi a YAO, Jinhuan. Structure and lithium storage performances of nickel hydroxides synthesized with different nickel salts. Online. *Ionics*. 2017, roč. 23, č. 7, s. 1625-1636. ISSN 0947-7047. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11581-017-1983-3>. [cit. 2024-02-09].
- [56] HORÁK, Milan a PAPOUŠEK, Dušan. *Infračervená spektra a struktura molekul*. Academia, 1976.
- [57] KERRU, Nagaraju; GUMMIDI, Lalitha; BHASKARUNI, Sandeep V. H. S.; MADDILA, Surya Narayana a JONNALAGADDA, Sreekantha B. One-pot green synthesis of novel 5,10-dihydro-1H-pyrazolo[1,2-b]phthalazine derivatives with eco-friendly biodegradable eggshell powder as efficacious catalyst. Online. *Research on Chemical Intermediates*. 2020, roč. 46, č. 6, s. 3067-3083. ISSN 0922-6168. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04135-6>. [cit. 2024-03-10].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Ni-Cd	Nikelnato-kademnaté akumulátory
BAT	Nejlepší dostupné techniky (Best Available Techniques)
BREF	Referenční dokument o nejlepších dostupných technikách (Reference Document on Best Available Techniques)
EU (EU-28)	Evropská unie (28 členských zemí)
EUROSTAT	Statistický úřad Evropské unie
E – PRTR	Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek (The European Pollutant Release and Transfer Register)
IED	Směrnice pro průmyslové emise (Industrial Emissions Directive)
NO	Norsko
NA	Nelze použít
EMS	Systém environmentálního řízení
EMAS	Program systému environmentálního řízení a auditu
L/S	Poměr kapalně fáze ku pevně (liquid/solid)
TMS	Trimerkapto-sulfo-triazin
ECOBAT	Společnost zajišťující zpětný odběr baterií a akumulátorů v ČR
VOC	Těkavé organické látky (volatile organic compounds)
FTIR – ATR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací a nadstavcem zeslabené totální reflektance
EDX	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	Rentgenová fluorescenční analýza
TC	Celkový uhlík (Total Carbon)
IC	Anorganický uhlík (Inorganic Carbon)
TOC	Celkový organický uhlík (Total Organic Carbon)

DOC	Rozpuštěný organický uhlík (Dissolved Organic Carbon)
TN	Celkový dusík (Total Nitrogen)
NDIR	Nedisperzní infračervený detektor (Non-Dispersive InfraRed)
US EPA	U.S. Environmental Protection Agency
F – AAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
ETA – AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
NED	N-(1-naftyl)-ethylendiaminhydrochlorid
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
CCM	Česká sbírka mikroorganismů
ORP	Oxidačně-redukční potenciál
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná spektrometrie
PVA	Polyvinylalkohol
CEC	Kationtová výměnná kapacita (Cation Exchange Capacity)
ND	Nedetkováno (Not detected)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Predikce vývoje roční produkce nebezpečných odpadů do roku 2050 na vybraných kontinentech [2]	12
Obrázek 2: Porovnání množství vyprodukovaných komunálních odpadů ve vybraných zemích v roce 2016 v jednotce tisíc tun [3]	13
Obrázek 3: Nakládání s nebezpečným odpadem zemí Evropské unie za rok 2020 v milionech tun [10].....	15
Obrázek 4: Využití niklu v Evropě v roce 2005 [13].....	23
Obrázek 5: Rozložení celkové produkce kobaltu na různé oblasti použití (% celkové produkce [13].....	25
Obrázek 6 Grafické znázornění zpracování nebezpečného odpadu v Evropě za rok 2020 vyjádřeno v kg/obyvatele [10]	26
Obrázek 7: Metabolismus <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> [17].....	28
Obrázek 8: Příklady stavebních bloků a tvorba zeolitové struktury [25]	32
Obrázek 9: Schéma destilační linky kadmia [32]	34
Obrázek 10: Navržené schéma výroby syntetických zeolitů	58
Obrázek 11: Schéma navrženého postupu recyklace odpadu z výroby baterií.....	61
Obrázek 12: Snímek SEM neupraveného Ni-Cd odpadu	63
Obrázek 13: FTIR spektrum neupraveného Ni-Cd odpadu	64
Obrázek 14: Charakteristiky růstu kultury <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	68
Obrázek 15: Respirační křivky růstu kultury <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> v uzavřeném respirometru OxiTop Control.....	69
Obrázek 16: Křivky signálu oxidu uhličitého v jednotlivých vzorcích	69
Obrázek 17: Ukázka analyzovaných produktů bioloužení Ni-Cd odpadu při vzestupné koncentraci.....	70
Obrázek 18: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 10 g/l	71
Obrázek 19: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 30 g/l	71
Obrázek 20: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 50 g/l	72
Obrázek 21: Znázornění přírůstků kovů při bioloužení Ni-Cd odpadu o koncentraci 70 g/l	72
Obrázek 22: Respirační křivky růstu kultury <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i> v uzavřeném respirometru OxiTop Control s přidavkem odpadu o koncentraci 10 a 30 g/l	73
Obrázek 23: Souhrnné vyjádření účinnosti bioloužení v závislosti na koncentraci odpadu.....	74
Obrázek 24: Záznam elektrolýzy neupraveného výluhu odpadu metodou TCLP	78
Obrázek 25: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí různého materiálu katody.....	79

Obrázek 26: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí různého materiálu katody.....	80
Obrázek 27: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí wolframové katody za různé doby elektrolýzy	81
Obrázek 28: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu pomocí platinové katody za různé doby elektrolýzy	81
Obrázek 29: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí wolframové katody za různé doby elektrolýzy	82
Obrázek 30: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia a niklu z výluhu 0,5M kyselinou sírovou pomocí platinové katody za různé doby elektrolýzy	83
Obrázek 31: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z TCLP výluhu při 20 a 50 °C a dobou elektrolýzy 2 a 4 hodiny.....	84
Obrázek 32: Znázornění účinnosti vyloučení kadmia z výluhu 0,5M kyselinou sírovou při 20 a 50 °C a dobou elektrolýzy 2 a 4 hodiny.....	84
Obrázek 33: XRF spektrum sraženiny sulfidu kademnatého z TCLP výluhu.....	85
Obrázek 34: XRF spektrum sraženiny hydroxidu kademnatého z TCLP výluhu.....	87
Obrázek 35: Snímky SEM komerčně dostupných zeolitů	88
Obrázek 36: XRD spektrum komerčně dostupných zeolitů.....	89
Obrázek 37: Snímky SEM vstupního kaolínu Střeleč 2 a konečného produktu syntézy.....	90
Obrázek 38: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z kaolínu Střeleč 2.....	91
Obrázek 39: Snímky SEM vstupního kaolínu Sedlec IA a konečného produktu syntézy ...	92
Obrázek 40: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z kaolínu Sedlec IA.....	92
Obrázek 41: Snímky SEM vstupního úletového popílku a konečného produktu syntézy ...	93
Obrázek 42: Snímky SEM vstupního úletového popílku a konečného produktu syntézy ...	94
Obrázek 43: Snímky SEM vstupního ložového popílku a konečného produktu syntézy ...	95
Obrázek 44: XRD spektrum jednotlivých fází výroby zeolitů z ložového popílku.....	95
Obrázek 45: Hodnoty kationtové výměnné kapacity zeolitů v průběhu procesu výroby	97
Obrázek 46: Sorpční křivky niklu.....	98
Obrázek 47: Sorpční křivky kadmia	99
Obrázek 48: Snímky SEM odpadu po jednotlivých fázích loužení.....	100
Obrázek 49: FTIR spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení	101
Obrázek 50: XRD spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení	102
Obrázek 51: XRF spektrum odpadu po jednotlivých fázích loužení	103
Obrázek 52: Záznamy elektrolýz jednotlivých výluhů.....	104
Obrázek 53: XRF spektrum produktů jednotlivých elektrolýz.....	107
Obrázek 54: XRD spektrum produktu elektrolýzy výluhu 0,5M kyselinou sírovou.....	108

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Množství činností zpracování odpadu z různých databází [9].....	16
Tabulka 2: Hlavní látky znečišťující ovzduší emitované při zpracování odpadu [9]	16
Tabulka 3: Hlavní látky znečišťující vodu emitované při zpracování odpadu [9].....	17
Tabulka 4: Hlavní výrobci a zpracovatele kadmia v roce 2007 [13].....	20
Tabulka 4: Hlavní výrobci a zpracovatele kadmia v roce 2007 – pokračování [13].....	21
Tabulka 5: Hlavní evropští producenti primárního a sekundárního kadmia v roce 2007 [13]	21
Tabulka 5: Hlavní evropští producenti primárního a sekundárního kadmia.....	22
Tabulka 6: Místa výroby niklu v Evropě v roce 2006 [13].....	23
Tabulka 7: Evropská produkce niklu mezi lety 2006 a 2012 v tunách za rok [13]	24
Tabulka 8: Celosvětová produkce kobaltu [13].....	24
Tabulka 8: Celosvětová produkce kobaltu – pokračování [13]	25
Tabulka 9: Ukázka složení odpadních Ni-Cd akumulátorů (vztaženo na celkovou hmotnost 500 kg) [32].....	41
Tabulka 10: Dávkování jednotlivých reagentů do mikrotitrační destičky	43
Tabulka 11: Program mineralizace	44
Tabulka 12: Vlnové délky a rozsahy kalibrací pro stanovení F-AAS	45
Tabulka 13: Optimalizované podmínky stanovení	45
Tabulka 14: Vlnové délky a rozsahy kalibrací pro stanovení ETA-AAS.....	46
Tabulka 15: Složení použitých biomédií	50
Tabulka 16: Biomédia testovaná v uzavřeném respirometru.....	51
Tabulka 17: Test bioloužení Ni-Cd odpadu v uzavřeném respirometru.....	52
Tabulka 18: Chemické složení [48]	57
Tabulka 19: Elementární analýza neupraveného Ni-Cd odpadu	64
Tabulka 20: Stanovení obsahu organického a anorganického	65
Tabulka 21: Analýza mineralizovaného vzorku odpadu – AAS + Shimadzu	65
Tabulka 22: Doplnkové charakteristiky složení vodného výluhu.....	66
Tabulka 23: Složení pevného zbytku odpadu po loužení	75
Tabulka 24: Přehled účinnosti chemického loužení při využití různého vyluhovacího média	77
Tabulka 25: Charakteristiky srážení kadmia z výluhu TCLP a 0,5M kyselinou sírovou plynným sulfanem.....	85
Tabulka 26: Charakteristiky srážení kadmia z výluhu TCLP a 0,5M kyselinou sírovou roztokem 5M NaOH.....	86
Tabulka 27: Hodnoty kationtové výměnné kapacity niklu a kadmia jednotlivých zeolitů..	97

Tabulka 28: Složení odpadu po jednotlivých fázích loužení	102
Tabulka 29: Složení TCLP výluhu před a po procesu elektrolýzy	105
Tabulka 30: Složení výluhu 0,5M kyselinou sírovou před a po elektrolýze.....	105
Tabulka 31: Složení výluhu 5M kyselinou sírovou před a po elektrolýze.....	106
Tabulka 32: Složení produktů jednotlivých elektrolýz.....	106