



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava



RECYKLACE KOVOVÝCH MATERIÁLŮ

učební text

Malcharcziková Jitka

Ostrava 2017

Název: Recyklace kovových materiálů
Autor: Malcharcziková Jitka
Vydání: druhé, 2017
Počet stran: 105

Studijní materiály pro studijní obor Recyklace materiálů Fakulty metalurgie a
materiálového inženýrství
Jazyková korektura: nebyla provedena.
Poslední úprava: 01/2017

POKYNY KE STUDIU

Recyklace kovových materiálů

Pro předmět Recyklace kovových materiálů 6. semestru bakalářského studia oboru Recyklace materiálů jste obdrželi učební text pro kombinované studium obsahující i pokyny ke studiu.

1. Prerekvizity

Pro studium tohoto předmětu se nepředpokládá absolvování žádného konkrétního předmětu.

2. Cílem předmětu a výstupy z učení

Cílem předmětu je seznámení se základy recyklace kovových materiálů, charakteristika vybraných typů odpadů na bázi kovů nebo kovonosných odpadů, přehled vybraných recyklačních postupů a seznámení se základy legislativy týkající se odpadového hospodářství. Část předmětu je věnována integrované prevenci, vysvětlení základních pojmů toxikologie a ekotoxikologie a působení vybraných kovů na životní prostředí a na člověka.

Po prostudování modulu by měl student být schopen:

znalosti:

- popsat a charakterizovat vybrané typy kovových odpadů,
- popsat a charakterizovat metody úpravy odpadů kovových a kovonosných, mechanické zpracování a používané separační technologie, možnosti recyklace vybraných typů odpadů a jejich následného využití jako druhotných surovin,

dovednosti:

- zhodnotit ekologická a ekonomická hlediska využití a zpracování kovových a kovonosných odpadů jako druhotných surovin,
- aplikovat své teoretické poznatky pro recyklační technologie a metalurgický průmysl.

Pro koho je předmět určen

Předmět je zařazen do bakalářského studia oboru „Recyklace materiálů“ studijního programu „Materiálové inženýrství“, ale mohou jej studovat i zájemci z jiného oboru.

Při studiu každé kapitoly doporučujeme následující postup:

Studijní opora se dělí na části, kapitoly, které odpovídají logickému dělení studované látky, ale nejsou stejně obsáhlé. Předpokládaná doba ke studiu kapitoly se může výrazně lišit,

proto jsou velké kapitoly děleny dále na číslované podkapitoly a těm odpovídá níže popsaná struktura.

Každou kapitolu si nejprve pečlivě pročtěte. Poté si ověřte, zda jste si osvojili základní pojmy z dané kapitoly. Pokud ne, doporučujeme vyhledat zpětně daný pojem v textu. Zodpovězte otázky k probranému učivu. Po zvládnutí dané kapitoly můžete pokračovat dále. Jednotlivé kapitoly ve většině případů na sebe nenavazují, takže je možno studovat kapitoly ve vybraném pořadí. Čas pro prostudování textu je pouze orientační.

Způsob komunikace s vyučujícími:

V rámci tohoto předmětu bude poskytnuta tato studijní opora a zadána semestrální práce. Zadání a požadavky na zpracování semestrální práce budou předány studentům v rámci výuky, případně mohou být poskytnuty mailem po kontaktování vyučujícího. Vypracovanou seminární práci lze 1x zaslat vyučujícímu ke kontrole prostřednictvím mailu. Po zapracování připomínek bude opravená verze práce dodána vyučujícímu elektronicky i v tištěné formě. Veškeré dotazy k výuce budou řešeny mailem a to kontaktováním vyučujícího zasláním mailu. Pro e-mailovou komunikaci je doporučeno používat školní e-mailovou adresu a řádně uvést předmět zprávy. V ojedinělých případech lze vyučujícího kontaktovat i telefonicky. Podrobné pokyny k výuce a kontakty na vyučujícího budou předány na počátku přímé kontaktní výuky.

Obsah

1.	Úvod, základní pojmy, legislativa	5
1.1.	Rozdělení odpadů	5
1.2.	Odpadové hospodářství	6
2.	Úprava odpadů	13
2.1.	Zdrobňování odpadů	13
2.2.	Zhutňování odpadů	14
3.	Třídění odpadů	16
3.1.	Základní pojmy pro třídění kovového odpadu	16
3.2.	Třídění kovového odpadu	17
4.	Odpady mědi a slitin mědi	27
4.1.	Měď a slitiny mědi	27
4.2.	Charakteristika odpadů mědi a slitin mědi	27
4.3.	Třídění odpadů na bázi mědi	29
4.4.	Zpracování odpadů mědi a slitin mědi	30
4.4.1.	Pyrometalurgické zpracování odpadů mědi	30
4.4.2.	Hydrometalurgické zpracování odpadů mědi	33
4.5.	Toxicita mědi	34
5.	Odpady olova	35
5.1.	Olovo a slitiny olova	35
5.2.	Charakteristika odpadů olova	36
5.2.1.	Olověné akumulátory	36
5.3.	Třídění a zpracování odpadů olova	39
5.4.	Toxicita olova	42
6.	Odpady hliníku a slitin hliníku	44
6.1.	Hliník a slitiny hliníku	44
6.2.	Charakteristika odpadů na bázi hliníku	44
6.3.	Zpracování odpadů na bázi hliníku	45
7.	Odpady na bázi niklu	47
7.1.	Nikl a slitiny niklu	47
7.2.	Charakteristika odpadů na bázi niklu	49
7.3.	Zpracování odpadů na bázi niklu	49
7.3.1	Ni-Cd akumulátory	50
8.	Odpady obsahující ušlechtilé kovy	55
8.1.	Ušlechtilé kovy	55
8.2.	Odpady obsahující ušlechtilé kovy – charakteristika	56
8.3.	Zpracování odpadů obsahujících ušlechtilé kovy	57
9.	Elektroodpad	62
9.1.	Odpadní elektrická a elektronická zařízení	62
9.2.	Charakteristika elektroodpadu	62
9.3.	Zpracování elektroodpadu	63
10.	Odpady cínu a jeho slitin	69
10.1.	Cín a slitiny cínu	69
10.2.	Odpady cínu	70
10.3.	Procesy zpracování cínového odpadu	70
10.4.	Recyklace odpadů pocínovaného plechu (z potravinářského průmyslu)	71
10.5.	Toxicita cínu	73
11.	Odpady zinku a jeho slitin	75
11.1.	Zinek a slitiny zinku	75
11.2.	Odpady zinku	76
11.3.	Procesy zpracování zinkového odpadu	77
11.4.	Toxicita zinku	80

12.	Odpady obsahující rtuť	81
12.1.	Rtuť	81
12.2.	Odpady obsahující rtuť	82
12.3.	Procesy zpracování odpadů obsahujících rtuť	82
12.4.	Toxicita rtuti	84
13.	Odpady obsahující wolfram	86
13.1.	Wolfram a jeho slitiny	86
13.2.	Odpady wolframu	87
13.3.	Procesy pro zpracování wolframového odpadu	87
13.4.	Toxicita wolframu a jeho sloučenin	91
14.	Odpady železa	93
14.1.	Odpady železa a ocelí	93
14.2.	Procesy pro úpravu ocelového a litinového odpadu	95
15.	Těžké kovy, IPPC	98
15.1.	Těžké kovy	98
15.2.	IPPC – Integrovaná prevence a omezování znečištění	100
	Přílohy	103

1. Úvod, základní pojmy, legislativa



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní pojmy z oblasti odpadového hospodářství
- popsat základní rozdělení odpadů a činnosti v odpadovém hospodářství



Výklad

Veškerá výrobní i nevýrobní činnost je provázena vznikem odpadů.

□ Pojem odpad

Pojem ODPAD dle zákona 185/2001 Sb. - **Opad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit.**

1.1. Rozdělení odpadů

Rozdělení odpadů (základní, pro běžné určení) závisí na hledisku hodnocení, přičemž kritériem může být např. původ, vznik, vlastnosti odpadů, vliv na prostředí a na člověka, atd.

Odpady je možno členit:

a) podle základních fyzikálních vlastností:

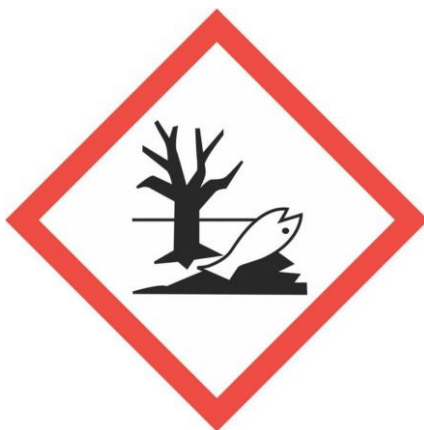
- tuhé
- kapalné
- plynné
- směsné

b) podle původu:

- průmyslové
- stavební
- zemědělské
- komunální
- skrývky z povrchové těžby
- kaly z ČOV
- ostatní

c) podle vlivů na životní prostředí:

- ostatní
- zvláštní – zvláštní odpad, který je škodlivinou nebo který má významné nebezpečné vlastnosti pro člověka nebo životní prostředí (obr. 1.1), může být též nebezpečným odpadem.



<http://www.reach-compliance.ch/ghsclp/ghspictograms/>

Obr. 1.1 Symbol GHS 09 – Nebezpečné pro životní prostředí

□ Zdroje a výskyt odpadů

Podle zdroje a výskytu odpadů dělíme odpady na:

- vlastní cirkulační odpady (výrobní – vlastní, jiné výroby)
- nové výrobní odpady (zpracovatelské)
- amortizační odpady (spotřebitelské)

1.2. Odpadové hospodářství

Odpadové hospodářství je soubor činností zaměřených na předcházení vzniku odpadů, na nakládání s odpady a na následnou péči o místo, kde jsou odpady trvale uloženy, a kontrola těchto činností.

Problematika odpadového hospodářství je v první řadě upravena v zákoně č. 185/2001 Sb. - „Zákon o odpadech“.

Tento zákon stanoví v souladu s právem Evropských společenství:

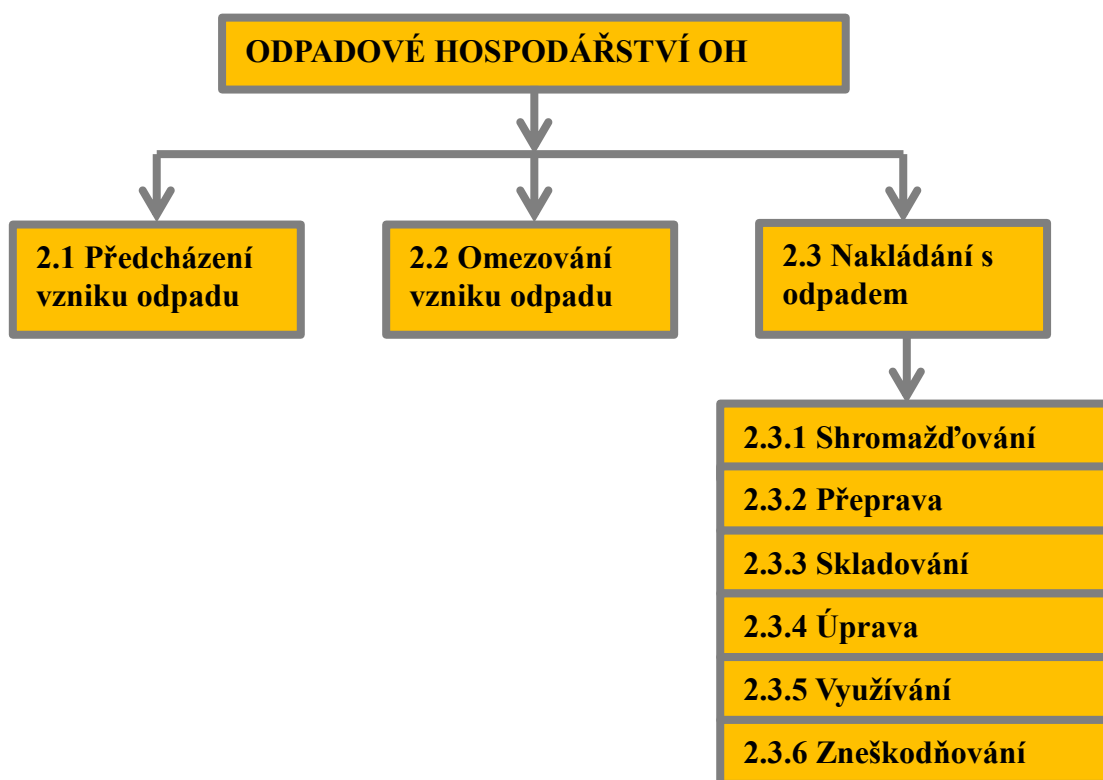
- pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany zdraví člověka a trvale udržitelného rozvoje,
- práva a povinnosti osob v odpadovém hospodářství,
- působnost orgánů veřejné správy.

Nakládáním s odpady zákon rozumí zejména shromažďování, soustředění, sběr, výkup, třídění, přepravu a dopravu, skladování, úpravu, využívání a odstraňování odpadu.

Základní činnosti v odpadovém hospodářství jsou:

1. předcházení vzniku odpadu;
2. omezování vzniku odpadů;
3. nakládání s odpady:
 - Shromažďování odpadů;
 - Přeprava odpadů;
 - Skladování odpadů;
 - Úprava odpadů;
 - Využívání odpadů;
 - Zneškodnění odpadů.

Jednotlivé činnosti se mohou navzájem překrývat, doplňovat a ovlivňovat (obr. 1.2).



Obr. 1.2 Schéma odpadového hospodářství

Základem odpadového hospodářství je předcházení a omezování vzniku odpadů. Pokud již odpady vzniknou, je třeba s nimi nakládat tak, aby byly maximálně využity jako druhotné suroviny a aby minimálně narušovaly životní prostředí. Prevencí vzniku odpadů jsou bezodpadové nebo maloodpadové technologie. Tyto postupy jsou však energeticky značně náročné a vznik odpadů se přesouvá do energetiky.

❑ Legislativa odpadového hospodářství

Zákon o odpadech - „Zákon č. 185/2001, o odpadech a o změně některých dalších zákonů“, zkráceně „Zákon o odpadech“.

Tento zákon stanovuje povinnost původcům a oprávněným osobám zařadit odpad podle Katalogu odpadů pro účely nakládání s odpadem. V případech, kdy nelze odpad jednoznačně zařadit podle Katalogu odpadů, zařadí odpad Ministerstvo životního prostředí (MŽP) na návrh příslušného okresního úřadu.

Tento zákon stanoví v souladu s právem Evropských společenství:

- pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany lidského zdraví a trvale udržitelného rozvoje a při omezování nepříznivých dopadů využívání přírodních zdrojů a zlepšování účinnosti tohoto využívání,
- práva a povinnosti osob v odpadovém hospodářství,
- působnost orgánů veřejné správy v odpadovém hospodářství.

Katalog odpadů

Vyhláška o Katalogu odpadů č. 93/2016 MŽP. Tato vyhláška zapracovává příslušné předpisy Evropské unie a stanovuje Katalog odpadů, postup pro zařazování odpadu podle Katalogu odpadů a náležitosti návrhu obecního úřadu obce s rozšířenou působností na zařazení odpadu podle Katalogu odpadů.

Vlastní Katalog odpadů je uvedený v příloze této vyhlášky.

Odpady jsou zařazeny pod šestimístná katalogová čísla druhů odpadů, rozdělená na tři dvojice čísel. První dvojčíslí označuje skupinu odpadů, druhé dvojčíslí označuje podskupinu a třetí dvojčíslí druh odpadu.

Nebezpečné odpady jsou v seznamu označeny symbolem hvězdičky (*) za katalogovým číslem. Odpady bez hvězdičky jsou klasifikované jako "ostatní", tzn., nejsou nebezpečné.

Katalog odpadů obsahuje 20 skupin odpadů.

Př.	15 01	Obaly (včetně odděleně sbíraného komunálního obalového odpadu)
	15 01 10*	Obaly obsahující zbytky nebezpečných látek nebo obaly těmito látkami znečištěné
	15 01 11*	Kovové obaly obsahující nebezpečnou výplňovou hmotu (např. azbest) včetně prázdných tlakových nádob

Nebezpečný odpad podle Zákona o odpadech je odpad, který vykazuje alespoň jednu z nebezpečných vlastností uvedených v příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů (příloha III směrnice 2008/98/ES), je uveden v Katalogu odpadů jako nebezpečný odpad, nebo je smíšen nebo znečištěn některým z odpadů uvedených v Katalogu odpadů jako nebezpečný.

Seznam nebezpečných vlastností odpadů je dán přílohou č. III nařízení komise (EU) č. 1357/2014 ze dne 18. prosince 2014, kterým se nahrazuje příloha III směrnice Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES o odpadech a o zrušení některých směrnic (příloha č. 1). Vyhláška o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů má číslo 94/2016 Sb.

□ **Recyklace**

Recyklace - z anglického slova recycling = recirkulace - vrácení zpět do výrobního procesu.

Recyklací odpadu se rozumí opětovné využívání výrobních, zpracovatelských a spotřebních odpadů, látek a energií jako zdrojů druhotných surovin v původní nebo pozměněné formě.

V původním slova smyslu se recyklací rozumí vrácení do procesu, ve kterém odpad vzniká – tedy pro původní účel a stejný systém. Lze ji považovat za strategii, která opětovným využíváním odpadů šetří přírodní zdroje, energii a současně omezuje zatěžování prostředí škodlivinami.

Recyklace umožňuje zajištění zásob části surovin, snížení nákladů při výrobě surovin a snížení ekologické zátěže prostředí odpady.

Podle Zákona o odpadech pod **pojmem recyklace odpadů** rozumíme – jakýkoliv způsob využití odpadů, kterým je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky pro původní nebo jiné účely jejich použití, včetně přepracování organických materiálů; recyklací odpadů není energetické využití a zpracování na výrobky, materiály nebo látky, které mají být použity jako palivo nebo zásypový materiál.

□ **Recyklační technologie**

Recyklace se uskutečňuje pomocí recyklační technologie. **Recyklační technologie** je soubor na sebe navazujících výrobních procesů, postupů a operací, jejichž cílem je změna odpadu na druhotnou surovinu.

Recyklační technologie se snaží o omezování vzniku odpadů pomocí maloodpadových technologických postupů, při kterých ve stejném výrobním procesu nebo procesech přímo navazujících zužitkovávají téměř všechny vznikající odpady.

Maloodpadová technologie -je někdy označována jako „bezodpadová technologie“

A je to takový způsob výroby, při kterém se co nejracionálněji a nejkomplexněji využívají suroviny a energie v cyklu:

surovinové zdroje – výroba – spotřeba – druhotné suroviny.

Maloodpadové technologie jsou zpravidla ekonomicky a energeticky náročnější.

Běžné recyklační technologie - recyklace ve smyslu zpracování a opětného využití už vzniklých odpadů. Recyklační technologie je v tomto případě souborem na sebe navazujících procesů, postupů, technologických operací apod., jehož cílem je přeměna odpadu na druhotnou surovinu. Typickým znakem recyklační technologie je především její relativní samostatnost v technologickém schématu:

výroba – odpady – výroba.

Zatímco u maloodpadových technologií musí být příslušné postupy zpracování odpadu součástí výrobní technologie, jsou běžné recyklační technologie zpravidla realizovány samostatně – často ve formě dodatkových investic, jež mají zvýšit ekonomickou i ekologickou účinnost existujících výrobních postupů.

S ohledem na ekologický aspekt dříve nebo později budou běžné recyklační technologie nahrazeny maloodpadovými technologiemi.

□ **Materiálové toky**

Velmi důležité je znát materiálové toky. Existuje celá řada znázornění materiálových toků - od nejjednodušších, jen znázorňujících pohyb materiálů (obr. 1.3) - až po bilanční, znázorňující pohyb materiálu v daném podniku.

Popis obrázku:

- Je zde uveden materiálový tok znázorňující jak vstup primárních surovin, tak pohyb surovin sekundárních.
- Současně jsou zde uvedena základní pravidla pro snižování podílu druhotných surovin.
- Na schématu jsou vstupy primárních a druhotných surovin.
- Výstupy jsou rozděleny na část žádoucích materiálových výstupů a část výstupů nežádoucích.

Pro zpětnou recyklaci je nutné maximálně snížit výstup V_8 a to jak minimalizací podílu odpadů, jež mají být bez užitku zneškodněny, tak snížením podílu nepodchycených ztrát cestami zdokonalování technologií pro zachycování pevných, kapalných a plyných produktů.

□ **Využití odpadů**

Každý má při své činnosti nebo v rozsahu své působnosti povinnost v mezích daných „Zákonem o odpadech“ zajistit přednostně využití odpadů před jejich odstraněním. Materiálové využití odpadů má přednost před jiným využitím odpadů.

Možné způsoby využití odpadů:

- recyklace odpadů (kompostování bioodpadu, recyklace plastů, skla, papíru, kovů atd.);
- energetické využití odpadů (spalování);
- recyklace s energetickým využitím (výroba bioplynu z bioodpadu).

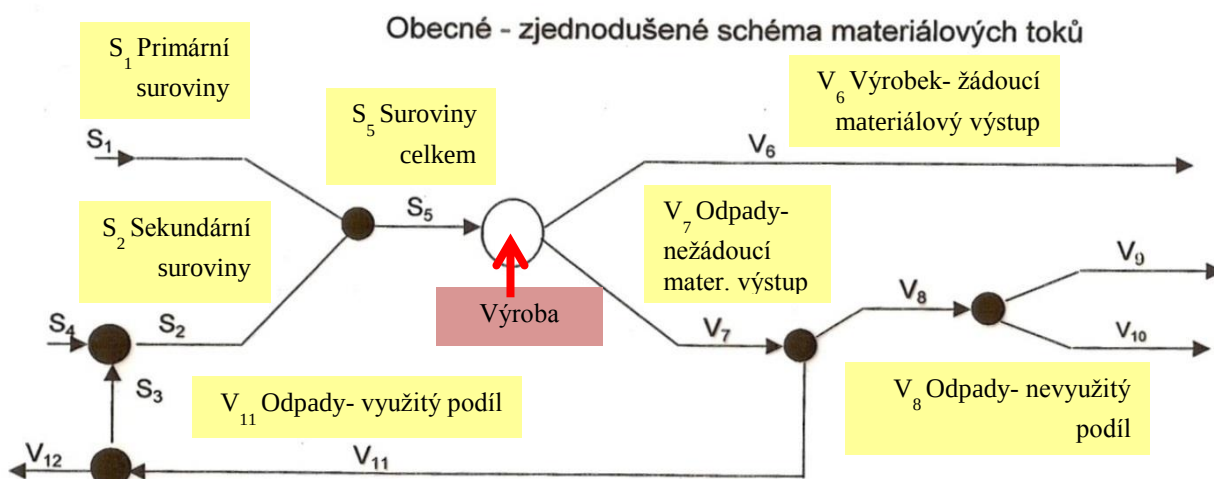
Způsoby využívání odpadů jsou uvedeny v příloze č. 3 k zákonu č. 185/2001 Sb. (příloha 2).

□ **Způsoby odstraňování odpadů**

Způsoby odstraňování odpadů jsou uvedeny v příloze č. 4 k zákonu č. 185/2001 Sb. (příloha 3).

□ **Další základní pojmy**

Další základní pojmy stanovené zákonem 185/2001 Sb. jsou uvedeny v příloze č. 4.

**Vstupy**

- S_1 přírodní - prvotní surovinové vstupy
 S_2 druhotné vstupy celkem
 S_3 druhotné vstupy - z vlastního výrobního procesu
 S_4 druhotné vstupy - z rozšířeného surovinového cyklu (vč.dovozu)
 S_5 surovinové vstupy - celkem

platí :

- a) $S_1 + S_2 = S_5$
 b) $S_3 + S_4 = S_2$

Výstupy

- V_6 žádoucí materiálový výstup
 V_7 nežádoucí materiálový výstup
 V_8 nevyužitý materiálový výstup
 V_9 nepodchycené části nevyužitých výstupů (ztráty, odpary, oděry, úlety apod.)
 V_{10} podchycené nevyužité materiálové výstupy, které jsou bez užtku odstraněny, zneškodněny
 V_{11} podchycené, opětně použité materiálové výstupy a to jako druhotné vstupy z vlastního výrobního procesu (S_3) - druhotné vstupy cizího výrobního procesu (S_4)
 V_{12} opětně využitý materiálové výstupy, použité v rozšířeném cyklu (včetně vývozu)

platí :

- a) $S_5 = V_6 + V_7$
 b) $V_7 = V_8 + V_{11}$
 c) $V_8 = V_9 + V_{10}$
 d) $V_{11} = V_{12} + S_3$

Předcházení vzniku odpadů :

snižování hmotnosti

$$\text{snižování podílu } p1 = \frac{V_7}{V_6 + V_7}$$

$$\text{zvyšování podílu } p2 = \frac{V_{11}}{V_{12} + V_{11}}$$

Obr. 1.3 Obecné zjednodušené schéma materiálových toků



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou vyjmenovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit.

Odpad

Odpadové hospodářství

Recyklace

Recyklační technologie

Materiálové toky



Otázky k probranému učivu

1. Jaká je definice odpadu?
2. Jaké je rozdělení odpadů?
3. Jaké označení má Zákon o odpadech a co je jeho předmětem?
4. Co obsahuje Katalog odpadů a k čemu slouží?
5. Vysvětlete pojem recyklace, a co jsou recyklační technologie.
6. Jaké jsou možné způsoby využití odpadů?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [2] BOŽEK, F. et al. *Recyklace*. Vyškov, 2003, 238 s.
- [3] VOŠTOVÁ, V. *Zpracování pevných odpadů II*. ČVUT, Praha, 2006.
- [4] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143s.
- [5] MIŠKUFOVÁ, A., ORÁČ, D., LAUBERTOVÁ, M. *Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I*. Equilibria, s.r.o., Košice, 2013, 178 s. ISBN 978-80-8143-083-1.
- [6] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [7] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [8] Zákon č. 185/2001 Sb. - Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů.
- [9] Předpis č. 93/2016 Sb. – Vyhláška o Katalogu odpadů.
- [10] Nařízení komise (EU) č. 1357/2014.
- [11] Předpis č. 94/2016 Sb. – Vyhláška o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů.
- [12] BURKOVIC, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.

2. Úprava odpadů



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní operace při vstupu odpadu do procesu jeho zpracování
- popsat základní procesy úpravy odpadů



Výklad

Úpravou odpadů se rozumí jednotlivé činnosti, při nichž se v řadě zařízení odpady drtí, řezou, stříhají a rozdružují a poté lisují, stlačují, paketuují, granulují, briketuují a balí. Patří sem i ruční nebo mechanické třídění a předtřídění apod.

Základní operace při vstupu odpadu do procesu jeho zpracování obvykle zahrnují rozměrovou úpravu odpadu a následnou separaci jednotlivých složek odpadu. Kapitola 2 a 3 se bude zabývat převážně úpravou a tříděním odpadů kovových a kovonosných s ohledem na značný význam tohoto typu odpadu.

2.1. Zdrobňování odpadů

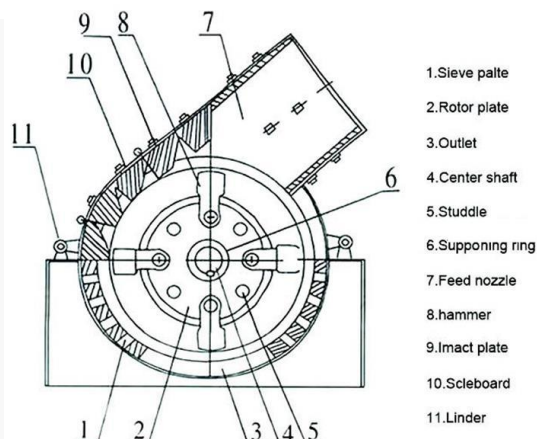
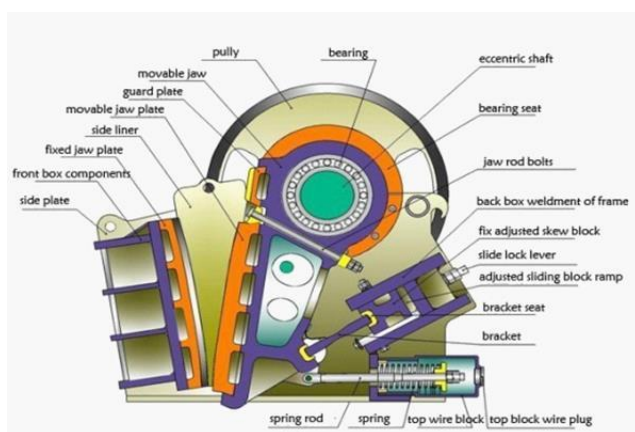
Zdrobňování je proces, při kterém se zmenšuje velikost kusů vstupní suroviny. Patří sem proces drcení, mletí, stříhání, řezání, rozpalování a další.

□ Drcení

Při drcení má výsledný produkt velikost nad 1,25 mm. Drtiče se dělí podle konstrukce a způsobu rozpojování.

Typy drtičů:

- Čelistové drtiče – rozměňují materiál mezi nepohyblivou a pohyblivou čelistí (obr. 2.1)
- Kuželové drtiče – nepřetržitě rozměňují materiál mezi dvěma se soustřednými kužely
- Válcové drtiče – materiál se rozpojuje mezi dvěma válci proti sobě se otáčejícími
- Kladivové drtiče - zpracovávají materiál údery kladívek nebo tyčí (obr. 2.1)



Obr. 2.1 Čelistový drtič, kladivový drtič

□ Mletí

Při mletí má výsledný produkt velikost menší než 1,25 mm.

Typy mlýnů:

- Kolové mlýny – nepřetržitě rozmělnují a roztírají materiál otáčením těžkých kol na pevné kruhové desce
- Kulové a tyčové mlýny – materiál je roztloukán volně padajícími mlecími koulemi nebo tyčemi (obr. 2.2)



Obr. 2.2 Kulový a tyčový mlýn

□ Stříhání

Stříhání šrotu je velmi efektivní proces používaný pro celou řadu odpadů. Při stříhání se využívá celá řada nůžek:

- vysoce výkonné hydraulické nůžky – šrot je před stříhem stlačován v několika směrech, velký výkon zařízení (obr. 2.3)
- mechanické nůžky – jednoduchá konstrukce, nízké pořizovací a provozní náklady, velmi praktické je mobilní provedení, používají se omezeně, převážně pro dělení drátů a kabelů
- aligátorové nůžky – pohyb nože zajišťuje kývavý mechanismus (obr. 2.3)



<http://m.mmspektrum.com/clanek/velke-technologicke-celky-pro-perspektivni-trhy>



<http://www.recyclingproductnews.com/article/16607/alligator-scrap-shears-in-a-range-of-sizes>

Obr. 2.3 Hydraulické a aligátorové nůžky

□ Řezání

Řezání se může provádět elektrickým obloukem, plazmově, laserem nebo vodním paprskem. Větší význam má stále rozpalování (řezání) plamenem.

□ Rozpalování plamenem

Rozpalování plamenem se používá v případech, kdy nelze použít jinou hospodárnější metodu. Princip pálení spočívá v tom, že směs hořlavých plynů a kyslíku při hoření zahřívá kov v místě řezu, takže se jeho částice spalují a vytváří se řezná spára.

□ Roztloukání

Roztloukání se efektivně používá pro zdrobňování litiny, případně pro odpady křehkých ocelí s obsahem C nad 0,7 %. K roztlocování se používají tzv. tlučky litiny, kdy litinový odpad je roztlocován spouštěním beranu na náraziště, na kterém je litina umístěna.

□ Lamač kolejnic

Tento způsob zdrobňování je velmi specifický a používá se pro dělení tvrdých profilů a tyčí, ale hlavně kolejnic. Kolejnice je zasunuta do lamače kolejnic pomocí válečkového dopravníku. Kolejnice je zafixována válcem, dalším válcem, který je opatřen nasekávacím nožem, se vyrazí na povrchu kolejnice mělký vrub. Nárazem dalšího a největšího válce se kolejnice rozlomí v místě vrubu. Tímto způsobem se kolejnice rozdělí na kusy o požadované velikosti.



<http://www.atm-recyclingsystems.com/products/cast-iron-rail-breaker-arnobreak.html>

Obr. 2.4 Lamač kolejnic

□ Kryogenní drcení

Kryogenní drcení patří mezi zvláštní způsoby zdrobňování odpadů. Materiál je při tomto procesu ochlazen na teplotu -100 až -170 °C a poté rozdrcen. Využívá se efektu zkřehnutí materiálu, čímž je proces drcení usnadněn. Kryogenní drcení se používá pro ocel, pryž a plasty, které při podchlazení křehnou a ztrácí svou plasticitu. Naopak pro většinu neželezných kovů a jejich slitin a značnou část nekovových materiálů se tento proces nepoužívá, neboť si zachovávají značnou plasticitu i při nízkých teplotách. Při kryogenním mletí je potřebný asi poloviční výkon ve srovnání s klasickým drtičem. Jako chladicí médium se používá převážně kapalný dusík.

□ Šředrování (drcení)

Pro šředrování (drcení, granulaci) se používá šrédr (drtič, granulátor). Šředry jsou využívány pro zpracování odpadů s vysokým obsahem kovů (např. vybrané skupiny elektrošrotu, dráty, kabely, autovraky, ...).

2.2. Zhutňování

Velmi jemné odpady a odpady malých rozměrů se zhutňují do větších kusů. Patří sem procesy paketování, briketování, peletizace a aglomerace.

□ Paketování

Podstatou paketování je lisování odpadů v hydraulických paketovacích lisech (obr. 2.5). Odpad je slisován do tzv. paket.



Obr. 2.5 Hydraulický paketovací lis

□ Briketování

Briketování je stmelení - lisování odpadů působením vysokých tlaků do tzv. briket (obr. 2.6).

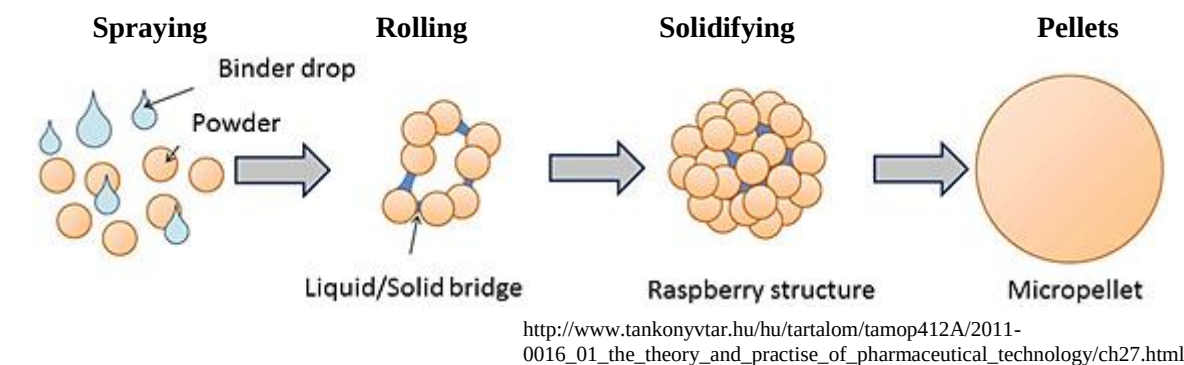


<http://www.hnftm.com/product/high-pressure-ball-machine.html>

Obr. 2.6 Vysokotlaké briketovací zařízení

□ Peletizace

Peletizace neboli sbalování je základní metodou zhutnění jemnozrnných surovin do kusového stavu. Ke sbalování zrn dochází díky rotačnímu pohybu peletizátoru při současném zvlhčování materiálu vodou. Hlavní příčinou dobrého sbalování je působení kapilárních sil. Velikost pelety se postupně zvětšuje a dochází k jejímu zpevnění nárazy na ostatní pelety. Pro zvýšení pevnosti se k základnímu materiálu mohou přidávat různá pojiva. Další zpevnění dosáhneme i následným tepelným zpracováním. Princip peletizace a pelety jsou na obr. 2.7.



<http://www.haverniagara.com/en/products/pelletizing/>

Obr. 2.7 Proces peletizace, pelety

□ Aglomerace

Aglomerace neboli spékání je tepelně chemický proces zhutňování jemnozrnných materiálů. Vsázka je zahřata na teplotu, při které se povrch zrn nataví, jednotlivá zrna se spojí a spečou. Vznikne kusový spečenec, tzv. aglomerát.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou vyjmenovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Zdrobňování

Zhutňování



Otázky k probranému učivu

1. Jakými procesy se upravují odpady při vstupu do procesu jejich zpracování?
2. Jaké jsou základní procesy při zdrobňování odpadů?
3. Jaké jsou základní procesy při zhutňování odpadů?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] BURKOVÍČ, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.

3. Třídění odpadů



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní pojmy z oblasti třídění kovových odpadů
- popsat základní procesy třídění odpadů
- popsat vybraná třídící zařízení



Výklad

Základní operace při vstupu odpadu do procesu jeho zpracování obvykle zahrnují rozměrovou úpravu odpadu a následnou separaci jednotlivých užitkových složek odpadu pomocí technologických procesů založených na rozdílných fyzikálních nebo fyzikálně-chemických vlastnostech složek odpadu. Nedílnou součástí těchto technologií je i třídění.

3.1. Základní pojmy pro třídění kovového odpadu

Základní pojmy pro kovový a kovonosný odpad obsahující neželezné kovy jsou stanoveny normou ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“. V této normě se uvádí následující názvosloví:

- nový odpad – vzniká při výrobě a dalším zpracování neželezných kovů a jejich slitin
- starý odpad – vyřazené výrobky a jejich části, neprůmyslový sběr aj.
- rafinační odpad – nevytříditelné odpady, směsi a odpady od sebe neoddělitelných kovů a slitin, které nelze zpracovat jinak než rafinačním způsobem. Patří sem rovněž odpady neželezných kovů s vyšším než přípustným podílem nečistot, včetně mechanicky přimíseného železa
- zůstatky – odpady s obsahem neželezných kovů ve struskách, stěrech, chemických sloučeninách, kalech aj.
- mechanické nečistoty – mechanicky přimísené kovové a nekovové nečistoty
- třídění odpadů podle značky materiálu – třídění podle chemického složení stanoveného příslušnou normou
- třídění odpadů podle tříd materiálu – společné třídění několika značek materiálů, jejichž podobné chemické složení umožňuje společné zpracování
- druhy odpadů – rozlišení podle tvaru, rozměrů, úpravy atd. popř. i jiných vlastností (např. odpady staré, nové, kusové, tvářené, slévarenské, lisované, stříhané, briketované aj.).

Pro úspěšné zpracování a následnou výrobu druhotných kovů je nutné provádět sběr, třídění a úpravu materiálů. Samotný proces sběru začíná na místech výskytu odpadů, tj. nový odpad v průmyslovém měřítku v hutnických a strojírenských podnicích, starý odpad (amortizační šrot) se shromažďuje na místech sběru a to jak z průmyslových podniků, tak šrot od obyvatelstva.

Nové odpady a třísky je možno třídit dle značek, staré odpady se třídí podle tříd. Výjimkou jsou odpady rafinační. Odpady pokovené nebo jinak povrchově upravené (lakované, smaltované, barvené) se zařazují do odpovídajících tříd. Je možno je zařadit i do druhů, podmínkou však je, že materiál s povrchovou úpravou nenaruší chemické složení a tím původní jakost (čistota) odpadu.

Odpady ze dvou nebo více spojených kovů se zařazují podle převažujícího kovu.

□ Třídy odpadu

Jednotlivé třídy odpadu základních neželezných kovů a jejich slitiny jsou podrobně popsány v následujících kapitolách.

Třídy odpadu dle jejich značení:

3XX		Odpady mědi a jejich slitin (např. 321 Cu-Sn4 slévárenské)
4XX		Odpady zinku a jeho slitin (např. 423 Zn min. 90% z pozinkovacích lázní)
5XX		Odpady olova a jeho slitin (např. 521 Pb-Sb slitiny)
6XX		Odpady cínu a jeho slitin (např. 622 Sn ložiskové kovy)
7XX		Odpady niklu a jeho slitin (např. 721 Ni odpady anod z galvanických lázní)
8XX		Odpady hliníku a jeho slitin (např. 812 Al-Cu-Mg slitiny)

Ve třídě 9 jsou uvedeny odpady na bázi Ti, Mo, W, Co, Hg, Ta. Z těchto odpadů jsou nejdůležitější odpady wolframu a jeho slitin.

3.2. Třídění kovového odpadu

Základem třídění kovového odpadu je rozdělení odpadu na složky se stejným nebo podobným chemickým složením odpovídajícímu dané třídě odpadu. Základní (zběžné) třídění odpadního materiálu je prováděno na základě charakteristického způsobu zpracování (charakteristické tvary – kovy zpracovávají tvářením, sléváním a dalším mechanickým zpracováním) a charakteristických vlastností kovů, mezi něž patří:

- barva odpadu – většina materiálů má šedo-stříbrnou barvu, pouze měď a slitiny obsahující měď mohou mít zbarvení do žluta a do červena (šedočerné olovo, šedý hliník, stříbrné stříbro, červená měď, odstíny žluté mají slitiny mědi – mosaz, tombak, červené bronzы, hliníkové bronzы).
- magnetické vlastnosti – mimo železa lze určit i materiály na bázi niklu. Magnetické vlastnosti se zjišťují malým permanentním magnetem.
- tvrdost - mezi měkké materiály patří olovo, hliník, liší se i tvrdostí mosazí od hliníkových bronzů aj. Tvrdost se určuje vrypem.
- elektrické vlastnosti – elektrovedné materiály, nevodivé materiály.

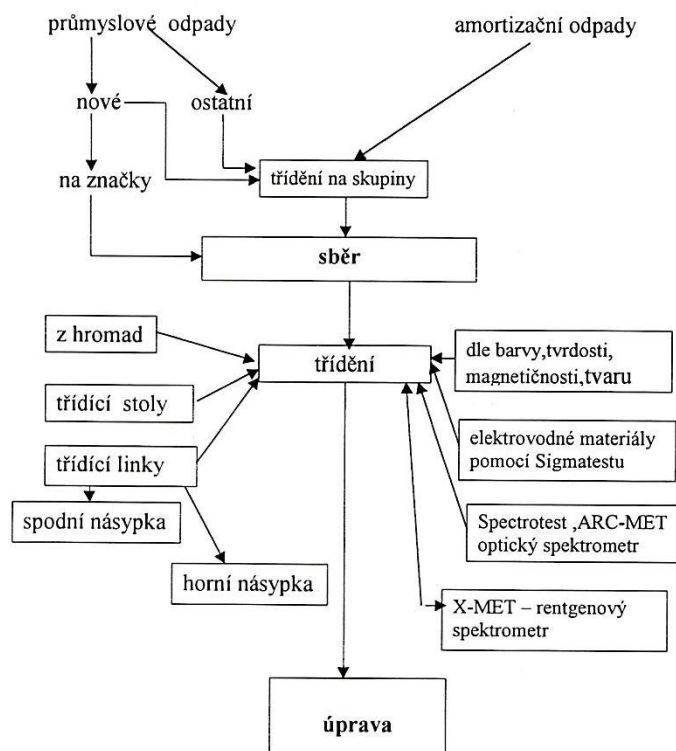
Třídění kovových odpadů je prováděno různými způsoby od velmi jednoduchých, kdy se provádí třídění přímo z hromad přes třídící stoly až ke třídícím linkám, které jsou efektivnější (obr. 3.1).

Třídící linky jsou vybaveny posunem materiálu na třídící pás. Tyto linky mohou být buď s horní nebo s dolní násypkou materiálu. Schéma třídících linek pro separaci měděných a hliníkových slitin je na obrázku 3.2. Linka může být vybavena magnetickým pásem (separátorem), čímž je možno z rafinačního materiálu vytržít materiál s vyšším obsahem železa.

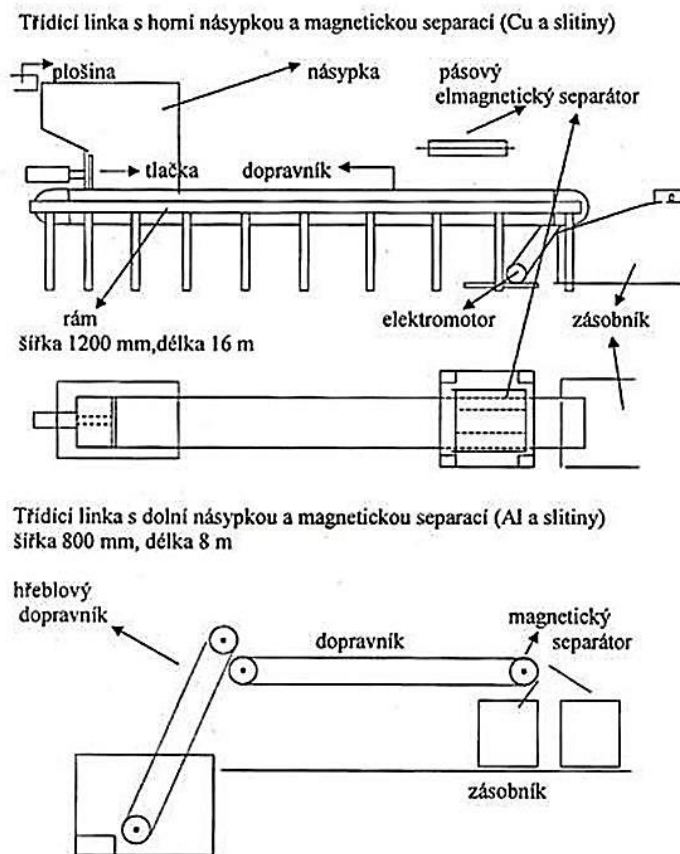
□ Separace na základě rozdílných magnetických vlastností

Materiály na bázi železa a neželezné kovy tvoří významný podíl při separaci odpadů, proto je jim věnována při zpracování odpadů tak velká pozornost. Feromagnetické kovy jsou nejsnadněji separovatelné v magnetickém poli. Pro separaci magnetického podílu lze použít např. separační zařízení společnosti REGULATOR-CETRISA, která vyvinula řadu separačního zařízení (obr. 3.3). Patří sem elektromagnet nad dopravník (R-SKM) a permanentní magnet nad dopravník. Separace pomocí elektromagnetu (R-SKM) je založena na elektromagnetickém poli generovaném prostřednictvím budící elektrické energie v cívice, která je vinuta okolo magnetického pólu. Druhý pól je pak v blízkosti cívky. Dostatečné buzení na cívice vyvolá silné magnetické pole. Následně je feromagnetický materiál procházející přes magnetické pole zachycen a odloučen od zbývajících materiálu. Zachycený materiál je pak unášen dopravníkovým pásem pryč. Magnet může být umístěn v příčném (obr. 3.4) anebo v podélném směru (obr. 3.5). Příčně může být umístěn prakticky kdekoli nad pásem. V případě podélné instalace je nutné umístění u hlavy válce pro využití parabolického proudění materiálu.

SBĚR, TRÍDĚNÍ A ÚPRAVA ODPADŮ NEŽELEZNÝCH KOVŮ



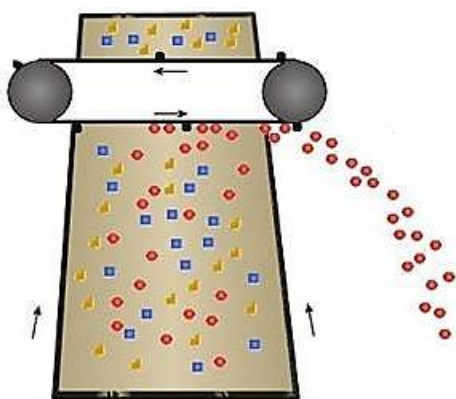
Obr. 3.1. Schéma sběru, třídění a úpravy neželezných kovů



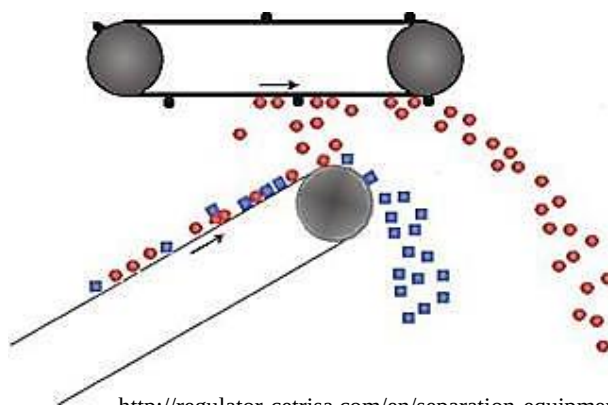
Obr. 3.2 Schéma třídících linek



Obr. 3.3 Separační zařízení společnosti REGULATOR-CETRISA



Obr. 3.4 Separace pomocí elektromagnetu – magnet umístěn napříč



<http://regulator-cetrisa.com/en/separation-equipment/>

Obr. 3.5 Separace pomocí elektromagnetu – magnet umístěn podélně

□ Separace na základě rozdílných elektrických vlastností

Kovy s vysokou čistotou používané jako elektrovedné (Al, Cu, ...), se mohou třídit na základě odlišných elektrických vlastností. K tomu slouží zařízení měřící hodnotu elektrické vodivosti. Hodnoty elektrické vodivosti pro různé druhy materiálů jsou uvedeny v tabulce 3.1 (Bz – bronz, Ms – mosaz).

Hodnotu elektrické vodivosti lze měřit např. pomocí přístroje Sigmatest (obr. 3.6). Elektrická vodivost je určována pomocí metodou vířivých proudů, přičemž je nutné znát přesné hodnoty elektrické vodivosti daného materiálu (tab. 3.1). Přístroj je vybaven možností volby frekvence při měření, což je důležité při měření různých tloušťek materiálů. Přístroj umožňuje i měření hodnot elektrické vodivosti lakovaných materiálů, materiálů zaprášených atd. Je vybaven kalibračními etalony.

Přístroj SIGMATEST 2.069 je vířivoproudý přístroj, který měří elektrickou vodivost neželezných kovů na základě komplexní impedance měřicí sondy. Měřicí rozsah přístroje je stanoven kalibrací. Pokud je měřen neznámý zkušební díl, přístroj převede hodnotu komplexní impedance na hodnotu elektrické vodivosti, kdy hodnota elektrické vodivosti je zobrazena na LCD displeji (obr. 3.6).

Popis a možnosti využití zařízení SIGMATEST 2.069:

- Přenosný vířivoproudý přístroj pro měření elektrické vodivosti všech neželezných kovů.
- Určování fyzikálních a technologických vlastností materiálů
- Sledování stavu vysoce namáhaných dílů

- Zjišťování záměny materiálu
- Třídění kovů a slitin
- Vyhodnocování během procesu výroby v metalurgickém průmyslu
- Kontrola kvality materiálu
- Inspekce při údržbě letadel
Zjišťování vytvrzování hliníku vlivem stárnutí, např. na konstrukčních částech letadla.

Tab. 3.1 Hodnoty elektrické vodivosti pro různé druhy materiálů

Materiál	Vodivost [MS/m]
Stříbro	62,8
Měď	58
Zlato	42,6
Hliník	35,4
Slitiny hliníku	17 až 34
Mosazi	10 až 18
Bronzy	4 až 12
Chrom	6,7
Nikl-stříbro	4 až 5
Konstantan	2,0
Titan	2,1
Titanové slitiny	0,5 až 2
Hliník elektrovodný	35,4 a více
Al 99,5	nad 34,0
Al ISO	32 až 33
Al MgSi	29 až 31
Al Mg2	25 až 27
Al Mg3	20 až 22
Al Mg5	18 až 20
Dural	pod 18
Bz Al	4 až 6
Bz č	7 až 9
Ms 58	14
Ms 63	16



Obr. 3.6 Přístroj SIGMATEST 2.069

□ Stanovení chemického složení

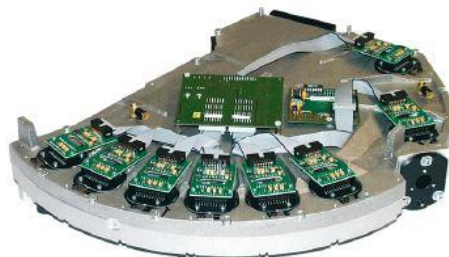
Pro přesnou analýzu chemického složení kovových odpadů jsou užívány různé analyzátory. Nejběžněji se používají optické emisní spektrometry a spektrometry rentgenové. Oba typy zařízení mohou být ve stacionárním i mobilním provedení.

Optické emisní spektrometry

Existuje celá řada těchto spektrometrů ve stacionárním (stolním) i mobilním (ručním) provedení. Spektrální analýzou chemického složení se zjišťuje chemické složení materiálů, tzn. že se určuje hmotnostní podíl nebo objemová koncentrace těchto prvků ve vzorku. Princip spektrometru je založen na vyhodnocení záření různé vlnové délky charakteristického pro jednotlivé prvky přítomné v analyzovaném vzorku. Spektrální analýzy jsou rychlé, přesné a v závislosti na použití různých programů je možné analyzovat široké spektrum prvků a materiálů na různých bázích.

Nejčastěji používané jsou optické emisní spektrometry s jiskrovým buzením, kdy zdrojová jednotka vytváří vysokonapěťové jiskry mezi připraveným vzorkem a protielektrodou v řízené argonové atmosféře. Pomocí jiskrového výboje je uvnitř jiskřiště odpařován materiál z povrchu vzorku a během tohoto procesu jsou vybuzeny atomy a ionty, které emitují světlo o jejich charakteristické vlnové délce. Toto světlo je přivedeno do optických systémů. Elektronický detektor citlivý na světlo (technologie CCD) pak převádí světlo na elektrický signál (obr. 3.7). Takto jsou stanoveny nakalibrované prvky vyskytující se v daném vzorku včetně jejich kvantity. Kalibrační data jsou uložena v paměti přístroje, naměřené hodnoty se pak s těmito daty srovnávají a následně jsou převedeny na koncentrace.

Příkladem optického emisního spektrometru s jiskrovým buzením je přístroj SPECTROMAXx firmy SPECTRO CS, spol. s r.o. (obr. 3.8).



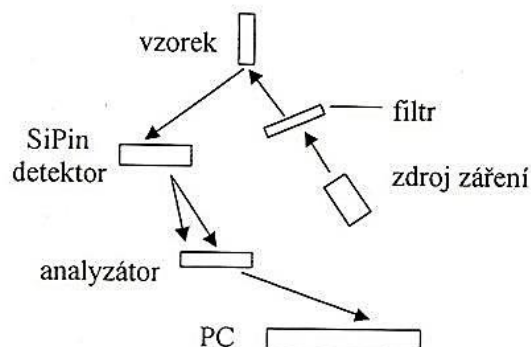
Obr. 3.7 CCD optický systém



Obr. 3.8 Optický emisní spektrometr SPECTROMAXx - stacionární

Rentgenové spektrometry

Rentgenové resp. rentgenofluorescenční spektrometry jsou analyzátory, kde se pro vybuzení charakteristického záření používá radioizotop nebo rentgenová lampa. I u těchto analyzátorů rozlišujeme stabilní (stolní) analyzátory a analyzátory přenosné (mobilní, ruční). Existuje celá řada přístrojů s různými typy zářičů. Na obr. 3.9 je uvedeno schéma měření rentgenofluorescenčního analyzátoru. Příklady RTG analyzátorů jsou uvedeny na obr. 3.10 a 3.11.



Obr. 3.9 Princip měření rentgenofluorescenčního analyzátoru

Ruční RTG spektrometr firmy SPECTRO CS, spol. s.r.o. xSORT (obr. 3.9) je ideálním zařízením pro třídění šrotu. Ruční RTG analyzátor SPECTRO xSORT je jednoduchý v použití, vysoce spolehlivý a přesný nástroj pro třídění kovového šrotu. Přístroj umí analyzovat škálu prvků v řadě od sodíku (11) po uran (92). Metoda je nedestruktivní a vzorek není nutno před měřením připravovat.



Obr. 3.10 Ruční RTG spektrometr SPECTRO xSORT

Ruční rentgenový analyzátor DELTA firmy BAS Rudice s.r.o. (obr. 3.10) využívá kompaktní rentgenky s výkonem 4W. Spolu se standardními prvky Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Hf, W, As, Ta, Re, Pb, Ag, Sn, Bi a Sb přístroj dokáže analyzovat prvky, jako jsou Au, Pd, Pt, Ir, Rh a dále pak samozřejmě prvky Al, Mg, Si, P, S bez použití ochranné atmosféry. Lze analyzovat vzorky, které mohou mít různé velikosti a tvary včetně práškových i kapalných materiálů. Přístroj umí analyzovat škálu prvků v řadě od hořčíku (12) po uran (92). Metoda je nedestruktivní a vzorek není nutno před měřením připravovat.

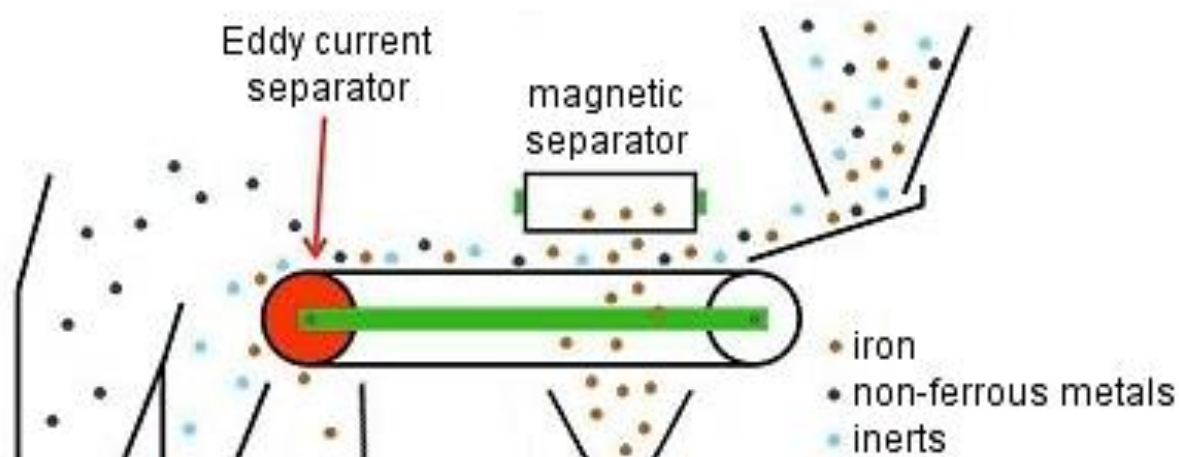


Obr. 3.11 Ruční RTG spektrometr DELTA PROFESSIONAL

□ Separace na základě vířivých proudů

Pro separaci nemagnetických kovů je možné využít separátor neželezných kovů, který pracuje na bázi vířivých proudů. Třídění je založeno na principu, že každý vodivý předmět, který vstoupí do proměnného magnetického pole, se zmagnetuje. Magnetický systém separátoru tvoří vysoce výkonný magnetický válec z NdFeB magnetů rotující vysokou rychlostí.

Vodivé částice, které projdou takto vytvořeným magnetickým polem, jsou na krátký čas zmagnetovány. Jejich magnetická polarita je opačná než polarita původního magnetického pole, a tak jsou působením odpuzivých sil odhozeny od proudu podávaného materiálu (obr. 3.12).



<http://www.cogelme.com/eng/e-eddy-current-metal-separator-pictures.htm>

Obr. 3.12 Princip separace neželezných kovů pomocí vířivých proudů



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Třídy odpadu, možnosti třídění

Separace na základě magnetických vlastností

Separace pomocí vířivých proudů

Separace na základě elektrických vlastností

Stanovení chemického složení



Otázky k probranému učivu

1. Jak se označují třídy odpadů základních neželezných kovů?
2. Jakým způsobem se provádí třídění kovového odpadu?
3. Jaká zařízení se používají pro separaci na základě magnetických vlastností?
4. Jaká zařízení se používají pro separaci na základě elektrických vlastností?
5. Jaká jednoduchá zařízení se používají pro stanovení chemického složení?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] BURKOVIČ, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [4] RYBA, M. *Magnetické separátory* [on-line]. Dostupné z <http://www.magnet-pro.cz/separatory.spem.shtml> [cit. 13-06-05].
- [5] FOERSTER TECOM s.r.o. *SIGMATEST 2.069* [on-line]. Dostupné z www.foerstergroup.cz [cit. 13-06-05].
- [6] SPECTRO CS, spol. s.r.o. *SPECTROMAXx – technický popis spektrometru* [on-line]. Dostupné z <http://www.spectro.cz/store/maxx5-tx-cz-upravene.pdf> [cit. 13-06-05].
- [7] SPECTRO CS, spol. s.r.o. *SPECTRO xSORT XHH03. Ruční EDXRF spektrometr. Nejrychlejší analýza šrotu a třídění materiálu* [on-line]. Dostupné z <http://www.spectro.cz/store/xsort-trideni-srotu.pdf> [cit. 13-08-05].
- [8] BAS Rudice s.r.o. *Ruční rentgenový analyzátor DELTA* [on-line]. Dostupné z http://www.spektrometry.cz/analyzatory/rucni_analyzator_delta_premium.php [cit. 13-08-05].

4. Odpady mědi a slitin mědi



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady mědi a jejích slitin
- popsat pyrometalurgické metody zpracování odpadů mědi a slitin mědi
- popsat hydrometalurgické metody zpracování odpadů mědi a slitin mědi



Výklad

4.1. Měď a slitiny mědi

Měď je načervenalý kov, který výborně vede elektrický proud a teplo - velká elektrická a tepelná vodivost. Je kujná a tažná, velmi dobře odolává korozi, protože vznikající vrstva oxidů ji chrání před další korozi. Dle technického třídění kovů patří měď do skupiny obecných (těžkých) neželezných kovů se střední teplotou tání.

Vlastnosti:

značka	Cu (Cuprum)
atomová hmotnost	63,54 g·mol ⁻¹
hustota	8,94 g·cm ⁻³
teplota tání	1083 °C
teplota varu	2595 °C

Aplikace:

Použití mědi je značně široké a zasahuje do mnoha průmyslových odvětví, mezi které patří strojírenství, slévárnictví, chemický a elektrotechnický průmysl dále sklářský a textilní průmysl. Měď se používá hlavně při výrobě elektrických vodičů a v menší míře jako přísada do mincovních slitin, bronzu a dalších speciálních slitin. Z mědi se vyrábějí trubky, elektromagnety, elektrická relé, integrované obvody, vypínače a plechy odolné proti korozi. Je oblíbeným materiálem například pro pokrývání střech. Používá se také v oblasti povrchových úprav. Je také součástí algicidních preparátů (ničí chlorofyl, např. přípravky do bazénů k ničení řas a sinic). Ze slitin mědi se nejčastěji používají mosazi a bronz. Mosazi, slitiny Cu a Zn, se podle obsahu zinku dělí na mosazi a tombaky.

4.2. Charakteristika odpadů mědi a slitin mědi

Měděný odpad je možno dělit na různé druhy z nejrůznějších hledisek. Část odpadu, který vzniká při výrobě tvářených nebo litých polotovarů se sází zpět do pecí a stává se znovu složkou materiálu prvního tavení. Část odpadu se přetavuje přímo ve výrobním závodě a po analýze se vrací do výroby jako materiál prvního, popř. druhého tavení. K výrobě slitin druhého tavení je určen veškerý odpad, vzniklý z vyřazených strojů, zařízení a předmětů denní spotřeby.

Z hlediska struktury spotřeby mědi je rozdělení následující:

- Elektrotechnický průmysl 54 %
- Stavebnictví 15 %
- Strojírenství 13 %
- Doprava 11 %

- Ostatní 7 %

Z normy ČSN 421331 vyplývá, že odpady mědi a slitin mědi můžeme rozdělit:

- Odpady čisté bez přítomnosti jakýchkoliv nečistot
- Odpady rafinační tj. odpady ve směsi s jinými kovy (polymetalické odpady)
- Zůstatky tj. odpady ve kterých je přítomen kov ve formě jakékoliv sloučeniny (stěry, popely, galvanické kaly aj.)

Podle této normy se odpad podle místa výskytu dělí na výrobní, zpracovatelský a spotřebitelský:

- Výrobní odpad je odpad hutní a slévárenské výroby. Jsou to např. nálitky, vtoky, zmetky při lití, odřezky, třísky a zmetky při válcování, kování a lisování (tzv. nový odpad). Tento odpad lze bez obav sázet i bez kontroly chemického složení do tavicích pecí.
- Zpracovatelský odpad vzniká při zpracování polotovarů ve strojárnách, dílnách apod. Jde o třísky, odřezky, výseky, zmetky při lisování, obrábění apod. Tento odpad se též označuje jako nový odpad.
- Spotřebitelský odpad jsou vytríděné demontované součásti a dílce z údržby nebo z vyřazených strojů a zařízení, opotřebované nebo neupotřebitelné předměty, např. vyřazené kabely a vodiče, síta, sběr kovového odpadu apod. Tento odpad se označuje jako starý odpad.

Mezi odpady čisté mědi a slitin mědi se řadí:

- měď elektrovodná- zejména kabely a vodiče (odpady s obsahem Cu 99,8 %)
- měď čistá – pro konstrukční účely (obsah Cu 99,5 %)
- cínová bronz – Cu-Sn obsah cínu 0,8-13 %, pro elektrotechnické účely, chemický průmysl, pružiny, dráty pro tkaná síta atd.,
- bronz hliníkový – Cu-Al obsah hliníku 5-10%, může být i Fe, Ni. Armatury, ložiska, strojní součásti,
- bronz niklový – Cu-Ni (Ni 30-45%), nikelin, kondenzátory, pro stavbu lodí, konstantan, elektrotechnika
- bronz olověný – Cu-Pb obsah Pb 20-30%,
- bronz červený – Cu-Sn-Zn (Sn 5-10%, Zn, Fe, Cu zb.) armatury, čerpadla, pánve, ventily aj.
- Ms 95 – tombak
- Ms 90 – tombak červený
- Ms 85 – tombak zlatý
- Ms 80 – tombak světlý
- Ms 70 – tombak žlutý
- Ms 67,68 – polotombak
- Ms 58-63 – mosaz
- Ms 60Sn – mosaz zvuková
- Ms45Ni14 – mosaz niklová

Tyto čisté materiály po vytrídění a přesné specifikaci se taví jako druhotný materiál a tavenina se po dolegování používá ve slévárenství. Pro procesy tavení a dalšího zušlechťování těchto odpadů se postupuje podle dále uvedených způsobů.

4.3. Třídění odpadů na bázi mědi

Odpad se třídí podle chemického složení, podle tvaru a rozměru, popř. podle stupně znečištění mechanickými nečistotami (podle druhů). Nejdůležitější třídění je podle chemického složení, které se provádí zásadně dvojím způsobem, a to buď podle značek materiálu, nebo podle tříd. Při třídění se využívají spektrální nebo rentgenové spektrofotometry.

Podle značek materiálu se třídí pouze nový odpad, vyskytuje-li se ve větším množství. Menší množství odpadu nebo starý odpad se třídí podle tříd, které jsou označeny podle obsahu základního kovu a podle způsobu zpracování (např. měď a její slitiny tvářené, měď a její slitiny slévárenské, nevytríděný rafinační odpad mědi a slitin mědi, zůstatkový materiál mědi a slitin mědi).

Podle tvaru se třídí odpad do devíti skupin:

1. kusové odpady nové,
2. plechové odpady nové,
3. odpady neizolovaných drátů nové,
4. kusové odpady staré,
5. plechové odpady staré,
6. odpady neizolovaných drátů staré,
7. odpady izolovaných drátů a kabely,
8. třísky,
9. zůstatkový materiál.

Každá skupina má několik podskupin podle rozměrů, popř. podle jiné charakteristické vlastnosti (např. kusový odpad nový neupravený, vhodný pro tavení v peci, vhodný pro tavení v kelímcích apod.).



Obr. 4.1 Cu trubkový odpad – čistota 99,5 % Cu



Obr. 4.2 Cu drát čistý lakovaný



Obr. 4.3 Cu drát poštovní bronz



Obr. 4.4 Nábojnice – mosaz Ms70



Obr. 4.5 Cu drát opředený



Obr. 4.6 Cu odpad pocínovaný

Úprava odpadu je první částí pracovního postupu při zpracování odpadu. Úpravou odpadu se má zajistit vytavení jakostních kovů a slitin, snížit propal a obecně ztráty kovu, snížit spotřebu paliva, energie a struskotvorných látek a umožnit hospodárně využít dopravních prostředků, prostorů k uskladnění a rovněž i pracovních sil.

Z odpadu se při úpravě odstraní nečistoty a příměsi, které jsou v něm obsaženy buď volně, nebo jsou s ním pevně spojeny - pomíchaný odpad se roztrídí na jednotlivé skupiny a druhy. Poté se upraví na tvar a rozměry vhodné pro sázení do pecí a jiných hutních zařízení. Rozměrovou úpravou se rozumí postupy uvedené v předchozích kapitolách. Na obrázcích 4.1 až 4.6 jsou uvedeny některé z čistých odpadů mědi a slitin mědi.

4.4. Zpracování odpadů mědi a slitin mědi

Vytríděné odpady se nejčastěji přetavují v menších tavících pecích s různým typem ohřevu nebo se mohou přetavovat přímo v šachtové peci. Některé typy odpadů se mohou zpracovávat i hydrometalurgicky a elektrometalurgicky.

4.4.1 Pyrometalurgické zpracování odpadů mědi

□ Tavení odpadů mědi, mosazí a bronzů

Tavení odpadů mědi, mosazí a bronzů se provádí v menších tavících pecích s různým typem ohřevu tehdy, je-li materiál vytríděn na značku nebo skupinu obdobných značek. Jedná se o materiál relativně čistý, který není nutno tavit s rafinačními odpady nebo se zůstatky. Takto přetavený a vyrafinovaný materiál je dále průmyslově zpracováván.

Typ ohřevu v tavících pecích:

- odporový ohřev
- indukční ohřev
- obloukový ohřev
- ohřev plynem
- ohřev topným olejem
- ohřev pevným palivem
- speciální ohřev – iontový, plazmový, laserový.

1. Tavení odpadů mědi, mosazí a bronzů v menších tavících pecích

Pro procesy tavení se používá celá řada tavících zařízení. Mezi ně patří pece stacionární, otočné, rotační, nístějové, elektrické obloukové pece, indukční pece kanálkové nebo kelímkové, plynové pece aj. Pro urychlení a tavení velkého objemu čistého kovu se používají i pece šachtové.

Základem pro dobrý tavící proces je provedení dávkování. Nejdříve se dává lehký odpad (plech, dráty) upravený lisování do balíků. Následně se přidává kusový odpad. Takto se dává materiál do vyhřáté pece s teplotou 1350 – 1450 °C. K tavenému kovu se přidávají krycí soli.

Pro měď a slitiny mědi se pro EOP (elektrická odporová pec) přidává jako krycí sůl kalcinovaná soda s obsahem 60% Na_2O , dále kazivec CaF_2 (40%), síran sodný Na_2SO_4 , borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. Dále je nutno přidávat i přísady k zabezpečení rafinace taveniny. Mezi rafinační přísady patří Cu okuje, písek SiO_2 nebo ledek sodný NaNO_3 .

Bronzy se taví nejčastěji v nístějových pecích nebo kelímkových pecích. Jako ochranná vrstva se používá dřevěné uhlí, kryolit, kazivec, kalcinovaná soda.

Pro tavení mosazí se používají nejčastěji elektrické indukční pece kanálkové (obr. 4.7). Jako krycí vrstva se používá koks.

Funkce krycí vrstvy:

- Zabraňuje reakcím taveniny s pecní atmosférou, naplynění tj. pohlcování jednotlivých složek atmosféry do kovu.
- Snižuje intenzitu tékání těkavých složek Sn a Zn.



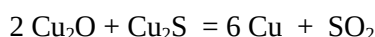
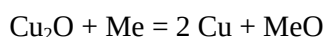
Obr. 4.7 Tavení mosazi v indukční peci s odsáváním

2. Procesy rafinace mědi, mosazí a bronzů

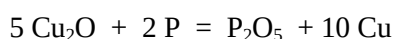
Záměrem procesů rafinace je snížit obsah plynů (vodík, kyslík) a odstranit nekovové vměstky a příměsi.

a) Odstranění rozpuštěných kovových příměsí Fe, Al, Si, Mn

Odstranění těchto kovů je prováděno tzv. oxidační rafinací, kdy je tavenina probublávána vzduchem, vodní parou nebo se přidávají do taveniny měděné okuje. Při tomto procesu probíhají základní reakce:



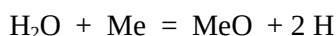
Proces probíhá při teplotě 1100 – 1160 °C, používá se zejména u bronzů s obsahem Sn pod 3 %. Odstranění přítomného Cu_2O rozpuštěného v Cu se provádí desoxidovadlem P, Li, B, Ca. Nejčastěji se používá P ve formě fosforové mědi (předslitina čisté mědi s 8–15% P). Při procesu dochází k tvorbě oxidu fosforu, který v plynné formě odtéká:



Provádí se rovněž kombinovaná desoxidace, kdy se nejprve použije P a následně Li.

b) Odstranění obsahu rozpuštěných plynů ve slitině (vodík)

Vodík, který se dostává do taveniny z vlhkosti vsázky. Vodík je nutno z taveniny odstranit, neboť způsobuje pórovitost odlitků. Voda (vlhkost) je rozkládána kovem, při čemž vzniká atomární vodík:



Dalším zdrojem vodíku je metan CH_4 . Tento uhlovodík v atmosféře pece při určitých teplotách ($t \sim 800^\circ\text{C}$) disociuje:



Snižování obsahu vodíku se provádí pomocí inertních plynů Ar, N.

3. Odstranění nerozpustných oxidických vměstků

Odstranění nerozpustných oxidických zbytků se provádí filtrací aktivní (zachycování vměstků na filtru v důsledku adsorpce nebo chemisorpce) nebo neaktivní (mechanické zadržení nečistot).

4. Tavení odpadů mědi a slitin mědi v šachtové peci

Odpady mědi a slitin mědi

Odpady mědi a slitiny mědi se často taví v šachtové peci. V této peci se zpracovávají méně hodnotné odpady mědi, jako jsou malé elektromotory, poměděné plechy, strusky, pelety, amortizační odpady, elektrošrot aj. Tato klasická pyrometalurgická recyklace se sestává z následujících etap:

4. 1. tavení v šachtové peci
4. 2. konvertorování černé mědi
4. 3. pyrometalurgická rafinace
4. 4. elektrolytická rafinace

4.1. V šachtové peci se zpracovávají méně kvalitní druhy netříděných odpadů a většinou je nutné ztuhnout vsázku jemnozrnných odpadů. K tomu se využívá proces peletizace nebo aglomerace.

Tavení v šachtové peci je redukční proces, kde vsázku tvoří (obr. 4.8):

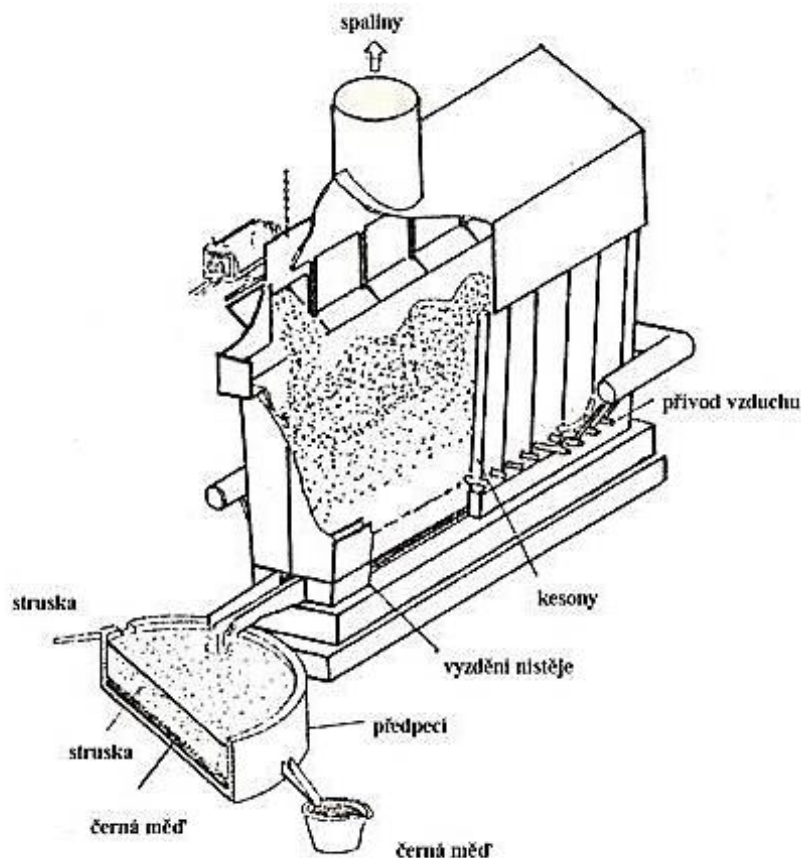
- kusový odpad
- aglomerát
- koks
- vápenec, dolomitický vápenec
- křemen



Obr. 4.8 Skládka odpadů mědi, vrstvení vsázkového materiálu před vsazením do šachtové pece

Šachtová pec (obrázek 4.9) je vyzděná šamotovým materiálem. Plášť pece je chlazen vodou (obr. 4.10). Vrchní část pece se nazývá sazebnou, dolní část nístějí. Celá pec může být od sazebny směrem k nístěji rozdělena na 5 teplotních zón, které charakterizují procesy v nich probíhající. V 1. zóně (teplota plynů v této zóně 400-600 °C) dochází k sušení vsázky, jejímu ohřívání. Exotermickými reakcemi se zvyšuje teplota plynu na 650-800 °C. V 2. zóně při teplotě 600-1000 °C dochází k disociaci uhličitánů, natavení mosazí a začínají procesy redukce oxidů neželezných kovů a železa. Ve 3. zóně (1000 – 1300 °C) se dokončují redukční pochody, vsázka je úplně roztavená a vzniká tzv. černá měď, struska. Dokončuje se i úplné odtěkání těkavých složek. V další, 4. zóně, tavenina protéká žhavým koksem do nístěje, tzn. 5. zóny. Tam dochází ke koncentrování a oddělování produktů tavení a následuje:

- odpich černé mědi (80-87 % Cu) do předpecí a usazováku
- odpich strusky (pokud je obsah Cu < 1,5 % jde na odval, pokud je obsah Cu > 1,5% následuje flotační úprava na koncentrát o obsahu Cu 20%, který je dále upravován a přidáván zpět do vsázky).



Obr. 4.9 Schéma šachtové pece s předpecím



Obr. 4.10 Pohled do šachtové pece a z boku na chlazení a přívod vzduchu

4.2. Konvertorování černé mědi se provádí v měďařském konvertoru (obr. 4.11). Při procesu konvertorování dochází k odstranění nežádoucích příměsí, které jsou obsaženy v černé mědi (80-87 % Cu). Snižování obsahu nečistot Pb, Zn, Sn, Fe, Sb, Co je zajišťováno oxidačním tavením. Oxidačním tavením (konvertorováním) dochází k přímé reakci mědi s kyslíkem, který je vháněn tryskami pod hladinu lázně za vzniku oxidu měďného. Pořadí oxidace nečistot závisí na afinitě příměsí ke kyslíku a na jejich koncentraci v tavenině. Vsázka pro konvertorování černé mědi je:

- černá měď - dává se do konvertoru většinou v tekutém stavu ze ŠP
- bohatý měděný odpad (Cu asi 80%)
- koks jako palivo
- křemen

Produkty konvertorování černé mědi jsou:

- černá měď 97-98,5 % Cu určená pro pyrometalurgickou rafinaci (obr. 4.12)
- konvertorová struska s obsahem cca 30 % Cu, která se po úpravě vrací zpět do šachtové pece (vratná struska)
- konvertorové úlety – převažují oxidy olova a zinku, zpracovávají se redukčním tavením na slitinu Zn-Pb



Obr. 4.11 Konvertorová hala – pohled na konvertory



Obr. 4.12 Bloky černé mědi

□ Pyrometalurgická rafinace

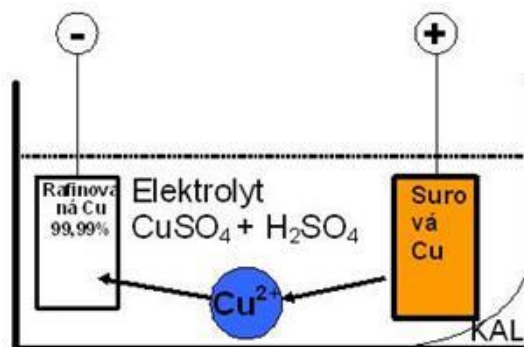
Pyrometalurgická rafinace Cu je přetavení černé mědi v kyselé vyzděných plamenných pecích. Zde dochází k okysličení příměsí vzduchem dmýchaným do kovové lázně a nečistoty přecházejí do strusky. Vzniká struska s obsahem Cu až 45% (rafinační struska), která se dále zpracovává v konvertorech nebo v šachtových pecích. Výsledkem pyrometalurgické rafinace je hutní měď s obsahem nečistot do 1%. Takto rafinovaná Cu s čistotou 99,5-99,8 % (hutní Cu) se elektrolyticky rafinuje. Hutní anodová měď se odlévá do anod o hmotnosti asi 280 kg (obr. 4.13).



Obr. 4.13 Odlévání anod, anoda ze surové mědi - odlitek (elektroda určená k rafinaci)

□ Elektrolytická rafinace

Elektrolytická rafinace mědi je proces, při kterém působením stejnosměrného elektrického proudu dochází k vyloučení požadovaného kovu na katodě. Tento proces je schematicky znázorněn na obrázku 4.14.



Obr. 4.14 Schéma rafinační elektrolýzy

Při elektrolytické rafinaci dochází postupně k rozpouštění měděné anody a k následnému vylučování mědi na katodě. Při tomto procesu, který probíhá v roztoku síranu měďnatého okyseleném kyselinou sírovou, je takto vyloučená měď asi o řád čistší než vstupní materiál. Nečistoty se shromažďují v tzv. anodovém kalu (zejména ušlechtilé kovy) a částečně se rozpouštějí v elektrolytu. Teplota procesu je udržována v rozmezí 50-60 °C. Celý proces, který je nazýván rafinační elektrolýzou, je možno znázornit následovně:

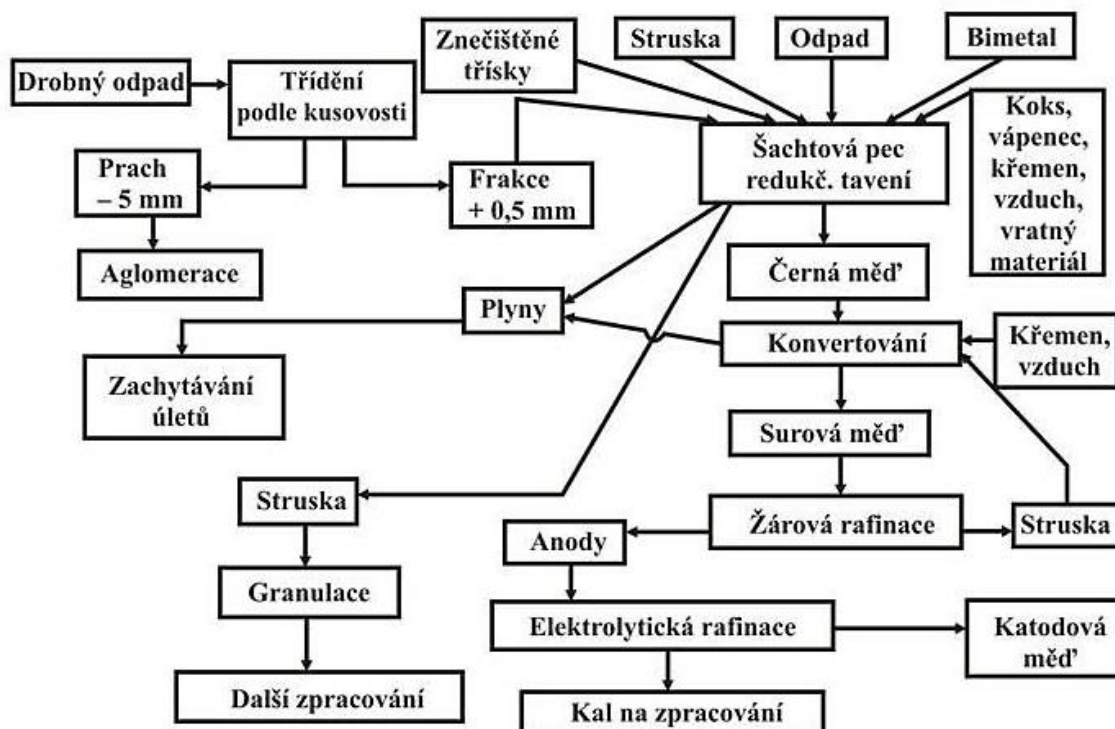
Cu katoda - matečný plech / $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ / měděná anoda

Procesy na anodě $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

Procesy na katodě $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$

Produkty elektrolytické rafinace jsou následující :

- katodová měď o čistotě min. 3N8
- anodové kaly – měď s obsahem ušlechtilých kovů a hmotnosti cca 0,5–1,2 % hmotnosti vstupní anody



Obr. 4. 15 Schéma pyrometalurgického zpracování odpadů mědi

Samotné zpracování anodových kalů bude uvedeno v kapitole o zpracování odpadů ušlechtilých kovů. Celkový přehled pyrometalurgického zpracování kovového odpadu na bázi mědi a slitin mědi v šachtové peci je uveden na obr. 4.15.

4.4.2 Hydrometalurgické zpracování odpadů mědi

Hydrometalurgické zpracování mědi se provádí v menším měřítku než zpracování pyrometalurgické. Většinou se jedná o zpracování polymetalických odpadů nebo získaných produktů z jiných procesů. Hydrometalurgické procesy sestávají z procesů předúpravy materiálů pro další hydrometalurgické zpracování a vlastních hydrometalurgických pochodů.

□ Předúprava odpadů

Tento postup je nutno provádět, pokud je povrch odpadů znečištěn mazadly, oleji, barvami, což by bránilo přísunu vhodného činidla k povrchu kovu. Odstranění těchto nečistot se může provádět:

- žíhání – spálení nečistot z povrchu. Tento postup však není vhodný, neboť spalováním vzniká řada nežádoucích plynných produktů.
- odmašťováním v horkých roztocích uhličitanu sodného Na_2CO_3 s přidáním hydroxidu sodného. Při tomto postupu je potřeba velkého množství vody a následně je nutno tyto odpadní vody čistit.

□ Vlastní hydrometalurgické zpracování

Základem jsou chemické procesy - působení vodných roztoků chemických činidel.

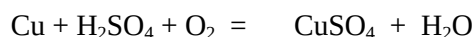
Pro proces loužení se nejčastěji používá kyselina sírová, kdy takto lze zpracovat zejména odpady kompaktní mědi, měděné okuje nebo anodový kal z elektrolýzy mědi. Procesy loužení mohou probíhat za normálních podmínek v nádržích za stálého míchání a provzdušňování při teplotě 75-85°C nebo mohou tyto procesy probíhat v autoklávech za zvýšených teplot a tlaků. Závěrečnou etapou procesu je extrakční elektrolýza, která probíhá v systému s nerozpustnou olověnou katodou $\text{Pb}^+/\text{CuSO}_4/\text{Cu}^-$.

Dalším postupem je loužení amoniakální, kdy se jako loužidla používá směsné loužidlo uhličitanu amonného se čpavkem nebo síran amonný se čpavkem ($\text{NH}_3 + (\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ nebo $\text{NH}_3 + (\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$). Výluh se zpracovává amoniakálně-destilačním srážením, kdy se z komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3$ vysráží CuCO_3 ($\text{CuO} + \text{CO}_2$). Železo aminokomplex netvoří a dá se lehce od mědi oddělit.

Z výše uvedených postupů je možno uvést několik příkladů postupu zpracování odpadů mědi hydrometalurgicky:

1. Výroba modré skalice

Výroba modré skalice je postup zpracování odpadní mědi (zejména z anodových kalů), kdy výsledným produktem není kovová měď, ale chemická sloučenina – modrá skalice. Odpad mědi je loužen v kyselině sírové za současného promíchávání a provzdušňování kyslíkem. Vlastní reakce je následující:



Modrá skalice je následně získána krystalizací. Schéma je uvedeno na obr. 4.16.

2. Zpracování odpadních elektromotorů

Zpracování odpadních elektromotorů je jeden z postupů využívajících amoniakálního loužení kovové mědi přítomné jako Cu drát v odpadu. Celkový postup zpracování je následující:

- demontáž rotoru od statoru

- žíhání při 500-600°C s cílem odstranění barev, laků a mastnot
 - loužení v amoniakálním roztoku síranu amonného $\text{NH}_3 + (\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ za vzniku komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ /
 - Po rozkladu je výluh dále zpracován extrakční elektrolyzou za použití nerozpustné Pb anody
- $\text{Pb}+ / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 / \text{Cu}-$

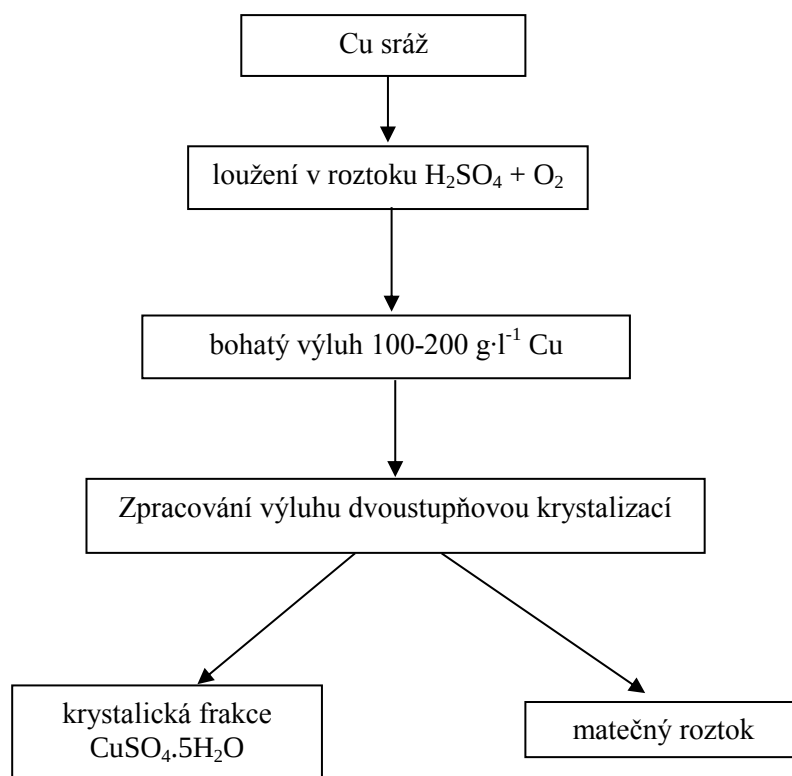
3. Separace mědi z chudých roztoků

Tato separace je prováděna u roztoků, které mají malý obsah mědi ($0,5 - 15 \text{ g Cu} \cdot \text{l}^{-1}$), kdy zpracování je prováděno:

- na kov - cementací pomocí Fe
- na chemický koncentrát - srážením

4. Ostatní procesy

K ostatním procesům zpracovávajícím zejména chudé výluhy s cílem zvýšit koncentraci mědi ve výluhu patří procesy extrakční a sorpční a dále procesy iontové výměny.



Obr. 4.16 Schématický postup výroby modré skalice

4.5. Toxicita mědi

Měď patří mezi esenciální prvky pro lidský organismus. Je nezbytná pro růst a vývoj kostí, pojivových tkání, mozku, srdce a dalších orgánů. Uplatňuje se při tvorbě hemoglobinu a některých enzymů a při vstřebávání a metabolismu železa. Je také důležitá pro správné využití vitamínu C. U dětí se nedostatek mědi projevuje fyzickou a duševní retardací. Vysoké dávky mědi způsobují žaludeční a střevní bolesti, poškození jater a ledvin a anemii. Některé sloučeniny mědi dráždí kůži, po opakovaných expozicích mohou způsobovat záněty. Mohou také vyvolat zánět spojivek. Měď je esenciálním prvkem pro živočichy a vyšší rostliny, ve větším množství je však značně toxická pro vodní organismy (algicidní preparáty).



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady mědi a slitin mědi

Zpracování odpadů mědi a slitin mědi



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady mědi a slitin mědi?
2. Jak se třídí odpady na bázi mědi?
3. Jaké jsou pyrometalurgické metody zpracování odpadů mědi a slitin mědi?
4. Jaké jsou hydrometalurgické metody zpracování odpadů mědi a slitin mědi?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] BURKOVÍČ, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [4] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [5] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [6] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [7] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [8] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143 s.

5. Odpady olova



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady olova a jeho slitin
- popsat metody zpracování odpadů olova a jeho slitin
- popsat základní složky autobaterií a postup jejich recyklace



Výklad

5.1. Olovo a slitiny olova

Olovo má malou elektrickou a tepelnou vodivost, je odolné proti koncentrovaným kyselinám a jiným chemickým vlivům, je dobře tvařitelné za tepla i za studena, dobře se odlévá. Tyto vlastnosti mu dávají velkou funkční hodnotu, jak v jeho čisté formě, tak ve slitinách a sloučeninách. Páry a sloučeniny olova jsou jedovaté! Olovo dle technického třídění patří mezi obecné těžké neželezné kovy s nízkou teplotou tání.

Vlastnosti:

značka	Pb (Plumbum)
atomová hmotnost	207,19 g·mol ⁻¹
hustota	11,34 g·cm ⁻³
teplota tání	327,4 °C
teplota varu	1744 °C

Aplikace:

Olovo je využíváno od dávnověku, avšak jeho využívání je v poslední době omezováno vzhledem k jeho prokázané toxicitě. Provozně důležitá teplota je 550 °C, neboť při této teplotě taveniny dochází k intenzivnímu tékání olova do okolní atmosféry. Jeho využití je ale v řadě případů nezbytné, nejčastěji je používáno při výrobě akumulátorů, ze kterých je zpětně recyklován. Další použití je jako ochrana proti RTG záření, jako ložiskový kov. Dále se používá pro výrobu zemních kabelů (opláštění), střeliva, pájek, zásobníků na kyselinu sírovou a další. Monopolním výrobcem olova v ČR je firma Kovohutě Příbram nástupnická, a.s., kde se zpracovává okolo 30 kt olova ročně. Převážně se zde zpracovává olovo akumulátorové (cca 25 kt/rok). Olovo patří mezi rizikové kovy a odpady obsahující olovo jsou hodnoceny jako nebezpečný odpad.

Ze slitin olova se nejčastěji používán tzv. tvrdé olovo s obsahem antimonu 0,5-17%, čímž se zvýší tvrdost a pevnost materiálu. Tato slitina se používá na mřížky akumulátorů a zařízení pro chemický průmysl. Další jsou olovnaté pájky – slitiny Pb s cínem, přidává se i kadmium, stříbro nebo měď. Tyto slitiny s nízkým bodem tání se používají v elektrotechnice a radiotechnice. Dnes je jejich použití omezeno a nahrazují se bezolovnatými pájkami. Ložiskové kovy jsou slitiny Pb-Sn-Sb s přídavkem Cu a Ni. Legování zajistí dosažení potřebných vlastností – pevnosti v tlaku, dobrých kluzných vlastností a dobré tepelné vodivosti. Liteřina, slitina Pb-Sn-Sb, byla používána pro písma v tiskárnách (nízká teplota tavení, určitá tvrdost, dobrá slévatelnost).

5.2. Charakteristika odpadů olova

Podle normy ČSN 421331 můžeme odpady olova rozdělit na:

- čisté Pb – odřezky při obrábění
- tvrdé olovo – slitiny olova s antimonem (Sb do 10%)
- ložiskové kovy – obsah Sn max. 10%, Sb max. 15%
- měkké Pb – opláštění kabelů (nečistoty do 5%)
- zůstatky Pb – strusky, popely, stěry, úlety
- akumulátorové olovo – buď jako samotné desky nebo jako celé akumulátory

Na obr. 5.1-5.4 jsou uvedeny některé z druhů odpadů.



Obr. 5.1 Pb akumulátory bez kyseliny



Obr. 5.2 Pb desky z akumulátorů



Obr. 5.3 Pb akumulátory s kyselinou



Obr. 5.4 Pb měkké odpady z demontáže kabelů

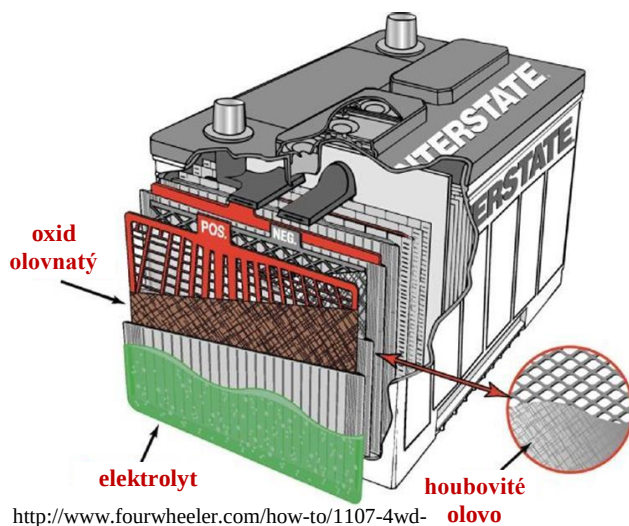
5.2.1 Olověné akumulátory – nejčastější odpad olova

Poněvadž je v EU primárních zdrojů olova málo, dodává více než 50 % spotřeby olova průmysl druhotné rafinace. Olověné kyselinové akumulátory do automobilů jsou hlavním zdrojem (80 %) pro sekundární zpracování (v ČR Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.). Sekundární výroba Pb je převážně z autobaterií tavením v šachtové peci.

Akumulátorové baterie jsou amortizačním odpadem a můžeme je rozdělit na:

- a) akumulátorové baterie (autobaterie) – motorová vozidla, elektrické vozíky aj.,
- b) stabilní baterie – kina, nemocnice, jaderné elektrárny,
- c) trakční baterie – ještěrky, vysokozdvizné vozíky.

Autobaterie (někdy také obecněji akumulátor) je zdrojem elektrické energie v motorových vozidlech (obr. 5.5). Jedná se o chemický zdroj elektrické energie. Z autobaterie se energie dodává pouze, je-li motor v klidu, pokud motor běží, tak je zdrojem elektřiny alternátor či dynamo. Autobaterie je sestavena z článků, každý má napětí přibližně 2,1 V. Skládá se z nádoby (plastu – polypropylen, dříve i ebonit nebo PVC), deskových elektrod (kladná - PbO_2 , záporná - houbovitě olovo), separátoru (deska z elektricky nevodivého materiálu, která je vložena mezi dvě elektrody), a elektrolytu (obvykle $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, při hustotě $1,285 \text{ kg/dm}^3$). Olovo se používá kvůli schopnosti dodat najednou velký proud (při startování vozidla) bez poškození.



<http://www.fourwheeler.com/how-to/1107-4wd-exploring-automotive-batteries/>



<http://www.castleconsultants.in/non-fer-leed-plate.html>

Obr. 5.5 Složení autobaterie, mřížky

□ Proces zpracování odpadních olověných akumulátorů

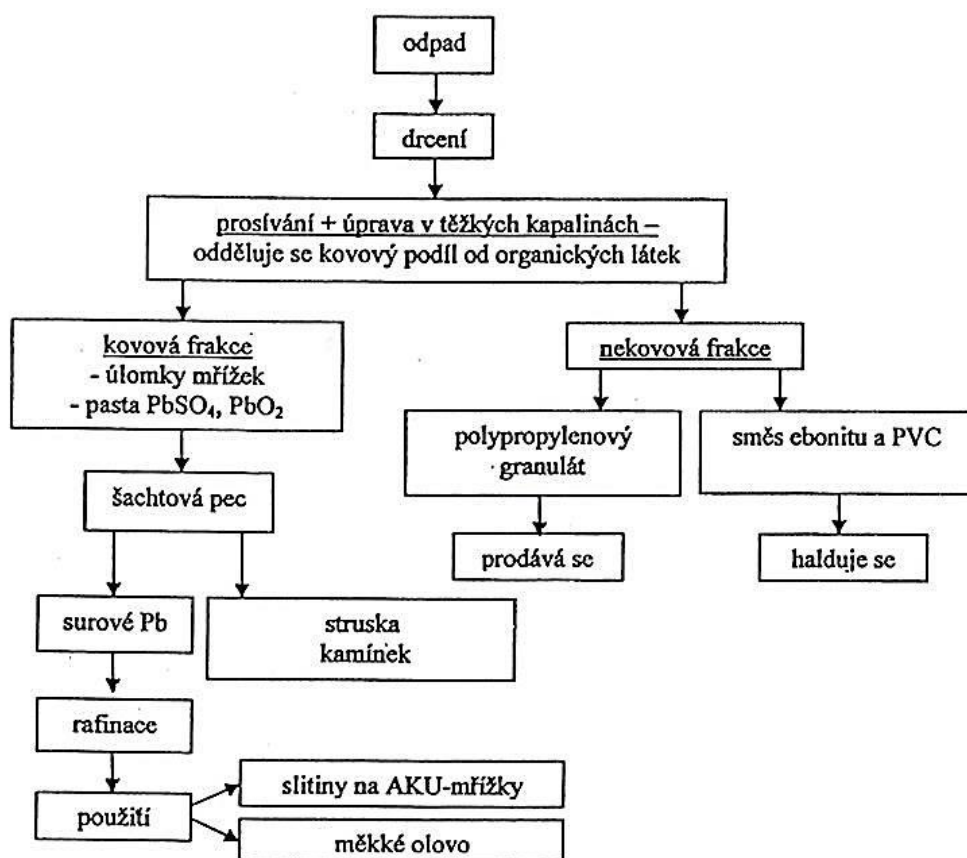
Proces zpracování odpadních olověných akumulátorů je možno rozdělit:

1. Zpracování s mechanickou úpravou
 - a) úplné rozdužení akumulátorů (obr. 5.6)
 - b) částečné rozdužení akumulátorů (obr. 5.7)
 - c) rozdužení s využitím kryogenní techniky a následné hydrometalurgické zpracování

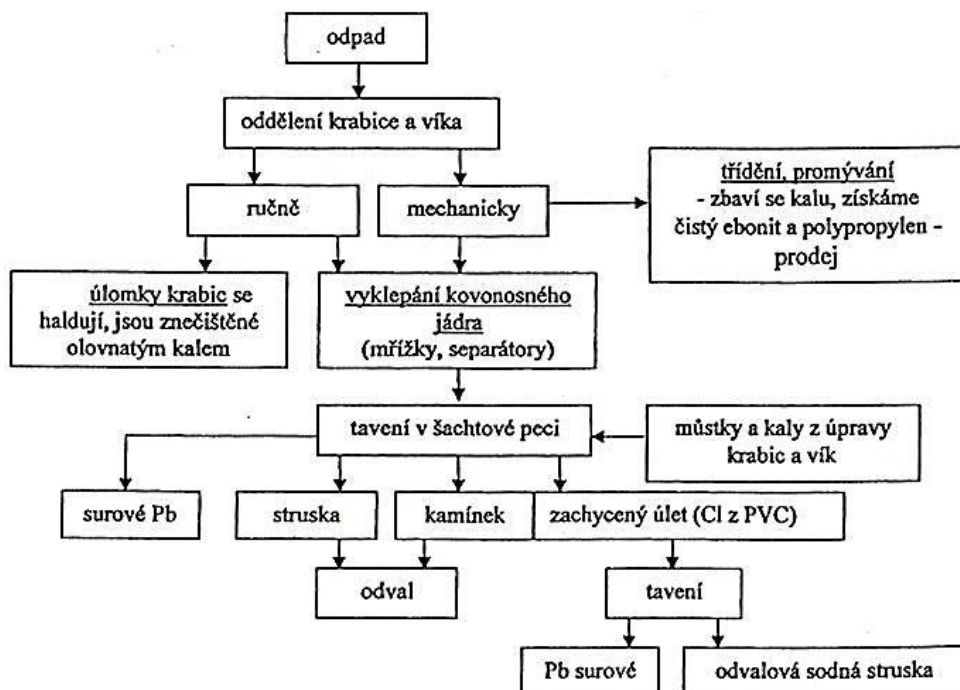
Podstatou zpracování odpadních akumulátorů je oddělení jednotlivých složek baterie. Baterie jsou zbaveny kyseliny, drceny a tříděny do různých frakcí pomocí automatických zařízení (MA a CX proces). Z akumulátorů po vytrídění mohou být využity olověné mřížky, síranová pasta a polypropylen.

MA a CX procesy používají kladivové mlýny pro drcení celých baterií. Rozdrcený materiál se třídí na frakce kovové, síranovou pastu, polypropylen, nerecyklovatelný plast a gumu, a zředěnou kyselinu sírovou. Některé procesy používají jemnější mletí pro lepší třídění. Kyselina se neutralizuje a síran sodný krystalizuje a používá se dále. Polypropylen se pokud možno recykluje. To je silně závislé odbytu. Hlavně kvůli tavení se v CX procesu síranová pasta odsiřuje sodou nebo NaOH. Olovo a odsiřená pasta se taví nejčastěji v rotačních pecích, jiné agregáty se nepoužívají často.

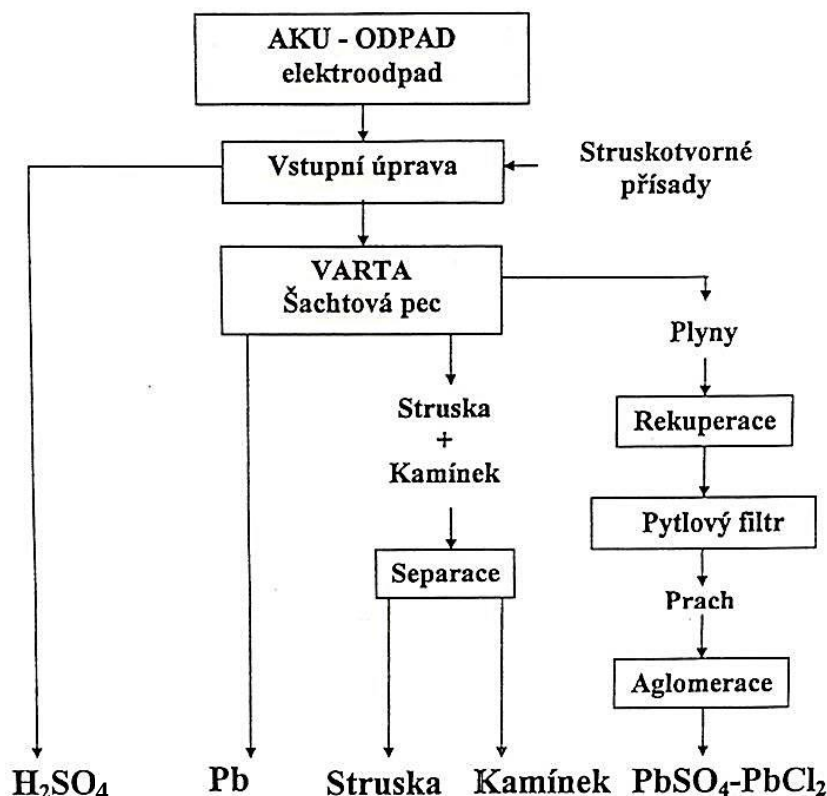
2. Přímé metalurgické zpracování – technologie VARTA využívaná v Kovohutích Příbram nástupnická, .a.s. (obr. 5.8).
3. Zpracování akumulátorových zbytků.



Obr. 5.6 Schéma úplného rozdružení Pb akumulátorů



Obr. 5.7 Schéma částečného rozdružení Pb akumulátorů



Obr. 5.8 Přímé metalurgické zpracování – technologie VARTA

5.3. Třídění a zpracování odpadů olova

Odpady olova se zpracovávají pyrometalurgicky. Podle typu odpadu a jeho množství se volí různé typy pecních agregátů. Z tohoto hlediska můžeme provádět tavení:

- tavení v kotlích
- tavení v nístějových pecích
- tavení v elektrických pecích
- tavení v krátkých bubnových pecích
- tavení v šachtové peci.

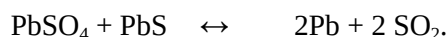
a) Tavení v kotlích

Tavení v kotlích je nejjednodušší postup zpracování Pb odpadů vzhledem k nízkému bodu tání $327,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota tavení by neměla překročit $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takto se zpracovávají odpady Pb jako jsou svítky, folie, odpady z kabelů, z chemických zařízení, nádrží aj. Odpady by měly být bez oxidů, sulfidů, síranů. Kotle jsou vytápěny mazutem, olejem, plynem nebo elektricky. Teplota tavení se dodržuje na úrovni $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ neboť při vyšších teplotách dochází k odpařování olova a jeho oxidaci na oxid. Tavení probíhá pod vrstvou dřevného uhlí, olovo se po roztavení promíchá, následně se sníží teplota na $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, stáhnou se stěry a olovo se odlije.

b) Tavení v nístějových pecích

Výhodou v tomto případě je, že se mohou zpracovávat jemnozrnné prachové materiály bez předchozího zkusování. V nístějových pecích se zpracovává odpad obsahující vyšší množství oxidů, sulfidů nebo síranů. Mezi tyto odpady patří i odpady olověných akumulátorů. Teplota tavení je více než $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po nadávkování materiálu se vsázka ohřeje na $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do úplného roztavení vsázky. Potom se tavenina chvíli nechá odstát, aby proběhly patřičné reakce a oddělila se struska. Poté se olovo vypouští do kotle a nechá se ochladit na přibližně $390\text{ }^{\circ}\text{C}$. Následně se z pece

vypustí struska, která se pak zpracuje v šachtových pecích. Základní reakce při tavení v nístějových pecích:



c) Tavení v krátkých bubnových pecích

Pro krátké bubnové pece může být vsázkou jemný akumulátorový odpad, jemné popely, strusky i chudé zůstatky. Bubnová rotační pec je na obr. 5.9. Rychlost otáčení pece je 1-8 ot/min, teplota tavení 1 100 – 1 200 °C. Teplo je dodáváno plynovými hořáky, přičemž se nahřívá vyzdívka a od ní vsazovaný materiál. Nevýhodou je krátká životnost vyzdívky.



Obr. 5.9 Krátká bubnová pec

d) Tavení v elektrických pecích

Elektrická odporová pec se používá pro tavení druhotných materiálů, kdy se používá otevřená tavná lázeň pokrytá koksem. Suroviny jsou dávkovány na povrch lázně, kde reagují, vytváří kov a malé množství strusky. Kov i struska jsou průběžně periodicky odpouštěny. Odpadní plyn obsahující oxid uhelnatý je spalován, prach z plynu je zachycován a zpětně zpracováván.

U elektrické obloukové pece se teplota zajišťuje přechodem proudu přes strusku elektrickým obloukem mezi elektrodami a vsázkou. Regulace teploty se provádí změnou napětí a hloubkou ponoru. Významný přínos je malé množství koksu jen na redukci.

e) Tavení akumulátorového Pb odpadu v šachtové peci

Zpracování olova a olověných zůstatků v šachtové peci je nejběžnějším postupem zpracování těchto druhů odpadů. Pro vlastní zpracování se používají celé akubaterie zbavené kyseliny, jemný olověný prach a zůstatky je nutno před prosazením briketovat nebo aglomerovat tak, aby nedocházelo k ucpání sloupce vsázky. Obsah jemného podílu může být do 25 %.

Vsázku do šachtové pece při zpracování odpadů akumulátorů tvoří:

- akumulátory zbavené kyseliny, akumulátorové desky, měkké olovo, při tzv. stříbrné kampani dále odpady z fotoprůmyslu, elektropad
- vratná struska
- kamínek
- koks
- vápenec
- křemen resp. olovnaté sklo (obrazovky)
- Fe třísky
- soda.

Procesy probíhající v šachtové peci mají redukční charakter. Při procesech probíhajících za přítomnosti redukovačů se redukce zabezpečuje hlavně tvořícím se oxidem uhelnatým. V šachtové peci tedy probíhá redukce oxidů olova, antimonu.

Během procesu v šachtové peci vzniká surové olovo (obr. 5.10), struska, kamínek, míšeň, úlety. Kamínek a struska se odlévají do kokil společně a po ochlazení se oddělí (obr. 5.11). Následně se jemný kamínek zpracovává v krátké bubnové peci a hrubý kamínek je možno zpětně dodávat do šachtové pece.



Obr. 5.10 Odlévání tekutého olova



Obr. 5.11 Struska a kamínek

□ Rafinace surového olova

Surové olovo obsahuje nežádoucí příměsi a kovy, které je nutno odstranit – rafinovat (obr. 5.12). Jedná se zejména o měď, zinek, cín, antimon, bismut a drahé kovy, které se do vsázky dostanou při etapách zpracování elektroodpadu nebo odpadů z fotografického průmyslu. Celý postup rafinace má přesně stanovený postup. Surové olovo obsahuje 95 – 96 % Pb, rafinací se jeho obsah zvýší na 99,5 %.

Jednotlivé etapy rafinace jsou následující:

1. Odstěrování a odstraňování mědi se provádí pouhým vymícháváním při teplotách kolem 500 °C. Mechanické nečistoty vyplouvají přitom vlivem rozdílu hustot na povrch olověné lázně, odkud se stahují jako tzv. stírka.
2. Odstraňování Sn, Sb a As - k odstranění arzenu, cínu a antimonu z olova se využívá jejich větší afinity ke kyslíku ve srovnání s olovem. K jejich oxidaci se v průmyslovém měřítku používá dnes pouze dvou způsobů: oxidace kyslíkem a oxidace ledkem sodným (Harrisování).
3. Odstranění drahých kovů z olova pomocí Zn - drahé kovy, zejména zlato a stříbro se odstraňují z olova Parkesovým způsobem. Tento způsob je založen na schopnosti těchto kovů vytvářet s kovovým zinkem intermetalické sloučeniny s vyšší teplotou tavení a menší hustotou, než má olovo.



Obr. 5.12 Rafinace a odlévání čistého olova

5.4. Toxicita olova

Olovo nemá esenciální význam pro člověka. 90 % přijatého olova se kumuluje v kostech, kde negativně ovlivňuje krvetvorbu, protože ruší tvorbu hemoglobinu. Olovnaté ionty jsou karcinogenní a olovo je klasifikováno jako pravděpodobný lidský karcinogen plic a ledvin.

Expozice olovem vede k poškození celé řady orgánů: ledvin a jater, nervového systému, červených krvinek, cév a svalstva. Při velkých expozicích dochází k oslepnutí, poškození mozku, křečím i ke smrti. Olovo negativně zasahuje do vývoje plodu a patrně ovlivňuje i jeho životaschopnost. Typickými příznaky otravy olovem jsou bledost obličeje a rtů, zácpa a nechut k jídlu, kolika, anémie, bolesti hlavy, křeče, chronická nefritida ledvin, poškození mozku a poruchy centrálního mozku a systému. Léčení spočívá v tvorbě komplexu a maskování Pb silným chelatačním činidlem. I stopy olova v okolním prostředí a potravě mohou vést při trvalém přísunu do organismu k následným těžkým onemocněním, protože olovo se v těle kumuluje a vylučuje se jen obtížně. Olovo se tělo jen těžko zbavuje. Jakmile se olovo dostane do organismu, uloží se do kostí a zubů. Tam může vydržet po mnoho let a postupně se uvolňovat do krve, odkud se pomalu vylučuje přes ledviny do moči a přes játra do žluči.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady olova a slitin olova

Zpracování odpadů olova a slitin olova

Recyklace autobaterií



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady olova a slitin olova?
2. Jak se třídí odpady na bázi olova?
3. Jaké jsou pyrometalurgické metody zpracování odpadů olova a slitin olova?
4. Jaké jsou základní složky autobaterií a jakým způsobem se recyklují v ČR?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] BURKOVIC, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.

- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „*Odpady neželezných kovů a jejich slitin*“.
- [4] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [5] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [6] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [7] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [8] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143 s.

6. Odpady hliníku a slitin hliníku



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady hliníku a jeho slitin
- popsat metody zpracování odpadů hliníku a jeho slitin



Výklad

6.1 Hliník a slitiny hliníku

Hliník patří mezi lehké kovy se střední teplotou tání. Svými vlastnostmi je to kov s dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí. S jinými kovy vytváří celou řadu slitin, jež nacházejí široké uplatnění v průmyslu.

Vlastnosti:

atomová hmotnost	26,98 g·mol ⁻¹
hustota	2,699 g·cm ⁻³
teplota tání	660,5 °C
teplota varu	2520 °C

Použití:

Použití hliníku je značně široké a zasahuje do mnoha průmyslových odvětví, mezi které patří strojírenství, slévárnictví, v ocelářském průmyslu jako dezoxidační přísada, chemický a elektrotechnický průmysl, obalová technika, dále výroba skla, barev a pigmentů a vodní hospodářství. V menší míře má zastoupení i tiskařský průmysl.

Slitiny:

- Al-Si – siluminy – jsou určeny ke slévání
- Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Ni, Al-Cu, Al-Mg – další slitiny určené ke slévání
- slitiny typu Al-Cu-Mg, Al-Mg-Si, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu (vzdušně tvrditelné) - jsou určeny ke tváření
- slitiny typu Al-Mg, Al-Mn (nevzdušně tvrditelné) - jsou určeny ke tváření

Použití slitin:

- strojírenství (odlitky, konstrukční součástky, různé profily, atd.)
- automobilový průmysl (části motorů, profily pro výplně dveří, pouzdra tlumičů, atd.)
- letecký průmysl (používají se slitiny na bázi Al-Li)
- potravinářský průmysl (obalová technika - alobal)
- elektrotechnika (kabely, dráty)
- stavebnictví (fasádní profily, profily pro výrobu dveří a oken, atd.).

6.2 Charakteristika odpadů na bázi hliníku

Podle normy ČSN 421331 odpady hliníku a jeho slitin můžeme rozdělit na:

A. Hliník tvářený

- Al tvářený o čistotě min.99,5% vhodný zejména pro elektrotechnické účely, hutnický

- Al-Cu-Mg slitiny (dural) s obsahy Cu max. do 8%, Mg max. 1,9 %, a dále je přítomen Si, Mn, Fe
 - Al-Mg (hydronal) slitina s Mg max. 7,0 %
 - Al-Cu-Mg-Ni s obsahem Cu max.4,5%, Mg max. 1,8%, Ni max. 2,25%
 - Al-Zn s obsahem Zn max.7,0%, Cu max. 2%, Mg max.2,8%
 - Al-Si (silumin) s obsahem Si max. 13%, Cu max.1,3%, Ni max.1,3%
 - ostatní tvářené slitiny
- B. Hliník slévárenský
- Al-Si (silumin) Si max. 13%, Mg max.0,4%, Mn max.0,5%
 - Al slitiny pístové Si max. 22%, Cu max. 2%, Ni max. 2%
 - Al-Mg s obsahem Mg max. 11%
 - Al-Si-Cu s obsahy Si max. 11%, Cu max. 8,5%
 - zůstatky hliníku a jeho slitin – stěry, strusky, popely aj.
 - netříděné odpady hliníku a hliníkových slitin.



Obr. 6.1 Běžné typy hliníkového šrotu

Běžné typy hliníkového šrotu (obr. 6.1):

pomíchaný odpad hliníkových slitin

Al mosazné trubky kondenzátorů

čisté litografické plechy

pomíchaný hliníkový odpad s nízkým obsahem mědi – odstřížky, zbytky

čisté pomíchané staré hliníkové plechy, hliníkové plechovky - staré, nové

hliníkovo-měděné radiátory/chladiče

nové dráty a kabely, čisté nebo pomíchané

ventily, špony, třísky, fólie, hliníkové stěry

nové hliníkové odlitky, výkovky, výlisky

odlitky z automobilového a leteckého průmyslu

izolované dráty, hliníkový šrot z autovraků

lithium-hliníkové slitiny ...

6.3 Zpracování odpadů na bázi hliníku

Pro zabezpečení efektivního zpracování je zpracovávání odpadu prováděno následovně:

- třídění a mechanická úprava
- tavení ve vhodných pecích s co nejlepším využitím
- odstranění nečistot správným složením vsázky a rafinací
- úprava chemického složení, příprava na lití, odlévání

Z hlediska životnosti má hliník, jako amortizační odpad, následující omezení:

- krátká životnost (folie, tuby, obaly) 1–2 roky
- střední doba životnosti (nádoby, Al v dopravě) 3–7 let
- dlouhá doba životnosti (elektrotechnika, stavebnictví aj.) 50 let

□ Tavení Al odpadu

Samotné tavení hliníku je ve velké míře ovlivněno vysokou schopností hliníku reagovat s plyny (kyslík, vodík, dusík, vodní pára, CO_2 , uhlovodíky). Tato negativní vlastnost hliníku způsobuje, že dochází zejména reakcí s kyslíkem k tvorbě oxidické vrstvy, jejíž amorfni charakter se mění na následný přechod na Al_2O_3 (nad 800 °C) s již krystalickým charakterem. Hliník tvoří dále se sírou sulfidy a s uhlíkem karbidy.

Jako ochrana před působením plynů na taveninu hliníku se používá tavidla a krycí soli. Tyto látky mají za cíl:

- ochranu před oxidací a naplyněním
- rozpouštění vzniklých oxidů

Požadavky na krycí sůl:

- teplota tavení nižší jako teplota tavení slitiny
- nižší hustota
- nesmí reagovat s vyzdívkou, spaliny a roztaveným kovem
- nejlepší: NaCl a KCl v poměru 1 : 1 s příměsí 3–5 % kryolitu Na_3AlF_6

Pro tavení hliníku se nejčastěji používají níže uvedené tavící pece:

- nístějové – jedno, dvou nebo tříkomorové, s předpecím
- šachtová pec
- rotační bubnová pec
- indukční pec kanálkové nebo kelímkové

□ Zpracování Al zůstatků, stěrů, popelů

Al zůstatky, popely a stěry představují velký objem materiálu získaný při zpracování odpadů hliníku. Tento materiál je tvořen oxidy a metalickým kovem. Při použití rafinačních solí se tvoří chloridy hliníku, které patří do skupiny nebezpečných odpadů. Musí být skladovány odděleně v krytých prostorách. Působením vlhkosti se rozkládají a mohou se dostávat i do spodních vod.

Obsah jednotlivých složek je závislý na způsobu tavení daného materiálu. Stěry mohou obsahovat např. kovový hliník (10–30 %), oxid hliníku (7–15 %), karbidy a nitridy hliníku, oxidy železa, křemíku a hořčíku (5–10 %), chloridy draslíku, sodíku, hořčíku, vápníku a jiných kovů (55–75 %).

Zpracování tohoto druhu odpadu se provádí:

- mokrým způsobem
- suchým způsobem.

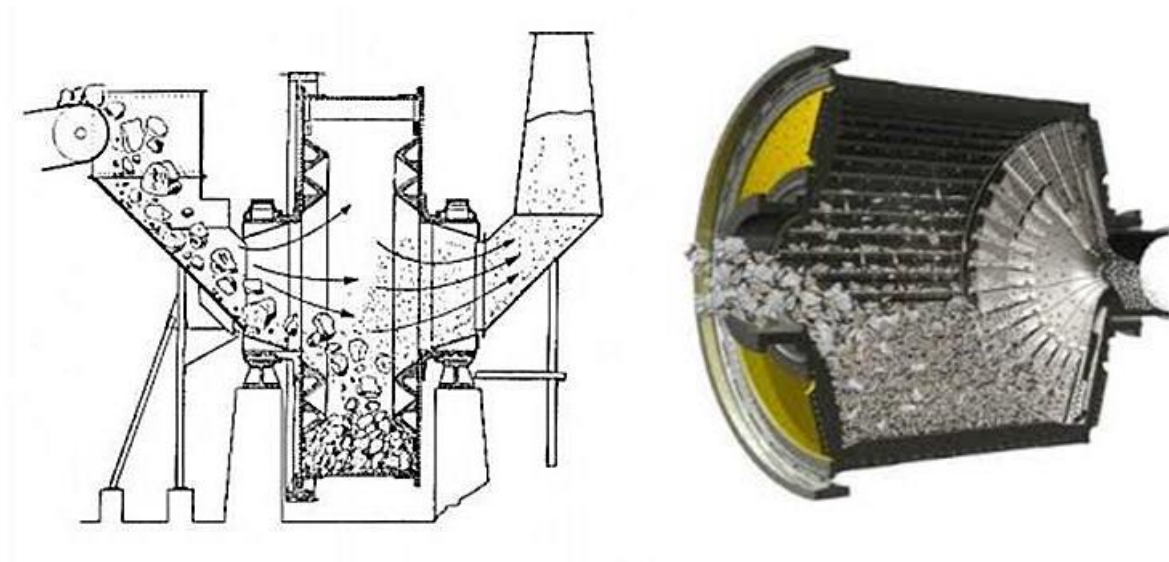
A. Suchý způsob – mlýn Aerofall

Podstatou je mletí tohoto odpadu v krátkém kulovém mlýně bez přítomnosti mlecích koulí (obr. 6.2). Materiál se otěrem a nárazy na překážky v bubnu drtí a odděluje se metalická složka stěrů a složka nemetalická. Metalická část se zpracovává v kovhutnických provozech, nemetalická se zpracovává většinou v chemickém průmyslu.

B. Mokrý způsob

Postup zpracování mokrým způsobem je následovný:

- drcení, třídění na sítích, magnetická separace
- loužení podrcených stěrů, zahušťování, filtrace
- odpařování roztoku v pecích ve fluidní vrstvě a čištění plynů
- promývání a sušení částic hliníku
- čištění plynu, odprašování



Obr. 6.2 Mlýn Aerofall

☐ Toxicita a ekotoxicita

Hliník je toxický pro ryby, což se může projevit v acidifikovaných vodách v důsledku kyselých srážek. Toxicita značně závisí na formách existence hliníku.

Hliník se dává do souvislosti s Parkinsonovou a Alzheimerovou chorobou (není prokázáno, při Alzheimerově nemoci dochází k zániku mozkových buněk a ubývání mozkové hmoty, což se projevuje komplexem potíží a poruch).



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady hliníku a slitin hliníku

Zpracování hliníku a slitin hliníku

Recyklace Al zůstatků, stěrů, popelů



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady hliníku a slitin hliníku?
2. Jak se třídí odpady hliníku a slitin hliníku?
3. Jaké jsou zpracování odpadů hliníku a slitin hliníku?
4. Jakým způsobem se recyklují Al zůstatky, stěry a popely?

**Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu**

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] MIŠKUFOVÁ, A., HAVLÍK, T. *Spracovanie a recyklácia hliníkových odpadov*. Equilibria, s.r.o., Košice, 2013, 384 s. ISBN 978-80-8143-080-0.
- [3] MIŠKUFOVÁ, A., ORÁČ, D., LAUBERTO VÁ, M. *Environmentálne aspekty výroby ľahkých kovov I*. Equilibria, s.r.o., Košice, 2013, 178 s. ISBN 978-80-8143-083-1.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [6] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [7] BURKOVÍČ, R. *Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“*, 2013.
- [8] Norma ČSN 421331 „*Odpady neželezných kovů a jejich slitin*“.

7. Odpady na bázi niklu



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady niklu a jeho slitin
- popsat metody zpracování odpadů niklu a jeho slitin
- popsat základní složky Ni-Cd baterií a postup jejich recyklace



Výklad

7.1 Nikl a slitiny niklu

Nikl je elektricky vodivý, elektrická vodivost odpovídá asi 25% vodivosti Cu, je odolný proti účinkům zásad, ale kyselinám vzdoruje málo. Je dobře tvařitelný za tepla i za studena, dobře se odlévá, je magnetický do 346 °C. Nikl je odolný vůči atmosférickým vlivům a vodě a proto se používá ve formě tenké niklové vrstvy (poniklování) na povrchu méně odolných kovů. Nikl dle technického třídění patří mezi obecné těžké neželezné kovy se střední teplotou tání.

Vlastnosti:

atomová hmotnost	58,71 g·mol ⁻¹
hustota	8,90 g·cm ⁻³
teplota tání	1453 °C
teplota varu	2730 °C

Použití:

- důležitý prvek pro legování ocelí a slitin neželezných kovů
- galvanické niklování – povrchová vrstva, ochranné vrstvy
- jako katalyzátor - jedná se o jemně rozptýlený elementární nikl – Raneyův nikl, tento je velmi účinným hydrogenačním katalyzátorem
- ve formě chemické sloučeniny pro galvanické články
- mincovní kov

Slitiny:

- austenitické chromniklové oceli:
- nerezavějící oceli (až 8% Ni)
- žárupevné oceli (max. 2% Ni)
- permalloy – magneticky měkký materiál (ocel + až 85% Ni)
- permanentní magnety – ocel s Ni, Co, Al
- Monel- korozivzdorná ocel, 68% Ni a 32% Cu
- měďnikl – velká odolnost proti korozi, vysoká pevnost, 75%Cu a 25%Ni
- nikelin (30-35% Ni), konstantan (42-35% Ni) – výroba odporů a termoelektrických článků
- slitiny Ni + Cr – odporové dráty
- Nimonic (Ni-Cr 80/20) – materiály s velkou pevností v žáru
- intermetalika – materiály na bázi NiAl a NiTi, přechod mezi kovem a keramikou – vysoká pevnost, ale nevýhodou je křehkost

7.2 Charakteristika odpadů na bázi niklu

V souladu s normou ČSN 421331 je možno dělit odpady niklu následovně:

- odpady čistého niklu vč. odpadů niklových anod z galvanických lázní
- odpady niklu nízkolegovaného
- odpady niklu legovaného železem, molybdenem, kobaltem
- odpady niklu legovaného chromem
- odpady niklu legovaného mědí
- niklové katalyzátory
- Ni-Fe akumulátory
- Ni-Cd akumulátory
- zůstatky niklu – obrusy, strusky, sráže, galvanické lázně

7.3 Zpracování odpadů na bázi niklu

Zpracování odpadů niklu je odvislé od charakteru vstupní suroviny. Niklové odpady je možno zpracovávat postupem pyrometalurgickým i postupem hydrometalurgickým. Při pyrometalurgickém zpracování můžeme zpracovat niklový odpad dvěma cestami:

- zpracování niklového odpadu na feronikl (souhrnný název pro slitiny železa a niklu, popř. dalších prvků)
- společné zpracování niklového odpadu s prvotní surovinou

1. Zpracování niklového odpadu na feronikl

Vsázkou pro tavení na feronikl jsou různé kovové části ať již v čisté formě nebo ve formě legované, dále odpady ve formě chemických sloučenin (hydroxidy, oxidy, sírany). Součástí tavby je i soda, hydroxid sodný a uhlík. Tavení probíhá v elektrické obloukové peci a má redukční charakter. Při procesu tavení dochází nejdříve k odstranění vlhkosti, rozkladu hydroxidů a uhličitů a poté dochází následně k redukcí vzniklých oxidů.

2. Společné zpracování niklového odpadu s prvotní surovinou

Tento způsob je někdy nežádoucí (zejména u oxidických rud) a tam, kde se získává nikl pouze tavením a ne elektrolyticky rafinovaný. Nežádoucí je hlavně antimon, který vytváří stabilní arzenidy s Ni a Co. Oddělení Sb od Ni je pyrometalurgicky obtížné.

Tavení – probíhá v šachtové peci, jemné podíly Ni odpadu se briketují, jednotlivé složky odpadu přecházejí do plynu, kamínku nebo strusky. Fe z odpadu působí jako redukovač, jinak se přidává železo ve formě pyritu.

Tavení odpadů v konvertorech – odpad se přidává v době foukání niklového kamínku, kdy obsah niklu stoupne na 40%. Cr, Mo a W přechází do strusky, část do úletů. Ni a část Co z odpadů sulfidizuje a přechází do kamínku.

3. Hydrometalurgické zpracování niklového odpadu

Toto zpracování odpadu je účelné pouze v případě, kdy odpad obsahuje vyšší obsah Co. Příměsi obsažené ve slitinách přecházejí spolu s Co do roztoku, nebo zůstávají v nerozpustném zbytku. Při loužení v kyselině sírové přechází do roztoku spolu s kobaltem Fe, Al, Mn a Ni a v nerozpustném zbytku jsou W, Cr a Mo. Rozpouštědlem je síran železitý, přičemž při rozpouštění kobaltu a dalších kovů probíhá redukce železa (Fe^{3+}). Z reaktorové části se převádí roztok do zásobníku, kde se oddělí od kalu, následně se přečerpá do chlorátoru na regeneraci. Regenerovaný roztok je znovu použit na loužení.

4. Elektrochemické způsoby rozpouštění odpadů s vysokým obsahem niklu

Odpad se taví, následně se odlévají anody, které se anodicky rozpouštějí. Do roztoku přecházejí Ni, Cr a částečně Mo. Do kalu přechází větší podíl Mo, W a Fe. Z roztoku se kovy získávají extrakcí, hydrolýzou, sorbcí aj. Kal se zpracuje spékáním se sodou za účelem získání W a Mo. Tento postup je vhodný pro odpady s vyšším obsahem niklu.

7.3.1 Ni-Cd akumulátory

Akumulátory resp. akumulátorové baterie patří mezi elektrochemické zdroje elektrické energie, ve kterých dochází k přímé přeměně chemické energie v energii elektrickou. Existuje celá řada typů těchto baterií, které se liší nejen velikostí a kapacitními možnostmi, ale liší se i materiálem elektrod např. existují akumulátory nikl-kadmiové (Ni-Cd), nikl-železné (Ni-Fe), nikl-zinkové (Ni-Zn), nikl-metal-hydridové (Ni-MH).

Podle konstrukčního uspořádání hovoříme o elektrodách kapsových, lisovaných a spěkaných. Ni-Cd akumulátory jsou v současné době nejvíce využívány. Z hlediska spotřeby kovů je u Ni-Cd baterií spotřeba cca 67% Cd, míra recyklace Cd zpět z Ni-Cd akumulátorů je 50-60%. U malých spotřebitelských akumulátorů je největší problém zajistit jejich zpětný odběr.

V dnešní době se však s komerčními NiCd akumulátory již v prodejní síti nesetkáme. Je to díky směrnici *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2006/66/ES ze dne 6. září 2006 o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech*, která zakazuje distribuci komerčních NiCd akumulátorů. **NiCd akumulátory se mohou používat jen pro průmyslové aplikace.** Takže v běžné obchodní síti najdete již jen NiMH akumulátory.

□ Funkce a složení akumulátoru

Elektrochemicky aktivní složkou kladné elektrody je ve vybitém stavu **hydroxid nikelnatý**, aktivní složkou záporné elektrody **hydroxid kademnatý**.

Elektrochemické děje v průběhu nabíjení a vybíjení je možné velmi zjednodušeně popsat pomocí následující rovnice 7.1:

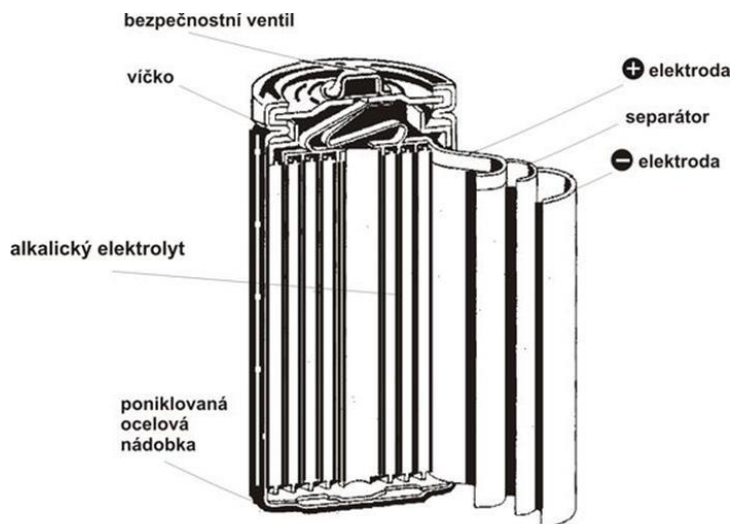


Vedle elektrochemicky aktivní složky obsahují elektrody další materiály, které vytvářejí vodivou složku, nosný skelet a proudový kolektor.

Elektrolytem hermetických akumulátorů je ve většině případů KOH rozpuštěný ve vodě.

Mezi elektrody jsou vloženy **separátory**, které oddělují kladný a záporný elektrodový systém a současně slouží jako nosič elektrolytu.

Při nabíjení se aktivní složka kladné elektrody (hydroxid nikelnatý) mění na nikloxidhydroxid (dvojmocný nikl přechází na trojmocný) a hydroxid kademnatý na kovové kadmium. Tyto děje však mohou probíhat pouze do plného nabití elektrod.



Obr. 7.1. Složení NiCd akumulátoru

Niklkadmiový akumulátor je složen ze tří vrstev (obr. 7.1). Kladnou elektrodu tvoří hydroxid niklu, zápornou kadmium (toxické).

Obě elektrody odděluje separátor obsahující elektrolyt (hydroxid draselný).

Elektrody jsou spojeny s kladným a záporným vývodem (pólem).

Jmenovité napětí článku (při zátěži) je přibližně 1,2 V - jeli zapotřebí vyšší napětí, spojuje se více článků za sebou ve formě akumulátorové baterie.

❑ Legislativa v ČR týkající se ekologického zpracování baterií a akumulátorů

Předpisy platné v roce 2011:

- Zákon 185/2001 Sb. Zákon o odpadech
- Zákon 297/2009 Sb. Novelizace Zákona o odpadech 185/2001 Sb.
- Zákon 170/2010 Sb. Zákon o bateriích a akumulátorech a o změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění pozdějších předpisů
- Směrnice 2006/66/ES SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2006/66/ES ze dne 6. září 2006 o bateriích a akumulátorech a odpadních bateriích a akumulátorech a o zrušení směrnice 91/157/EHS

Některé starší předpisy:

- Zákon 106/2005 Sb. o odpadech §38 odst. 1 písm. b), c): povinnost k zpětnému odběru se vztahuje na: elektrické akumulátory a galvanické články a baterie
- Vyhláška MŽP ze dne 27. 5. 2002 o podrobnostech způsobu provedení zpětného odběru některých výrobků, ve znění vyhlášky č. 505/2004 Sb. §1 odst. 2: „Zpětným odběrem se rozumí odebrání použitých výrobků povinnými osobami od spotřebitelů bez nároku na úplatu za účelem jejich využití nebo odstranění“.

Systémový sběr v ČR zajišťuje sdružení ECOBAT.

ECOBAT s.r.o. zřizuje místa zpětného odběru v elektroprodejnách, supermarketech, školách, úřadech i firmách. V současné době provozuje téměř 11 015 míst zpětného odběru a v roce 2009 ECOBAT s.r.o. zajistil sběr a recyklaci 386 tun malých spotřebitelských baterií.

❑ Zpracování Ni-Cd akumulátorů

V ČR neexistuje recyklační zařízení na kadmiové desky z akumulátorů.

Zařízení na úpravu průmyslových NiCd akumulátorů a NiFe akumulátorů je v provozu ve firmě NIMETAL, s. r. o., Tursko s kapacitou 700 t/rok. Jedná se o demontáž a třídění na složky, které jsou předávány jiným firmám, buď jako druhotné suroviny k využití (železné obaly do hutí, Ni a Cd vývoz do Francie), nebo jako odpady ke zneškodnění.

Výkupem nikl-kadmiových akumulátorů se v ČR zabývá řada firem, které buď vyvážejí celé akumulátory nebo provádějí jejich demontáž a vyvážejí pouze niklové desky.

Jediný výrobce NiCd akumulátorů v ČR, SAFT-FERAK Raškovice, sbírá uvedené akumulátory v rámci své poprodejní servisní činnosti. Spolupracuje s firmou NIMETAL, ale rozšiřuje svůj vlastní program zpětného odběru průmyslových NiCd akumulátorů, které exportuje do recyklačního závodu Saft AB, Oskarshamn ve Švédsku s předpokládanou exportní kapacitou 200 t/rok. Materiály z niklu a oceli předávají ocelářskému průmyslu a regenerované kovové kadmium by mělo být použito pro výrobu nových průmyslových akumulátorů.

Ni-Cd akumulátory je nutno ručně demontovat, přičemž vznikají odpadní suroviny zařazené v kategorii „zvlášť nebezpečný odpad“ (obr. 7.2.).

Samotná práce s kadmiovými deskami je velmi nebezpečná, navíc recyklace těchto desek je nejvíce problematická. Podstatou je, že ve vlastní elektrodě je zapouzdřena aktivní směs CdO a $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ (perforovaná železná folie a železný rámeček).

Rozeznáváme zásadně dva postupy recyklace:

- postup hydrometalurgický
- postup pyrometalurgický.



Obr. 7.2 Recyklace NiCd akumulátorů

Hydrometalurgický postup recyklace Ni-Cd akumulátorů (obr. 7.3)

Jedním ze způsobů zpracování je následující postup:

- akumulátory jsou drceny tříděny a jako celek se rozpouští v roztoku HCl při zvýšené teplotě (90 °C)
- po odstranění Fe a následné filtraci dochází k extrakci CdCl_2 tributylfosfátem
- následuje reextrakce chloridu kadmiového do slabě kyselého roztoku HCl
- po úpravě pH hydroxidem sodným, kdy se vysráží Fe jako Fe(OH)_3 následuje filtrace
- z filtrátu se po úpravě získá kadmium pomocí elektrolýzy
- zbytek po extrakci se podrobí úpravě pH hydroxidem sodným s následnou oxidací NaClO za vzniku Fe(OH)_3
- následně se takto upravený roztok podrobí elektrolýze Ni.

Pyrometalurgický postup recyklace Ni-Cd akumulátorů

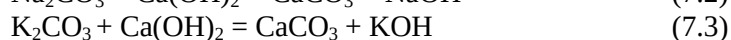
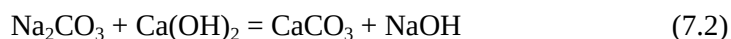
Důležitým předpokladem je oddělení elektrod od sebe a jejich oddělené zpracování.

Jednotlivé elektrody se zpracovávají následovně:

- Ni elektrody pro pyroredukci, tj. pro výrobu niklu nebo NiFe slitiny
- Cd elektrody se redukuje vodíkem nebo CO_2 na kovové kadmium
- V praxi se používá směs obou redukčních plynů.
- Po redukci následuje oxidace zpět na CdO , který se izoluje ze spalin jako prášek a putuje zpět na výrobu Cd desek.
- krystalizace Cd přímo z plynné fáze.

Technologický postup zpracování Ni-Cd akumulátorů procesem SAFT-NIFE je v podstatě procesem pyrometalurgickým (obr. 7.4).

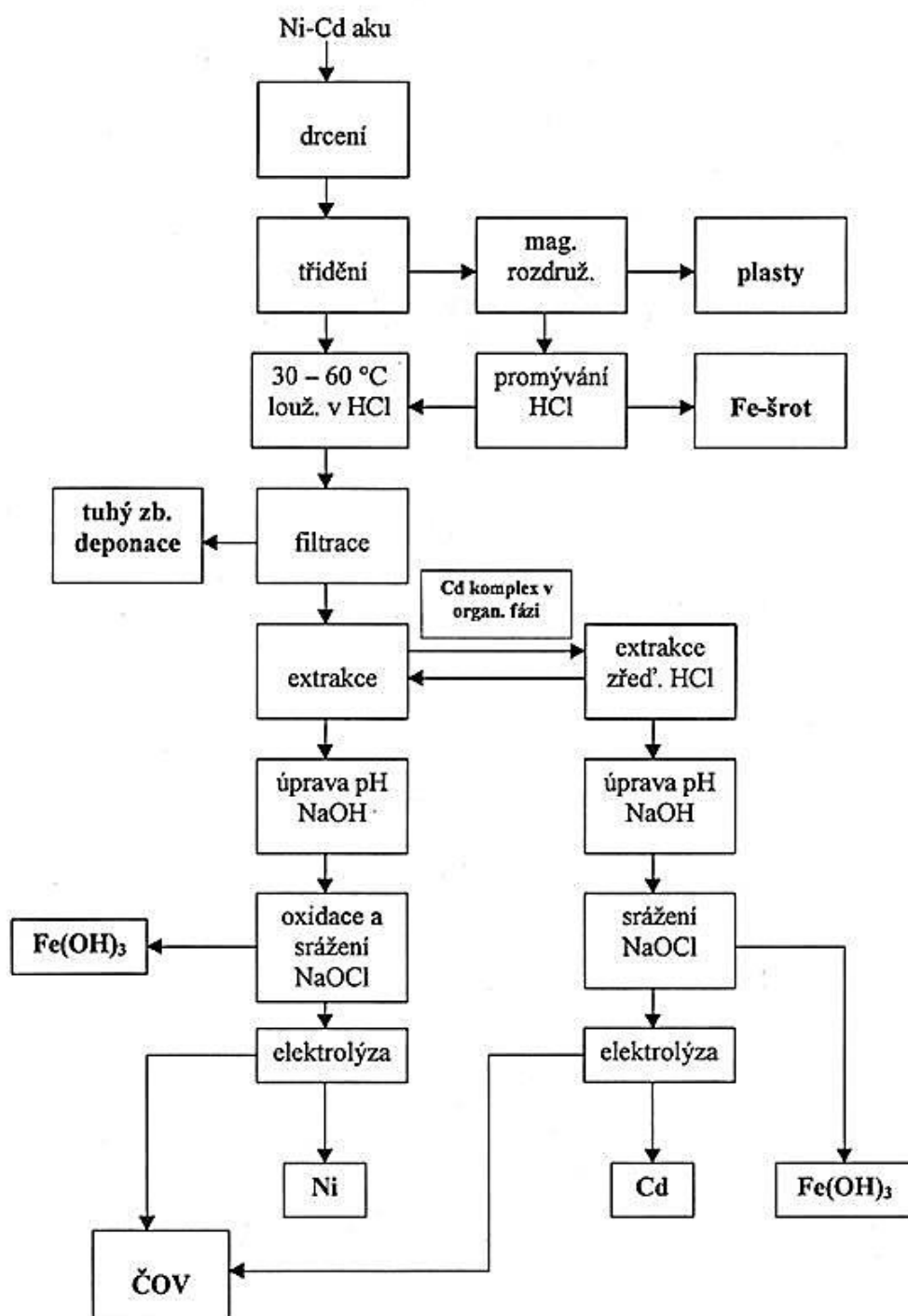
Kaly z elektrod – zpracování hydro- nebo pyrometalurgické v návaznosti na zpracování Ni a Cd desek - elektrolyt se neutralizuje nebo regeneruje kyselinou sírovou, z roztoku se selektivně nechá vykrystalizovat MgSO_4 pro chemický průmysl. Soli kadmia a niklu zůstávají v matečném roztoku. Základem regenerace je odstranění CO_3^{2-} tzv. kaustifikací sody dle rovnic 7.2 a 7.3:



Kovy obsažené v recyklovaných bateriích tvoří 60-80 % jejich hmotnosti.

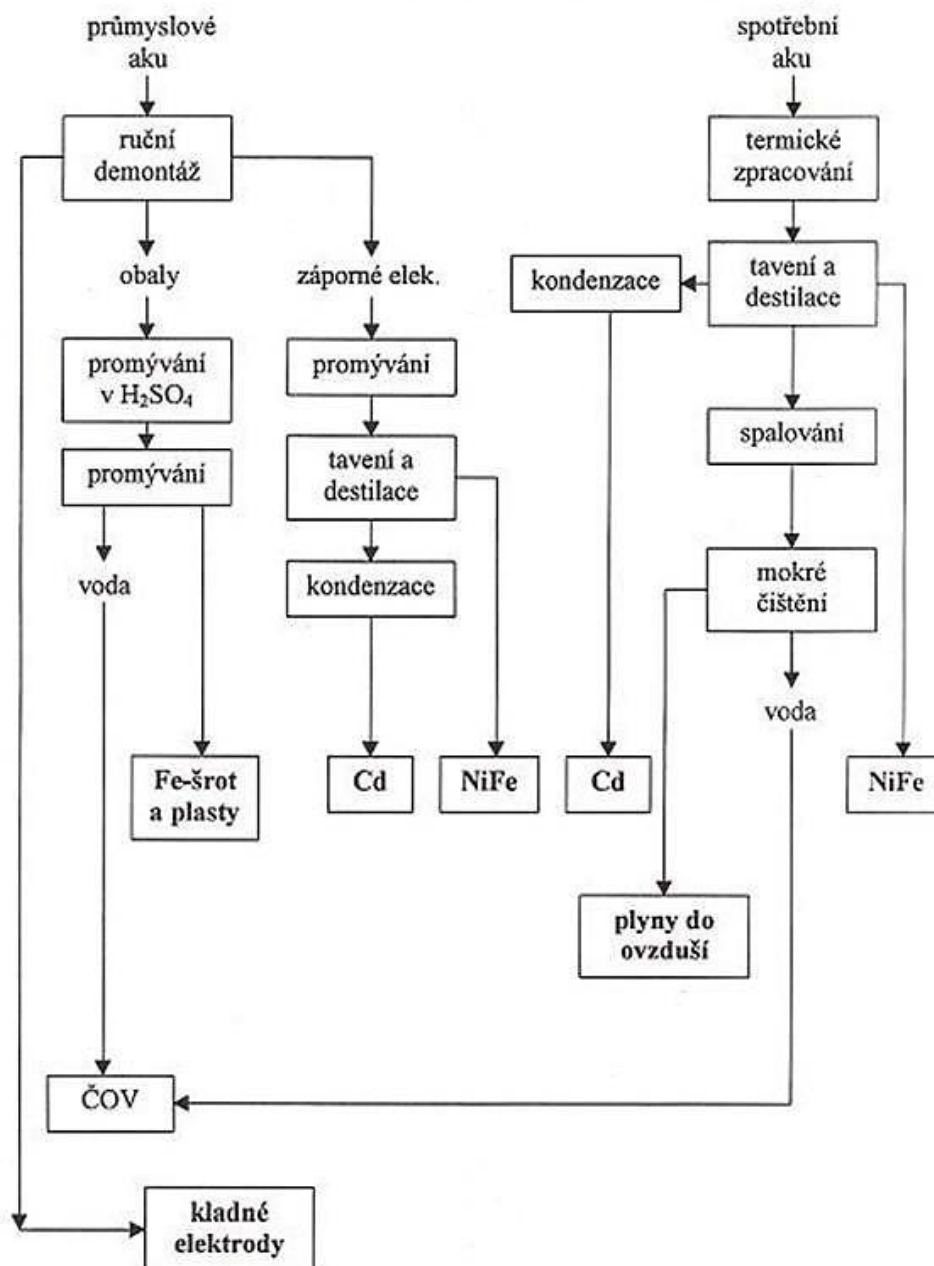
Recyklací baterií se dosáhne energetických úspor na úrovni celoroční spotřeby plynu několika desítek domácností.

HYDROMETALURGICKÉ ZPRACOVÁNÍ Ni-Cd AKUMULÁTORŮ



Obr. 7.3 Hydrometalurgický postup recyklace Ni-Cd akumulátorů

ZJEDNODUŠENÉ SCHÉMA PROCESU SAFT-NIFE



Obr. 7.4 Postup recyklace Ni-Cd akumulátorů SAFT-NIFE

□ Toxicita a ekotoxicita

Některé sloučeniny niklu vykazují toxický vliv na lidský organismus. Mezi nejedovatější sloučeniny niklu patří oxid, sulfid a tetrakarbonyl niklu $Ni(CO)_4$. Karcinogenní je zejména prach vznikající při zpracování niklových nebo poniklovaných součástí, vyvolává rakovinu plic, nosní nebo krční sliznice.

Akutní otrava niklem se projevuje zejména poškozením zažívacího traktu a centrální nervové soustavy. Chronické otravy mohou vést k poškození srdečního svalu, ledvin a centrálního nervového systému. Chronická otrava niklem se projevuje především onemocněním pokožky (niklový svrab).



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady niklu a slitin niklu

Zpracování odpadů niklu a slitin niklu

Recyklace Ni-Cd baterií



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady niklu a slitin olova?
2. Jak se třídí odpady niklu?
3. Jaké jsou pyrometalurgické a hydrometalurgické metody zpracování odpadů niklu a slitin olova?
4. Jaké jsou základní složky Ni-Cd baterií a jakým způsobem se recyklují?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] BURKOVÍČ, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [4] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [5] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [6] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [7] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [8] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143 s.



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady obsahující ušlechtilé kovy
- popsat metody zpracování odpadů obsahující ušlechtilé kovy



Výklad

8.1 Ušlechtilé kovy

Skupina drahých a ušlechtilých kovů je podle technického třídění kovů rozdělena do dvou základních skupin:

- se střední teplotou tání: Ag, Au (drahé kovy)
- s vysokou teplotou tání: Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (platinové kovy)

Platinové kovy jsou skupina šesti chemicky blízkých prvků, které mají řadu podobných vlastností. Tyto prvky mají velmi vysoké hustoty, teploty tání a varu, nízkou chemickou reaktivitu. Podle hustoty se platinové kovy dělí na:

- lehké platinové kovy (přibližně $12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) - ruthenium Ru, rhodium Rh, palladium Pd
- těžké platinové kovy (přibližně $22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) - osmium Os, iridium Ir, platina Pt

[illegible]

<http://clearscience.tumblr.com/image/1462372168>

Obr. 8.1 Ušlechtilé kovy

Tab. 8.1 Rozdělení ušlechtilých kovů

Prvek	Značka	Teplota [°C]	Hustota [$\cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	Skupina
Zlato	Au	1064	19,32	se střední teplotou tání
Stříbro	Ag	961	10,49	
Ruthenium	Ru	2334	12,45	s vysokou teplotou tání - lehké platinové kovy
Rhodium	Rh	1964	12,41	
Palladium	Pd	1554	12,02	
Osmium	Os	3033	22,59	s vysokou teplotou tání - těžké platinové kovy
Iridium	Ir	2446	22,65	
Platina	Pt	1768	21,45	

Spotřeba drahých kovů:

- Obchod s klenoty má nejvyšší spotřebu zlata a obchodování s fotografickým materiálem zase stříbra. Nejvyšší spotřeba platiny je při výrobě katalyzátorů do automobilů.
- Další hlavní využití jsou chemikálie, dentální zboží a investice, jako je například ražení mincí.
- Pokovení – klenoty, elektrosoučástky ...

Struktura a spotřeba platinových kovů, využití:

- Pd – 18,8 % elektrotechnika, 19,9 % ostatní, 50,5 % katalyzátory, 10,8 % šperky
- Rh – 81,3 % katalyzátory, 1,0 % elektronika, 7,5 % sklo, 7,5 % chemie, 2,7 % ostatní
- Ru – 8,8 % chemie, 10,4 % elektrochemie, 74,9 % elektrotechnika, 5,8 % ostatní
- Ir – 20,2 % chemie, 28,6 % elektrochemie, 21,0 % elektrotechnika, 30,2 % ostatní

Zásadní využití má **palladium** v chemickém průmyslu, kde je v nejrůznějších podobách používáno jako velmi účinný katalyzátor v řadě organických syntéz. Společně s platinou se využívá i v autokatalyzátorech, omezeně se používá jako součást slitin pro výrobu šperků. Poměrně rozšířené jsou dentální slitiny na bázi palladia a stříbra, které slouží jako náhrada dražších slitin na bázi zlata.

Rhodium a iridium se používají na výrobu katalyzátorů, autokatalyzátorů, laboratorního nádobí. Pro zvýšení povrchové kvality stříbrných šperků (lesk, odolnost) se někdy pokrývají velmi tenkými vrstvičkami kovového rhodia. Rhodium je součástí termočlánků.

Slitina platiny s přísadkou 5% **ruthenia** je používána pro výrobu luxusních náramkových hodinek s maximální odolností vůči mechanickému nebo chemickému poškození. Katalyzátory na bázi oxidu ruthenia jsou úspěšné v odstraňování sulfanu z ropy a ropných produktů. V poslední době jsou farmaceutickým průmyslem intenzivně zkoumány komplexní sloučeniny ruthenia, které se mohou stát základem velmi účinných cytostatik.

8.2 Odpady obsahující ušlechtilé kovy - charakteristika

Příklady odpadů obsahujících drahé a vzácné kovy jsou uvedeny v tabulce 8.2, značení je uvedeno podle Katalogu odpadů.

Tab. 8.2 Příklady odpadů obsahujících drahé a vzácné kovy (značení podle Katalogu odpadů)

Druh odpadu	Kód odpadu	Název druhu odpadu
Elektronický odpad	20 01	Složky z odděleného sběru
	20 01 36	Vyřazené elektrické a elektronické zařízení
	16 02	Odpady z elektrického a elektronického zařízení
	16 02 14	Vyřazená zařízení
Dentální kovy	18 01	Odpady z porodnické péče, z diagnostiky, z léčení nebo prevence nemocí lidí
	18 01 10*	Odpadní amalgám ze stomatologické péče
	18 01 03*	Odpady, na jejichž sběr a odstraňování jsou kladeny zvláštní požadavky s ohledem na prevenci infekce

Katalyzátory	16 08 16 08 01	Upotřebené katalyzátory Upotřebené katalyzátory obsahující zlato, stříbro, rhenium, rhodium, paladium, iridium nebo platinu (kromě odpadu uvedeného pod číslem 16 08 07 - upotřebené katalyzátory znečištěné nebezpečnými látkami)
Fotomateriál	09 01 09 01 01* 09 01 04* 09 01 06* 09 01 07	Odpady z fotografického průmyslu Vodné roztoky vývojek a aktivátorů Roztoky ustalovačů Odpady obsahující stříbro ze zpracování fotografického odpadu v místě jeho vzniku Fotografický film a papír obsahující stříbro nebo sloučeniny stříbra

Výroba z druhotných surovin:

- V Evropě je mnoho společností, které se specializují na sběr, přepracování a obchod s kovonosným odpadem.
- Běžnými položkami jsou vyřazené tištěné spoje, zastaralé počítače, vyčerpané elektro-pokovovací lázně atd.
- Rafinace zlata, stříbra a skupiny platinových kovů se v EU provádí buď ve společnostech specializujících se na rafinaci a zpracování ušlechtilých kovů nebo v rafineriích základních kovů.

Celková kapacita společností zabývajících se v EU rafinací ušlechtilých kovů je největší na světě.

8.3 Zpracování odpadů obsahujících ušlechtilé kovy

Technologie zpracování odpadů drahých kovů je možno rozdělit na několik procesů:

- Proces přímého přetavování odpadů, do kterého můžeme zařadit přepracování šperků a dalších klenotnických výrobků pro nové využití
- Proces přímého zpracování výrobků ve stomatologii

Tyto procesy souvisí jen s přímým přetavováním v tzv. zlatnických pecích případně v pecích indukčních. Mimo produkty výše uvedené je možno takto zpracovávat smetky z výroby těchto odvětví. Při tavení se používá jako krycí soli tetraboritan sodný.

K dalším zdrojům drahých kovů, které se následně zpracovávají pyrometalurgickými, hydrometalurgickými příp. kombinovanými pochody patří:

- odpady z fotoprůmyslu – pevné a kapalné
- odpady z elektrotechnického a elektronického průmyslu – výrobní a vyřazené přístroje
- autokatalyzátory
- přístroje telekomunikační techniky (mobily, ústředny aj.)
- katalyzátory
- mince
- ostatní odpady související se zpracováním jiných odpadů – např. anodové kaly

□ Odpady obsahující stříbro**Výroba stříbra z odpadu s vyšším obsahem stříbra**

K získání stříbra z odpadů obsahujících značné množství stříbra (např. staré mince s obsahem až 50 % Ag) byla vypracována tato metoda: Slitina stříbra se ředí s mědí tak, aby obsah stříbra ve slitině klesl na 10 až 25 %. Tavenina se odlévá do anod o tloušťce 5 mm, které se elektrolyzují v síranovém elektrolytu. Měď se přitom rozpouští a stříbro vytvoří tuhou kostru, která se přepracuje na čisté Ag.

Zpracování anodových kalů

Měď můžeme charakterizovat jako tzv. sběrný kov (kolektor), který umí koncentrovat při své pyrometalurgické výrobě drahé kovy do taveniny. Tyto drahé kovy zůstávají v mědi až do poslední etapy zpracování, čímž je elektrolytická rafinace.

Při elektrolytické rafinaci nežádoucí prvky nebo sloučeniny zůstávají nerozpuštěné v roztoku ve formě anodových kalů (obr. 4.14).

Anodové kaly jsou charakterizovány jako směs oxidů a síranů niklu, antimonu, olova, cínu a arzenu ve směsi se stříbrem, zlatem a skupinou platinových kovů. Proto je tento produkt veden jako nejvýznamnější zdroj drahých kovů. Obsahy drahých kovů se pohybují, samozřejmě dle charakteru vstupních surovin, v rozmezích 6 – 20 % Ag, 0,1 – 1,6 % Au.



<http://www.energeticforum.com/renewable-energy/20475-five-nines-pure-silver-crystals.html>



<http://www.delmer.in/electrolytic-system.php>

Obr. 8.2 Elektrolytické stříbro a zlato

Odpady z fotoprůmyslu – pevné a kapalné

1. Zpracování pevných odpadů

Mezi pevné odpady z fotoprůmyslu patří fotografický papír, filmy, rtg. snímky aj. , které je možno zpracovat buď s jinými kovy, které slouží jako kolektory (sběrače) drahých kovů jako jsou Pb, Zn, Cu a Fe a nebo je možno tyto filmy zpracovávat samostatně. Schéma - postup zpracování stříbra při výrobě olova. Je nutno uvést, že produkt úpravy tzn. surové stříbro, je nutno dále rafinovat.

Fotografický film, papíry a kaly se spalují po dávkách v jednoduchých nístějových pecích nebo kontinuálně v rotačních pecích za tvorby popela bohatého na stříbro. Popel se zpracovává s ostatním materiálem obsahujícím stříbro, plyny procházejí přes filtr a prach, který se zachycuje se také upravuje, aby se získalo stříbro.

Používá se i pochod chemického odlučování stříbra, při kterém se soli stříbra vylouží z vrstvy emulze. Takovým procesem se zpracovává odpadní fotografický film s roztokem thiosíranu, který také může obsahovat enzymy. Stříbro se získává z loužící kapaliny (výluhu) elektrolyticky a vyčerpaný elektrolyt se recykluje zpět do loužícího roztoku.

2. Zpracování kapalných odpadů

Mezi kapalné odpady obsahující stříbro řadíme zejména vývojky, ustalovače, promývací vody, galvanické lázně a další lázně obsahující stříbro. Obsahy Ag v některých z lázní jsou následující :

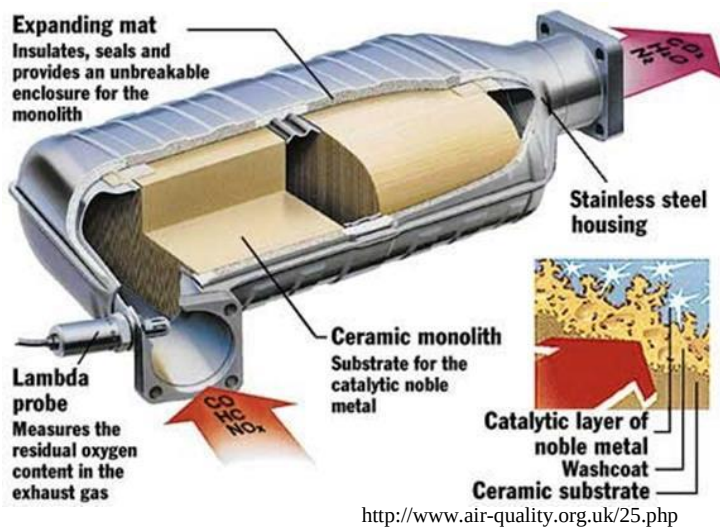
- vyčerpané ustalovací roztoky s obsahem 60-90 % Ag
- promývací roztoky s obsahem 10-40 % Ag
- fotoemulze s minimálním obsahem Ag

Mezi metody, které slouží k získávání Ag patří:

- chemické srážení
- cementace
- sorpce a iontová výměna
- katodická redukce – elektrolýza

□ Získávání platiny, paladia a rhodia z autokatalyzátorů

Platinové kovy zabezpečují převod nebezpečných emisí na emise pro životní prostředí přijatelnější - Pt a Pd zejména oxid uhelnatý a Rh oxidy dusíku (obr. 8.3).



<http://www.air-quality.org.uk/25.php>

Obr. 8.3 Princip a konstrukce autokatalyzátoru

Druhy a charakteristiky automobilových katalyzátorů:

Automobilové katalyzátory se vyrábějí v různých technických provedeních, která se od sebe liší zejména životností a odolností, kvalitou čištění a zpětným tlakem. Katalyzátory jsou konstruovány v těchto třech typech podle druhu keramického nebo kovového nosiče (obr. 8.4):

- Monolity (keramické), nosnou část tvoří plástvovitá struktura s kruhovým nebo eliptickým příčným průřezem z Fe-kordieritu ($2FeO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) nebo Mg-kordieritu ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$), na kterou je nanesen γ -aluminový gelový film s obsahem ušlechtilých kovů. Průměrná hmotnost keramického nosiče je 900 g při obsahu platiny 0,14 – 0,28 hm. % a rhodia 0,03 – 0,05 hm. %.
- Kovový nosič se strukturou tzv. medového plástu, tvořený tenkou zvlněnou fólií z vysoce legované oceli (Ni-Cr páska), která je stočená do tvaru písmene "S". Vrstvy fólie jsou pájené zároveň jak mezi sebou, tak do vnějšího válce pláště. Na kovových stěnách je nanесena pórovitá mezivrstva Al_2O_3 (modifikace γ).
- Pelety, nosnou část tvoří přímo γ -alumina, (γ -modifikace Al_2O_3). Hmotnost pelet je asi 2,5 kg, mají kulovitý nebo válcovitý tvar s průměrem 3 – 12 mm. Nejjednodušší typ, dnes se už skoro nepoužívají.



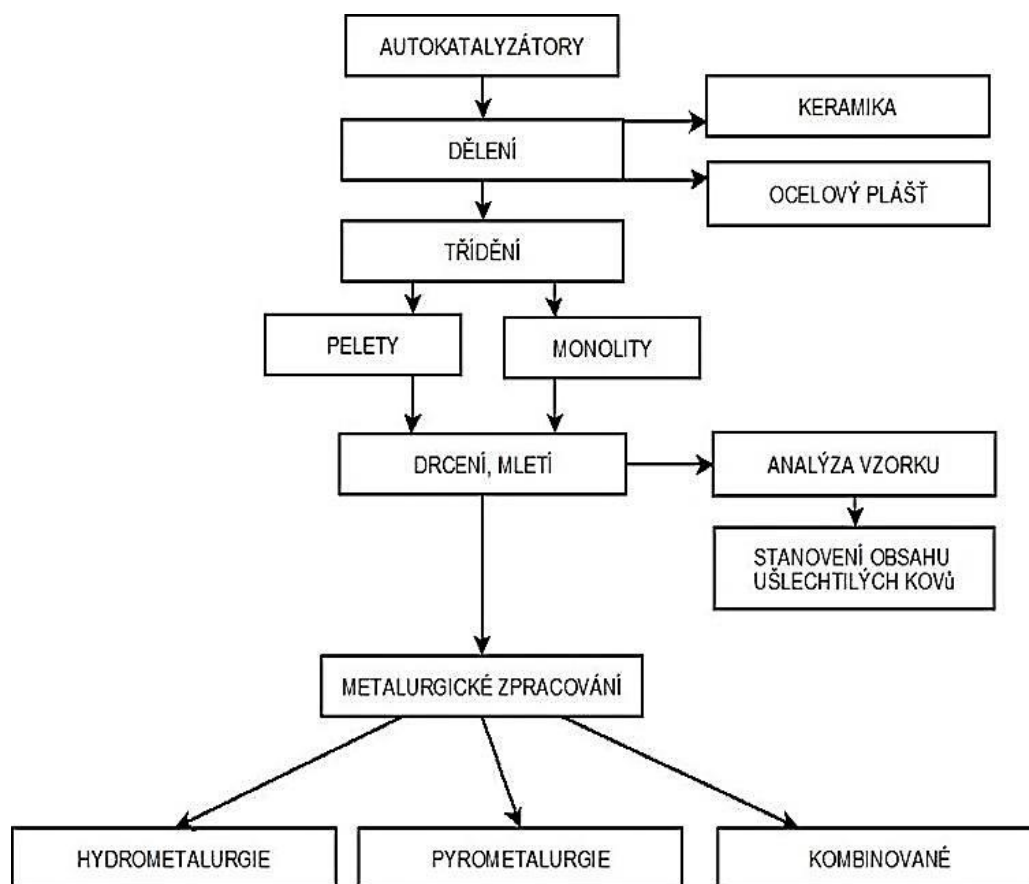
Obr. 8.4 Autokatalyzátory: monolitický, s kovovým nosičem stočený do písmene "S"

Provádí se sběr, výkup a zneškodnění katalyzátorů:

- katalyzátory zážehových automobilových motorů
- katalyzátory vznětových automobilových motorů
- ostatní průmyslové katalyzátory s obsahem drahých kovů
- samotná keramická hmota z automobilových katalyzátorů

Technologické metody recyklace Pt, Pd, Rh

Existuje řada způsobů získávání ušlechtilých kovů z vyřazených katalyzátorů automobilů. Obecný technologický postup je schematicky znázorněn na obrázku 8.5.



Obr. 8.5 Obecný technologický postup získávání ušlechtilých kovů z vyřazených katalyzátorů automobilů

Hydrometalurgické metody recyklace

Při hydrometalurgickém zpracování jsou ušlechtilé kovy vyluhovány silnými kyselinami a následně je výluh s obsahem ušlechtilých kovů čištěn chemickým srážením nebo cementací. Čistý výluh je dále zpracováván na kov, na chemický koncentrát ušlechtilých kovů nebo zvláštními způsoby (adsorpce, iontová výměna, extrakce).

Získávání platinových kovů z monolitických katalyzátorů, jejichž nosnou část tvoří Fe-kordierit nebo Mg-kordierit s gelovým povlakem γ -aluminy s ušlechtilými kovy je následující:

Po mechanické úpravě katalyzátoru (drčení) je γ -alumina rozpuštěna v kyselině sírové. Po dekantaci jsou nerozpuštěné zbytky obsahující převážně platinové kovy rozpouštěny $\text{HCl} + \text{Cl}_2$. Část platinových kovů, která přešla do roztoku, se získá precipitací Al za přítomnosti oxidu teluričitého. Následuje vyredukování platinových kovů oxidem siřičitým (Te jako kolektor.) Vzniklá suspenze je filtrována za horka, po ochlazení je odfiltrován chlorid olovnatý, HCl je recyklována. Platinové kovy jsou snadno rozpustné v $\text{HCl} + \text{Cl}_2$, protože objem roztoku je malý a koncentrace platinových kovů vysoká. Rafinát obsahující koncentrované platinové kovy

Odpady obsahující ušlechtilé kovy (halogenidy platinových kovů) je použit přímo k jejich dalšímu dělení. Sloučeniny teluru jsou extrahovány tributylfosfátem a po reextrakci vráceny zpět do procesu.

Pyrometalurgické metody recyklace

Pyrometalurgické recyklační metody se zaměřují zejména na tavení s mědí jako sběrným kovem a na technologii plazmového tavení, která jako kolektoru používá nejčastěji železa. Jsou energeticky náročnější než hydrometalurgické.

Při recyklaci katalyzátoru plazmovým tavením je katalyzátor po jeho drcení a mletí smísen s Fe + FeO, vzniklá směs je roztavena v plazmové peci při teplotě přesahující 2 000 °C. Směs je udržována po určitou dobu v roztaveném stavu, aby došlo k separaci lehké vrstvy roztavené strusky a těžší fáze obsahující Fe s platinovými kovy. Slitina Fe je rozpuštěna v kyselině sírové. Nerozpuštěné platinové kovy jsou odfiltrovány, filtrát je neutralizován.

Při tavení s mědí je katalyzátor po jeho mechanické úpravě, zahrnující drcení a mletí, spolu s uhličitánem měďnatým, oxidem křemičitým (křemen), oxidem vápenatým (vápno) a oxidem železnatým (wüstit) taven ve speciální elektrické peci při teplotách 1600 – 1800 °C. Tavenina se rozdělí na strusku a slitinu platinových kovů s mědí. Slitina mědi je rozpouštěna ve vodném roztoku kyseliny sírové za použití vzduchu jako oxidantu. Měď je získána precipitací sodným popelem jako zásaditý uhličitán. Filtruje se raději ochlazený roztok. Celý proces je veden tak, aby měď byla recyklována.

Kombinované metody recyklace

Chlorace katalyzátoru je kombinovanou metodou recyklace ušlechtilých kovů. Katalyzátor je kalcinován, platinové kovy redukovány a při vysokých teplotách chlorovány NaCl. Následně jsou vyluhovány vodou a získávány z roztoku.

Rozdrcený katalyzátor je smísen s chloridem sodným. Směs je kalcinována, aby byly odstraněny organické nečistoty a saze. Následuje redukce oxidů platinových kovů oxidem uhelnatým, potom je reaktor naplněn chlorem a udržován při teplotě 600 – 700 °C. Po částečném ochlazení je reaktor promyt horkou vodou, z roztoku jsou platinové kovy vyredukovány oxidem siřičitým za přítomnosti oxidu teluričitého. Filtrací za zvýšené teploty se získají platinové kovy a z filtrátu je izolován chlorid olovnatý.

Výtěžnosti uvedených recyklačních metod

Vyřazené autokatalyzátory mohou v průměru obsahovat 1 000 g/t platinových kovů. Každá z uvedených recyklačních metod má své přednosti a nevýhody.

Hydrometalurgické recyklační metody se vyznačují vysokou spotřebou reakčních činidel, vznikem vedlejších produktů, problémy s jejich odbytem a využitím. Vzniká velké množství odpadních vod, které musí být neutralizovány. Jejich výhodou je však vysoká výtěžnost platinových kovů.

Pyrometalurgické metody jsou energeticky náročnější. Je nutno zachycovat emise těkavých sloučenin olova, chloru. Výhodou je, že keramika ze zpracování autokatalyzátorů má další využití.

Výtěžnost platinových kovů jednotlivých procesů recyklace se liší, jak ukazuje tabulka 8.3.

Tab. 8.3 Výtěžnost Pt, Pd, Rh při použití recyklačních metod

Proces	Získáno [%]		
	<i>Pt</i>	<i>Pd</i>	<i>Rh</i>
Kyselé loužení	88 - 94	88 - 96	84 - 88
Rozpouštění monolitů	85 - 92	85 - 93	78 - 85
Chlorace	85 - 90	85 - 90	85 - 90
Plazmové tavení	80 - 90	80 - 90	67 - 75
Tavení Cu - kolektor	88 - 94	88 - 94	83 - 88



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady obsahující ušlechtilé kovy

Zpracování odpadů obsahující ušlechtilé kovy

Recyklace odpadů z fotoprůmyslu obsahujících stříbro

Recyklace autokatalyzátorů



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady obsahující ušlechtilé kovy?
2. Jak se zpracovávají odpady obsahující ušlechtilé kovy?
3. Jaké jsou metody zpracování odpadů z fotoprůmyslu obsahujících stříbro?
4. Jaké jsou základní složky autokatalyzátorů a jakým způsobem se recyklují?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] BURKOVIC, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [3] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [4] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [5] BOTULA, J. Recyklace odpadů kovových a kovonosných. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [6] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143 s.

9. Elektroodpad



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpadní elektrická a elektronická zařízení
- charakterizovat elektroodpad
- charakterizovat možnosti zpracování elektroodpadu



Výklad

9.1 Odpadní elektrická a elektronická zařízení

Elektrický a elektronický odpad

Odpad z elektrických a elektronických zařízení, jako jsou počítače, tiskárny, kopírky, televizory, ledničky a mobilní telefony je jedním z nejrychleji rostoucích toků odpadů v EU, přičemž v roce 2005 vzniklo asi 9 milionů tun elektroodpadu a očekává se, že růst na více než 12 milionů tun do roku 2020. Vysoká produkce elektronického odpadu je celosvětovým problémem (obr. 9.1).

Mluvit o jeho průměrném složení je velmi obtížné, málokteré výrobní odvětví zaznamenává tak převratné změny v technologiích a volbě materiálu jako výroba elektrických a elektronických zařízení. Zejména vývoj elektroniky je tak rychlý, že zastaralými se stávají ještě zcela funkční zařízení, což platí především pro televizory a osobní počítače.

Odpadní elektrická a elektronická zařízení (OEEZ, elektroodpad) patří mezi odpady, které obsahují řadu kovů a to kovy lehké (Al), těžké (Cu, Ni, Pb, Sn) a dále řadu ušlechtilých kovů (Ag, Au, Pt, Pd) aj.

Technologie jejich úprav složité a zahrnují v první etapě ruční demontáž, drcení a oddělení polymerů od kovové frakce a následně zpracování kovů pyrometalurgickými, hydrometalurgickými nebo kombinovanými technologiemi.

9.2 Charakteristika elektroodpadu

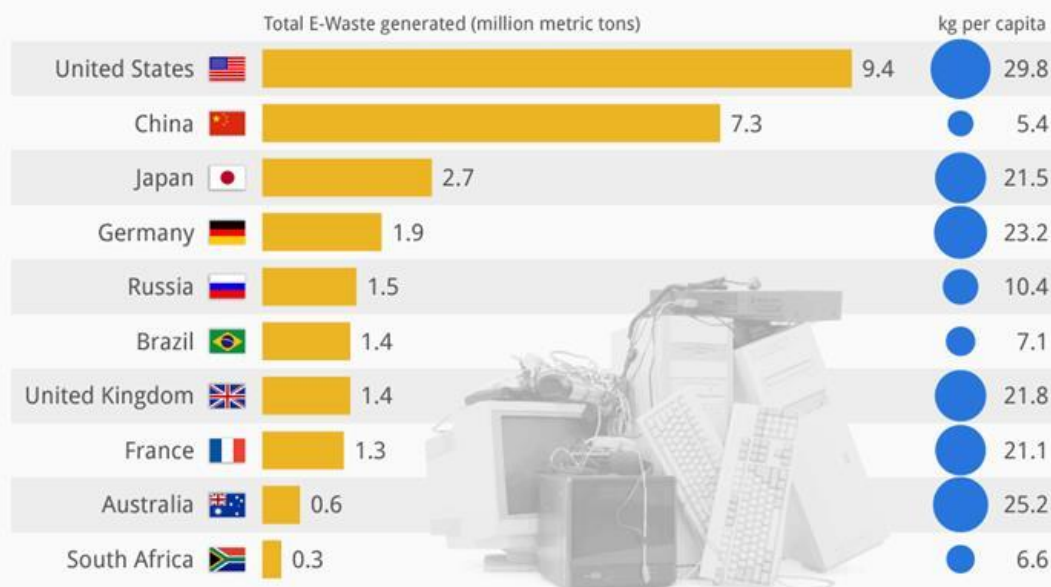
Specifikací, kategorizací a nakládáním s elektrickým a elektronickým odpadem se zabývá **Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/96/ES ze dne 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ).**

Kategorie elektrických a elektronických zařízení spadajících do oblasti působnosti této směrnice (Směrnice Evropského parlamentu a rady 2002/96/ES ze dne 27. ledna 2003 o odpadních elektrických a elektronických zařízeních (OEEZ), pozn. platné do 14. 8. 2018:

1. Velké spotřebiče pro domácnost
2. Malé spotřebiče pro domácnost
3. Zařízení informačních technologií a telekomunikačních zařízení
4. Spotřební elektronika
5. Osvětlovací zařízení
6. Elektrické a elektronické nástroje (s výjimkou velkých stacionárních průmyslových nástrojů)
7. Hračky, vybavení pro volný čas a sporty
8. Zdravotnické prostředky (s výjimkou všech implantovaných a infikovaných výrobků)
9. Přístroje pro monitorování a kontrolu
10. Automaty.

49 Million Tons of E-Waste Were Generated in 2012

Amount of electronic waste generated in selected countries in 2012

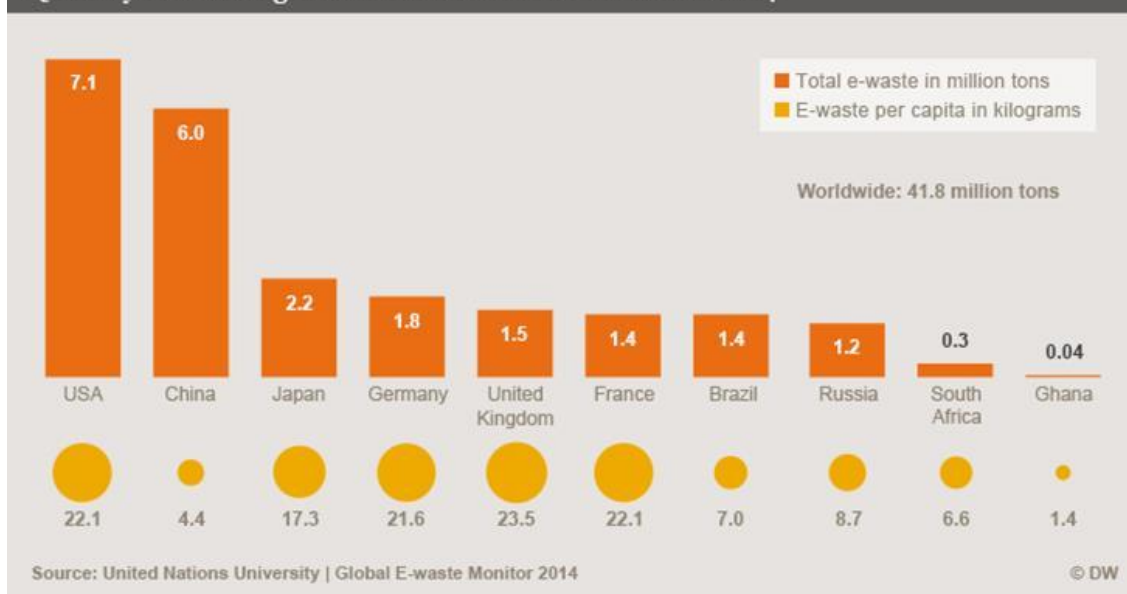


@StatistaCharts Source: StEP Initiative

statista

<https://www.statista.com/chart/2283/electronic-waste/>

Quantity of e-waste generated in a selection of countries 2014



<http://www.dw.com/en/report-highlights-growing-global-e-waste-problem/a-18448012>

Obr. 9.1 Světová produkce elektroodpadu

"Elektrickým a elektronickým zařízením" (EEZ) je zařízení, jehož správná funkce závisí na elektrickém proudu nebo na elektromagnetickém poli a zařízení na výrobu, přenos a měření tohoto proudu a pole, které spadá do kategorií dále uvedených a je určeno pro použití s napětím nepřesahujícím 1000 V pro střídavý proud a 1500 V pro stejnosměrný proud.

"Odpadním elektrickým a elektronickým zařízením" (OEEZ) je elektrické a elektronické zařízení, které je odpadem. Zjednodušeně řečeno **elektroodpad** je elektrozařízení, které se stalo odpadem, včetně komponentů, konstrukčních dílů a spotřebních dílů, které v tom okamžiku jsou součástí zařízení.

Mezi elektronický šrot jsou zařazována i zařízení, která neobsahují žádné elektrické nebo elektronické součástky, ale funkčně patří k uvedeným zařízením např. klávesnice, desky tištěných spojů, nosné a ochranné konstrukce těchto zařízení (např. přístrojové skříně, stínítka aj.).

Jednou ze složek elektronického odpadu jsou osobní počítače včetně všech svých součástí, jako jsou harddisky, plošné desky a další, ale také drobná zařízení tohoto typu, např. mobilní telefony.

V roce 1990 zavedly země EU, Japonsko a některé státy USA systém recyklace elektronického odpadu. Ale mnohé země neměly kapacitu vypořádat se s prudce rostoucím objemem elektronického odpadu, proto začaly exportovat elektronický odpad do rozvojových zemí.

Poptávka po elektronickém odpadu začala v Asii stoupat poté, co zpracovatelská zařízení zjistila, že mohou z elektroniky získat vzácné látky jako měď, železo, nikl, křemík a zlato.

V České republice existuje řada firem, zabývajících se recyklací elektroodpadu, přesto je vždy lepší, když vzniká co nejmenší množství odpadu a ještě funkční součástky z vyřazených osobních počítačů jsou dále využívány např. jako záložní zdroje nebo pro méně náročné uživatele.

V roce 2010 odevzdal každý Čech k recyklaci přes pět kilogramů vysloužilých elektrozařízení.

V současné době jsou recyklovány z elektrotechnického a elektronického šrotu železné kovy (železo, litina, oceli), neželezné kovy (Cu, Al, Pb, Sn, Ni, Zn), ušlechtilé kovy (Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ga, In) a čisté homogenní plasty, pryž a sklo.

9.3 Zpracování elektroodpadu

V naší republice existuje řada firem, které se zabývají sběrem, svozem, tříděním a následně i zpracováním elektrického a elektronického odpadu. V dnešní době, podobně jako v jiných zemích, jsou instalovány na vybraných místech kontejnery na elektroodpad. Tento je pak svážen, tříděn a zpracováván. Zvláštní programy jsou připraveny pro sběr menších zařízení, jako jsou mobilní telefony, kalkulačky a další.

Odpad se třídí na základní složky stejného materiálového druhu, jako jsou kovy – železné a neželezné, plasty, základní desky a plošné spoje, kabely a vodiče a další složky zastoupené v menší míře. Příklady vyskytujících se základních složek různého materiálového druhu jsou na obr. 9.2. Chemické složení součástí, které mají kovový charakter lze stanovit jednoduše např. metodou energetické disperzní – rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED-XRF) nebo optické emisní spektrometrie (OES). V osobních počítačích se nejčastěji vyskytují součásti z mědi, železa a hliníku. Drahé kovy mohou obsahovat desky plošných spojů, integrované obvody, kontakty a různé elektrosoučástky (např. tantalové kondenzátory).



Obr. 9.2. Základní složky obsažené v OEEZ

□ Recyklační procesy

Recyklační proces by měl zahrnovat tyto kroky:

materiálové zhodnocení

- posouzení zbytkové hodnoty obchodním partnerem je zvláště důležité pro odhadnutí ekonomického přínosu při recyklaci
- zhodnocení zpracovateli elektroodpadu vzhledem k nejlepšímu možnému způsobu zpracování

přidaná hodnota

- znovuvyužití a prodej zboží třetí osobě
- rekonstrukce, modernizace zboží za účelem prodeje nebo darování třetí straně

předběžné zpracování

- demontáž jednotlivých částí pro opětné použití
- demontáž za účelem recyklace nebo odstranění škodlivých či hodnotných složek
- zpracování drcením, mletím, granulací, stříháním, paketačním, briketací, kryogenními metodami
- separace železných a neželezných podílů, ušlechtilých kovů, plastů atd.

recyklace kovů

- tavení železa
- rafinace neželezných kovů

zpracování (zneškodnění)

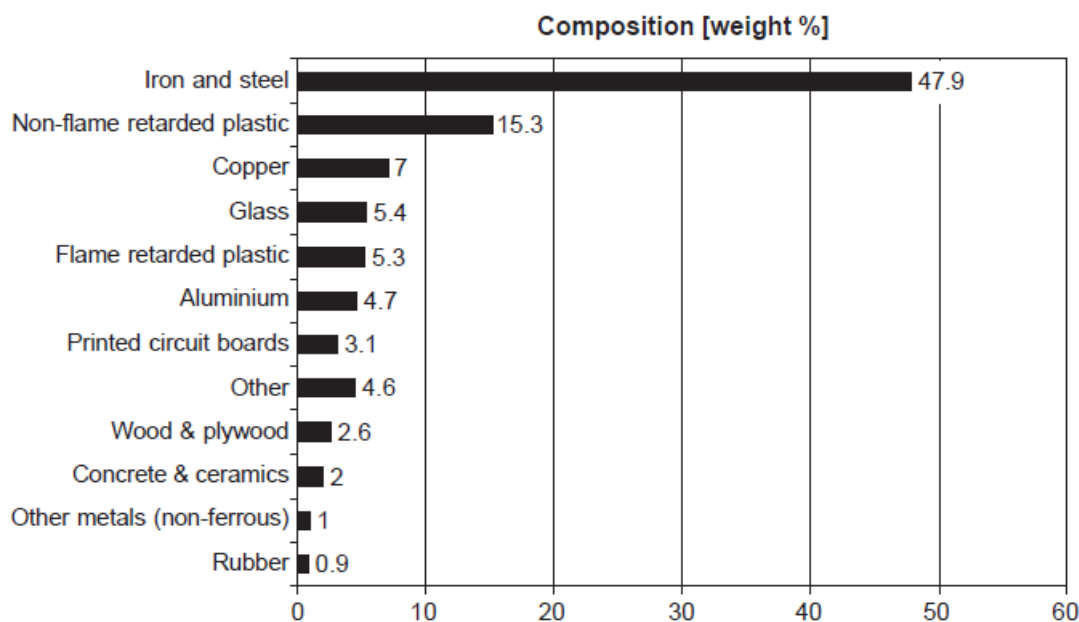
- recyklace nebezpečných látek
- zneškodnění nebezpečných látek

deponace

- uložení nebezpečných složek
- uložení nerecyklovatelného zbytku z elektroodpadu.

□ Možnosti zpětného získávání jednotlivých složek elektroodpadu

Struktura elektronického odpadu se neustále mění. Materiálové složení elektroodpadu je velmi různorodé, tento odpad obsahuje velké množství cenných materiálů. Příklad materiálového složení je uveden na obr. 9.3.



Obr. 9.3 Materiálové složení elektroodpadu
(WIDMER, R. et al. *Environmental Impact Assessment Review*, 2005)

Stále více sílí požadavek na zdokonalení a účinnou stimulaci sběrové cesty a zejména na důsledné dělení jednotlivých frakcí.

Jednotlivé metody zpracování elektroodpadu lze rozdělit takto:

- mechanické metody
- pyrometalurgické metody
- hydrometalurgické metody
- elektrochemické metody
- biotechnologické metody.

Mechanické metody

Principem mechanických metod je zmenšení velikosti vstupního materiálu a jeho roztřídění s využitím fyzikálních vlastností jednotlivých složek (obr. 9.4).

První operací, která předchází mechanickému zpracování, bývá u elektronického odpadu většinou ruční nebo částečně mechanizovaná demontáž zaměřená na součásti s obsahem cenných kovů, jako jsou transformátory, cívky, chladicí tělesa, motory, kondenzátory, baterie, kabely, vodivé desky aj.

Rovněž ručně musí být odebrány součásti s obsahem nebezpečných látek, např. rtuťové spínače, baterie, kondenzátory s obsahem PCB.

Typické technologie využívané při mechanickém zpracování elektroodpadu jsou:

- ruční demontáž
- drcení, mletí, třídění
- separace jednotlivých složek
- rafinace.

Ruční demontáž

- demontáž kontaktů s ušlechtilými kovy a vyjmutí desek s tištěnými spoji
- odstranění součástek s obsahem rizikových kovů
- odstraňování obrazovek z monitorů.

Drcení, mletí a třídění

- používané drtiče, mlýny a třídiče se liší v závislosti na kapacitě, hrubosti frakce a množství zpracovaného šrotu
- do linky se většinou zapojuje drtič a následně pak mlýn.

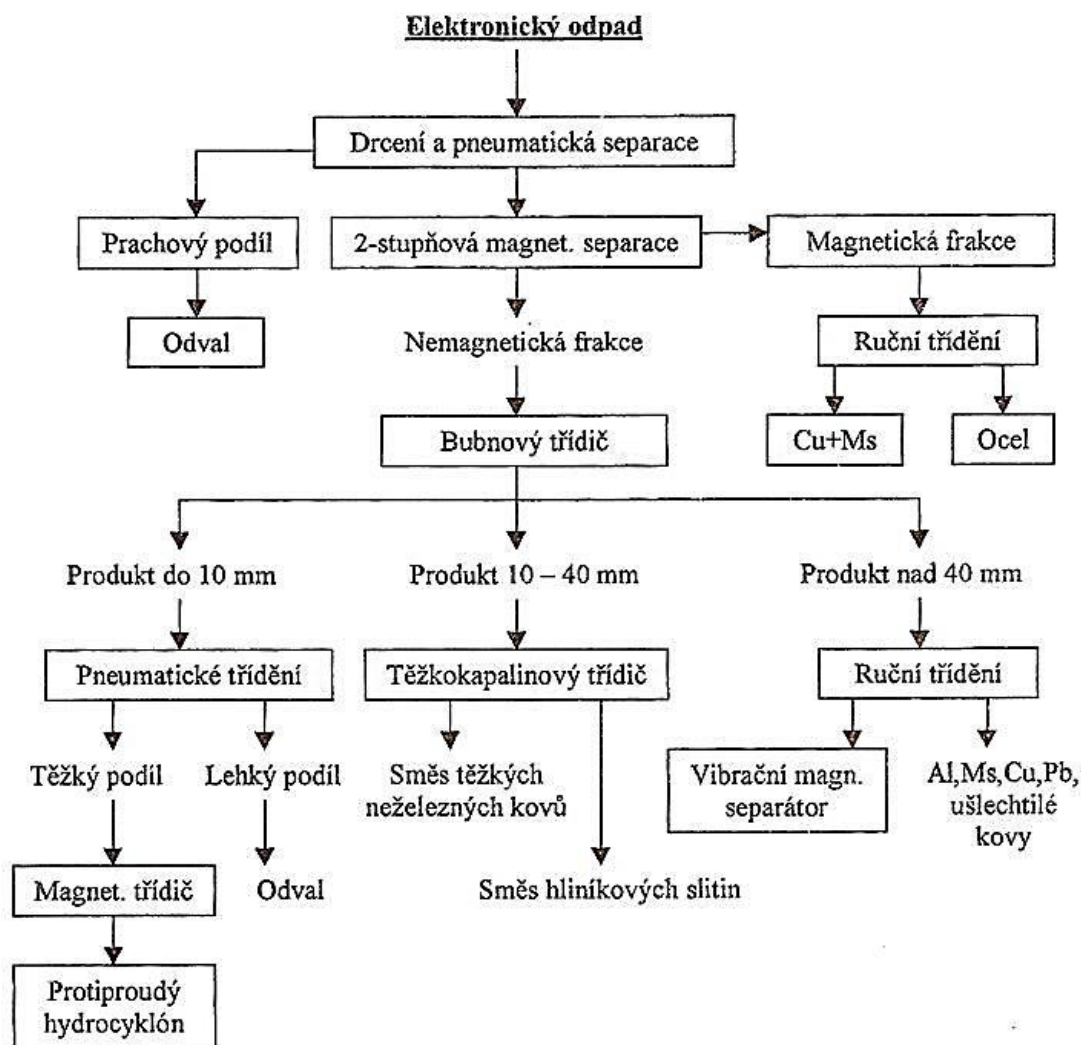
Separace jednotlivých složek

Směs rozdrceného materiálu je dělena na jednotlivé frakce – plasty a kovy jsou separovány různými technologiemi:

- kryogenní technologie používané k rozduřování a separaci různých kovů
- ohřev pro získání nízkotavitelných kovů obsažených např. v pájce
- magnetická separace pro oddělení kovů od plastů
- separace vzduchem pro oddělení plastů od kovů
- těžkosuspenzní rozduřování, rozdělení různých kovů podle jejich hustoty
- elektromagnetická separace různých neželezných kovů

Rafinace

- odstranění nežádoucích nečistot z finálních produktů.



Obr. 9.4. Mechanická úprava elektronického odpadu

Pyrometalurgické metody

Při pyrometalurgických metodách se může elektronický odpad zpracovat přímo, většinou však probíhá nejprve mechanická úprava, kdy jsou ušlechtilé kovy koncentrovány do koncentráту spolu s dalšími kovy.

Pyrometalurgické pochody jsou uplatňovány obdobně jako při zpracování meziproduktů s obsahem drahých kovů při jejich získávání v prvovýrobě neželezných kovů.

Pokud materiál obsahuje polymery, je nutno je nejprve spálit tak, aby bylo co nejméně negativně ovlivněno životní prostředí.

Výhodou pyrometalurgických procesů (tavicích) je možnost zpracovat všechny formy elektronického odpadu.

K nevýhodám pyrometalurgických procesů patří:

- polymery jsou při odstraňování (spalování) zdrojem znečištění životního prostředí
- keramické a skleněné složky elektronického odpadu zvyšují množství strusky, což je spojeno se ztrátami ušlechtilých i základních kovů.

K pyrometalurgickým postupům patří:

- pyrolýza

- tavení:
 - a) tavení v plamenné peci, kdy při teplotě 400 °C dojde ke spálení polymerů, následuje tavení v plamenné peci – do vsázky se přidává křemen k zajištění optimálních vlastností strusky → následně se měděné slitky nejprve rafinují pyrometalurgicky a poté elektrolyticky
 - b) tavení se sběrným kovem - elektroodpady mohou být taveny současně s primární surovinou nebo samostatně v šachtové peci spolu s rafinačními odpady → tavení vybraných druhů elektroodpadu (plošné desky) s olovem jako sběrným kovem v šachtové peci – v průběhu rafinace olova se ušlechtilé kovy získávají z taveniny olova pomocí zinku, který tvoří s ušlechtilými kovy intermetalické fáze, které jsou z povrchu lázně olova stahovány jako zinkové pěny (parkesování)
- spékání
- reakce s plynnou fází za vysokých teplot - tohoto postupu se využívá pro zpracování drcených zlacených elektronických součástek. Využívá se možné tvorby AuCl_3 a to působením plynného chloru při teplotě 500 °C po dobu 20 minut na výše uvedený materiál. V laboratorním měřítku byla experimentálně ověřena možnost přímé bromace a chlorace na postříbřených kontaktech z mosazi.

Hydrometalurgické pochody

Hydrometalurgické pochody patří k velmi rozšířeným způsobům zpracování odpadů z elektronického a elektrotechnického průmyslu.

Pro toto zpracování se používají ve velké míře již mechanicky předupravené materiály, kdy kovy jsou koncentrovány do určitého podílu.

Následuje loužení vhodným vyluhovacím činidlem.

Po separaci likvické a solidické fáze se nejčastěji zpracovává výluh bohatý na kov.

Hydrometalurgické zpracování probíhá většinou několikastupňově. Rozeznávají se následující druhy loužení:

- a) kyselé loužení
- b) zásadité nebo amoniakální loužení
- c) kombinované.

Následné zpracování na kov nebo chemický koncentrát se provádí:

- a) cementací,
- b) precipitací,
- c) destilačním srážením,
- d) iontovou výměnou,
- e) extrakcí,
- f) extrakční elektrolýzou.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpadní elektrická a elektronická zařízení - elektroodpad

Zpracování elektroodpadu

Možnosti zpětného získávání jednotlivých složek elektroodpadu



Otázky k probranému učivu

1. Co je elektroodpad?
2. Jak se zpracovává elektroodpad?
3. Jaké jsou možnosti zpětného získávání jednotlivých složek elektroodpadu a jaké metody lze použít pro recyklaci?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] BROŽOVÁ, S., MALCHARCZIKOVÁ, J. et al. *Elektroodpad – analýza a možnosti využití*. VŠB-TUO, Ostrava, 2008, 100 s. ISBN 978-80-248-1867-2.
- [3] BURKOVÍČ, R. Sylaby k přednáškám z předmětu „Recyklace neželezných kovů“, 2013.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [6] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [7] KURAŠ, M. et al. *Odpadové hospodářství*. Vodní zdroje EKOMONITOR, spol. s r.o., 2008, 143 s.
- [8] NORDBERG, G., et al. *Handbook on the toxicology of metals*. 3rd ed. Burlington: Elsevier/Academic Press, 2007, 975 s. ISBN 978-0-12-369413-3.
- [9] WIDMER R. et al. *Environmental Impact Assessment Review*, 25 (2005) s. 436–458.

10. Odpady cínu a jeho slitin



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady cínu a jeho slitin
- popsat procesy pro úpravu cínového a pocínovaného odpadu



Výklad

10.1 Cín a slitiny cínu

Cín (Sn) je kov, jehož použití se v poslední době stále zvyšuje. Jeho výhodné fyzikální i chemické vlastnosti v anorganické nebo organické formě jsou využívány v řadě oborů. Je to obecný těžký neželezný kov s nízkou teplotou tání, je dobře kujný a odolný vůči korozi, vyskytuje se v oxidačních stupních jako Sn^{IV} , Sn^{IV} a Sn^{II} . Kovový cín je odolný vůči kyselinám a tato jeho vlastnost je využívána při ochraně železa proti korozi, např. při výrobě plechových konzerv. Cín se vyskytuje vzácně, pokud se vyrábí z rud, pak převážně z kasiteritu SnO_2 . Cín se vyrábí také z poloproduktů jiných průmyslových odvětví, např. při rafinaci olova (Harrisovým způsobem), z odpadů pocínovaného plechu, z odpadu chemického průmyslu, besemerováním bronzů apod.

Vlastnosti:

atomové číslo	50
atomová hmotnost	118,69 g·mol ⁻¹
bod tání	232 °C
bod varu	2270 °C

Aplikace:

Cín je využíván jako kov od dávnověku (cínový bronz), avšak jeho využívání je v poslední době omezováno vzhledem k tomu, že patří k nejvíce deficitním kovům. Jeho využití je ale v řadě případů nezbytné, nejčastěji je používán jako ochranný povlak při výrobě bílého plechu, při výrobě pájek v elektrotechnickém průmyslu, k výrobě pocínovaných drátů, při výrobě kluzných ložisek (obr. 10.1). Nachází využití při výrobě slitin (bronz, pájky, ložiskový kov – cínové kompozice), v potravinářství při dlouhodobém uchovávání potravin (pocínování konzerv, cínové fólie) a při výrobě uměleckých předmětů.

Organické sloučeniny cínu jsou používány jako katalyzátory v chemickém průmyslu (výroba polyuretanu), jako stabilizátory při výrobě plastů (stabilizace PVC) a také jako pesticidy.

□ Výhody použití cínu

hygienická nezávadnost
odolnost proti korozi vodou a atmosférickým vlivům
odolnost proti organickým sloučeninám obsaženým v potravinách
nízká teplota tavení

□ Pocínování

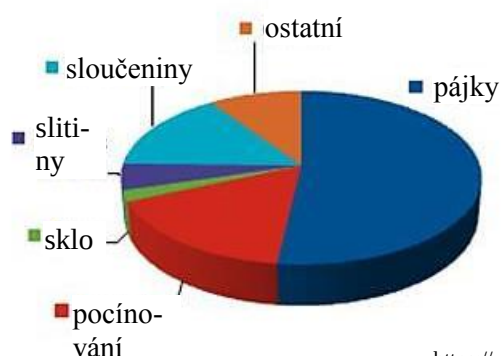
Značná část cínu se používá pro pocínování ocelových plechů. Plechy a výrobky lze pocínovat žárově nebo galvanicky. Při žárovém pocínování je spotřeba 21 kg Sn na 1 tunu bílého plechu

(tloušťka povlaku asi 1-5 μm). Při elektrolytickém pocínování je spotřeba 7,6 kg na 1 tunu bílého plechu. Tloušťka vrstvy je asi $6 \cdot 10^{-6}$ mm při galvanickém pokovení.

Provádí se hlavně **galvanické pocínování**, i když je dražší. Jedná se o depozici z vodného roztoku. Cínovací lázně jsou roztoky cínatých solí ve zředěných kyselinách a komplexotvorné činidlo (nejčastěji thiomocovina).

Dnes se **žárové pocínování** provádí tak, že ocelové plechy vstupují do lázně roztaveného cínu skrz vrstvu tavidla (tavenina ZnCl_2 , NaCl a NH_4Cl), vynořují se přes vrstvu palmového oleje a procházejí mezi válci, které vymezují tloušťku povlaku v rozmezí 0,0015 – 0,0025 mm. Mezi ocelovým podkladem a cínovým povlakem se tvoří vrstvička intermetalické fáze FeSn_2 . Při pocínování vzniká v lázni tzv. těžký cín Fe-Sn (80-90 % Sn) a část cínu přechází do strusky (krycí struska 20-30 % Sn).

Průmyslová spotřeba 2011



Oblast použití	%
Pájky	52
Pocínování	17
Sloučeniny	15
Mosazi a bronzy	5
Sklo	2
Ostatní	10

Source: ITRI-CRU www.itri.co.uk,
www.crugroup.com

<https://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/tin/production-and-consumption/>

Obr. 10.1 Spotřeba cínu

10.2 Odpady cínu

Podle normy ČSN 421331 můžeme odpady cínu rozdělit na:

- odpad čistého cínu s obsahem Sn min. 98,0 %
- odpady Sn ložiskových slitin (Sb, Cu, Ni, Pb)
- odpad cínových slitin (Sn max. 98,0 %)
- zůstatky cínu a slitin cínu
- netříděné odpady cínu a slitin cínu.

□ Odpadní pocínovaný plech

Pocínovaný plech, tzv. bílý plech, je cenným zdrojem druhotného cínu. Ze zbytků bílého plechu a odpadních konzerv je vhodné získávat cín, jelikož je velmi cennou surovinou, ale také z nutnosti odstranit podstatnou část cínové ochranné vrstvy z povrchu ocelového plechu. Cín je doprovodným škodlivým prvkem v ocelích - zesiluje křehkost, způsobuje trhliny. Při zpracování tohoto typu odpadu se tedy nejprve odstraní cín z povrchu bílého plechu (plechovek) a železný odpad po odstranění cínu se použije jako šrot při výrobě železa a oceli.

10.3 Procesy zpracování cínového odpadu

Recykluje se veškerý odpad čistého cínu, slitin cínu i odpady obsahující Sn v minoritním podílu (odstřížky bílého plechu, použité konzervy, strusky, stěry, ...). Kusové odpady cínu lze dobře recyklovat – přetavit a rafinovat. Pokud odpad obsahuje i olovo a další příměsi, pak je jednodušší připravit slitinu Sn-Pb (slitina na pájky). Pro zpracování odpadů bílého plechu existuje několik postupů zpracování.

Staré kovy a kovové odpady obsahující hlavně cín a olovo se nezpracovávají na čistý cín, ale na slitiny s 50 i více procenty cínu (zbytek tvoří olovo, antimon a měď - je to tzv. směsný cín).

Takovým způsobem se přetavují odpady ložiskových slitin, pájek a liteřiny. Ze směsného cínu se pak vyrábějí pájky s obsahem menším než 50 % cínu a podřadnější slitiny. Slitiny s větším množstvím cínu se přetavují v plamenných pecích a pak se odměšují. Zpracování těchto odpadů na čistý cín je sice technicky možné, ale vlivem velkých ztrát cínu tak drahé, že je výhodnější výroba slitin nebo v krajním případě výroba surového cínu nejvýše s 95 % Sn.

10. 4 Recyklace odpadů pocínovaného plechu (z potravinářského průmyslu)

Pro zpracování pocínovaného odpadu existuje řada procesů. Z celkového množství vyrobeného bílého plechu se 70 % používá pro výrobu konzerv, zbytek pro další aplikace. Při výrobě konzerv vzniká odpad ve formě výseků, odstřížků v množství asi 20 %. Sypná hmotnost těchto odpadů je 0,2–0,4 t/m³. Střední obsah Sn je okolo 0,95–1,2 %. Využitelný obsah cínu z použitých konzerv je ale podstatně nižší. Dochází jednak k rozpouštění cínu v potravinách při skladování. Ztráta rozpouštěním cínu je 5–10 % Sn. Rychlost rozpouštění je 0,01–1,0 mg/dm²/24 hod. Toto rozpouštění je důsledkem vzniklého galvanického článku Fe – Sn. Část odpadu zkoroduje při skladování konzerv před zpracováním. Množství cínu je také sníženo vzhledem k tvorbě mezivrstvy FeSn₂ (5–10% Sn). Celkem jsou nenávratné ztráty 20–25% Sn z celkového množství naneseného Sn. Problematické při zpracování odpadů může být přítomnost laků na povrchu. Odpad bílého plechu (odstřížky apod.) je méně znečištěn než odpad z použitých konzerv a liší se i měrnou hmotností. Zpracování znečištěného odpadu je mnohem složitější a musí být v rámci recyklačního procesu zařazen i proces předúpravy.

□ Možné způsoby zpracování odpadního pocínovaného plechu

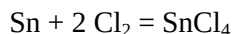
V poslední době se cín získává z pocínovaného plechu hlavně elektrolyticky. Používaným způsobem je i loužení v alkalickém prostředí. Cín z pocínovaného plechu se úspěšně získává působením chlóru, kdy úplně suchý plynný chlór se vede za nízké teploty (umělé chlazení) pod tlakem k odstřížkům pocínovaného plechu slisovaných do balíků (pro snadnější sázení do martinské pece při dalším zpracování). Chlór se slučuje s cínem na SnCl₄ (za normální teploty kapalný), který se vypouští. Není-li chlór suchý, rozpouští se i železo, což je nežádoucí. Získaný chlorid cíničitý se používá přímo nebo se zpracovává na kovový cín.

Způsoby zpracování:

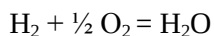
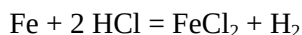
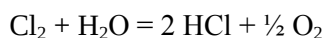
1. Použití vyšší teploty (tzv. odhánění) – probíhá za teploty 350 °C, proces je možno použít pokud je vrstva Sn velká.
2. Mechanické způsoby (pískování).
3. Chlorační způsob.
4. Hydrometalurgické postupy (kyselé nebo zásadité roztoky).
5. Elektrolytické procesy (s kyselým nebo zásaditým roztokem).

Chlorační způsob

Základní reakcí při chloračním způsobu je reakce s plynným chlorem na tetrachlorid cíničitý, což je bezbarvá dýmající kapalina s teplotou tání 33,0 °C a s teplotou varu 113,9 °C:



Nutná podmínka pro zpracování – úplné odstranění vlhkosti z odpadu, protože jinak dochází k rozpouštění ocelového podkladu a znečištění tetrachloridu cínu dle reakcí:

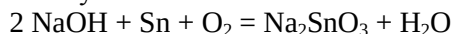


Další podmínkou je odstranění organických látek – rozpouštějí se v SnCl_4 a znečišťují ho. Chlorace se provádí ve válcových retortách o průměru 3 m a výšce 5 m. Náplň tvoří 12 – 15 tun odpadu s obsahem 300 kg cínu. Chlorace probíhá při teplotě 38 °C, doba chlorace je 8–10 hod, kapalný SnCl_4 se shromažďuje na dně retorty. Získaný SnCl_4 se zbavuje železa destilací. Může se zpracovat na kovový cín nebo na cínové soli. Cín je možno získat z chloridu cementací nebo elektrolýzou.

Hydrometalurgické postupy (kyselé nebo zásadité roztoky)

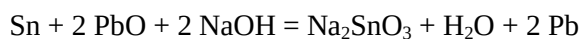
1) Kyselé roztoky se nevyužívají vzhledem k tomu, že napadají i ocelový podklad a mají vysokou spotřebu.

2a) Zásadité – roztok NaOH, reakce probíhá intenzivně **za přítomnosti kyslíku**, kdy vzniká ciničitan sodný:



Bez přítomnosti kyslíku se vytváří cínatan sodný (Na_2SnO_2), reakce probíhá pomalu.

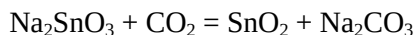
2b) Místo kyslíku je možno použít jiné oxidační činidlo – acetát olova, resp. PbO **$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$** , **$\text{PbO}$** , **$\text{NaNO}_3$** , **vzduch**:



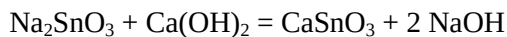
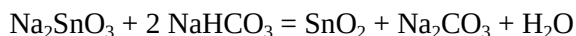
Výše uvedené postupy s využitím oxidačních činidel se nevyužívají v širokém měřítku vzhledem ke složitým technologiím a velké spotřebě oxidačních činidel.

Z ciničitanových roztoků lze vyloučit cín:

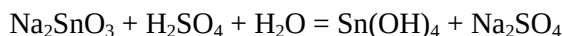
- **elektrolýzou** s nerozpustnými anodami
- vylučováním **pomocí CO_2**



- vylučováním **pomocí NaHCO_3** nebo **$\text{Ca}(\text{OH})_2$**



- **kyselinami**



3) Zpracování bílých plechů zásaditým loužením za přítomnosti organických oxidačních činidel

Předností použití těchto organických činidel je jejich regenerace. Používají se:

- kyselina metanitrobenzenová
- kyselina trinitroftalenová
- kyselina metanitrobenzensulfonová.

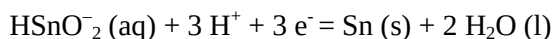
Elektrolytické odcínování

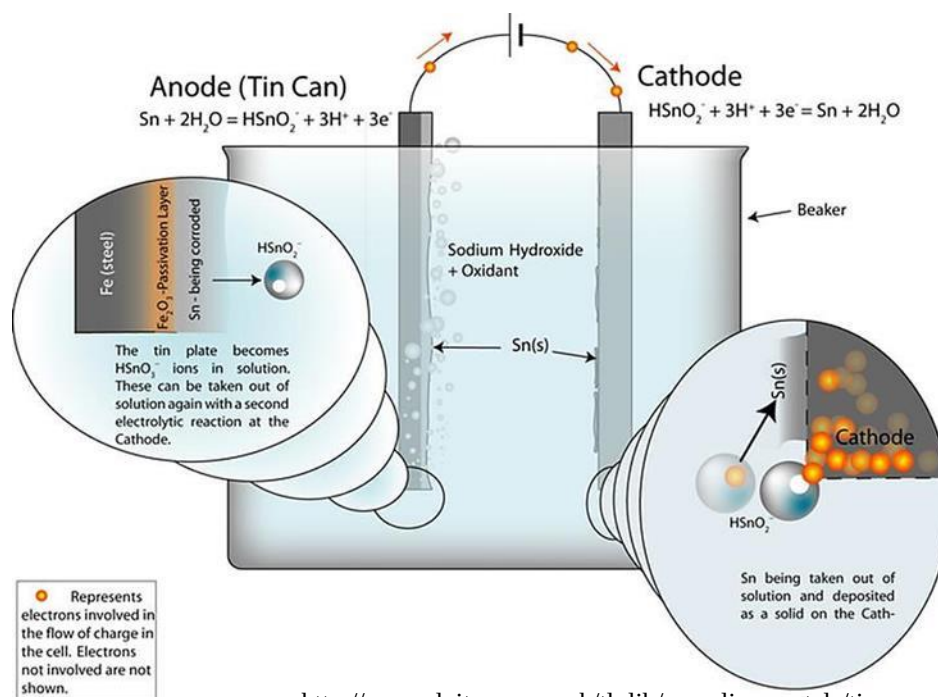
V poslední době se cín získává z pocínovaného plechu elektrolyticky, i když je to způsob dražší než odcínování chlórem. Pocínované průmyslové odpady (odstřížky plechů, ...) a použité plechovky se zavěsí v železných koších do 9-10 % louhu sodného a elektrolyzují se při teplotě 70-85 °C a napětí 1,5 V. Odpad je zapojen jako anoda, čisté ocelové plechy jako katody. Na katodě se vylučuje práškovitý cín o čistotě 95-97 %, který se po sloupnutí přetavuje. Většinou obsahuje 2 až 3 % olova a železo. Na obr. 10.2 je schéma elektrolytického odcínování pocínovaného odpadu.

Elektrochemická oxidace pevného cínu **na anodě**:



Vylučování pevného cínu **na katodě**:





http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/recycling-metals/tin_cans.php

Obr. 10.2. Schéma elektrolytického odcínování pocínovaného odpadu

Kovový cín se vylučuje podstatně rychleji než železo, železo se při správných podmínkách pasivuje, takže nekoroduje (nerozpouští se). Ocelové katody obklopují koše. Na katodě se vylučuje práškovitý cín s 2-3 % olova, který se po sloupnutí přetavuje, odlévá a posílá do rafinérií cínu. Nežádoucími kontaminanty při zpracování odpadu jsou hliník, laky a organické složky. Na 1 tunu získaného cínu se spotřebuje 10-12 kg NaOH, 9,9 m³ zemního plynu a 20-35 kWh energie. Hlavním zdrojem příjmů pro zpracovatele je odprodej odcínovaného železného šrotu. Max. přípustný obsah Sn pro další zpracování Fe odpadu v ocelárnách po odcínování je 0,05-0,06 obj. %.

10.5 Toxicita cínu

Cín je stopový prvek, u něhož není jasná jeho biochemická funkce. Některé studie tvrdí, že cín je esenciální stopový prvek, nicméně bylo dokázáno, že organické sloučeniny cínu jsou toxické. Při zvýšeném příjmu působí Sn toxicky. Při požití je toxicita cínu malá, částečně v důsledku jeho špatné absorpce a nízké retence v tkáních. Kovový Sn je velmi málo toxický, na rozdíl od velmi toxických organických sloučenin (jde hlavně o organocínité sloučeniny).

Při chronické zátěži cínem bývá zjišťována retardace růstu a anémie. Při zvýšeném příjmu Sn dochází k ovlivnění aktivity řady enzymů a předpokládá se, že dochází k ovlivnění metabolismu Zn, Cu a Ca. Vyšší toxicita je zjišťována při příjmu organických sloučenin cínu, které atakují centrální nervový systém. Dochází k narušení myelinizace a spongiformní degeneraci mozku, což se projevuje ataxií a může dojít až k úplné paralýze a smrti.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady cínu a jeho slitin

Zpracování odpadního cínu

Pocínovaný odpad, bílý plech

Zpracování pocínovaného odpadu



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady cínu?
2. Jaké jsou kovonosné odpady obsahující cín?
3. Jaké jsou procesy pro zpracování odpadů cínu?
4. Jaké jsou metody odcínování odpadů?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [6] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [7] Cín [online]. Dostupné z <http://www.nom.wz.cz/KOVY/Cin.htm>.

11. Odpady zinku a jeho slitin



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady zinku a jeho slitin
- popsat procesy pro úpravu zinkového a pozinkovaného odpadu



Výklad

11.1 Zinek a slitiny zinku

Čistý Zinek se používá na pozinkování ocelových polotovarů (trubek, drátů, plechů) jako ochranná vrstva proti korozi. Velký význam mají i sloučeniny zinku, kdy např. ZnO má velké uplatnění při výrobě nátěrů a v gumárenství. Slitiny zinku se používají ke slévárenským účelům, protože mají výbornou slévatelnost a lepší pevnostní vlastnosti než čistý zinek.

Zinek je odolný vůči benzínu, alkoholu, mírně zásaditým roztokům. Je odolný proti korozi, na vzduchu se pokrývá vrstvou zásaditého uhličitanu, ve vodě běžné tvrdosti je odolný, v destilované vodě podléhá korozi, vodní pára na něj působí zhojně. Zinek je dobře tvařitelný za tepla a dobře se odlévá. Většina Zn se vyrábí ze sulfidických rud (primárně ze sfaleritu), obsah Zn v rudě je 2-10%, rudy se upravují flotací na koncentrát.

Vlastnosti:

atomová hmotnost	65,38 g·mol ⁻¹
hustota	7,13 g·cm ⁻³
teplota tání	419,5 °C
teplota varu	906 °C

Aplikace:

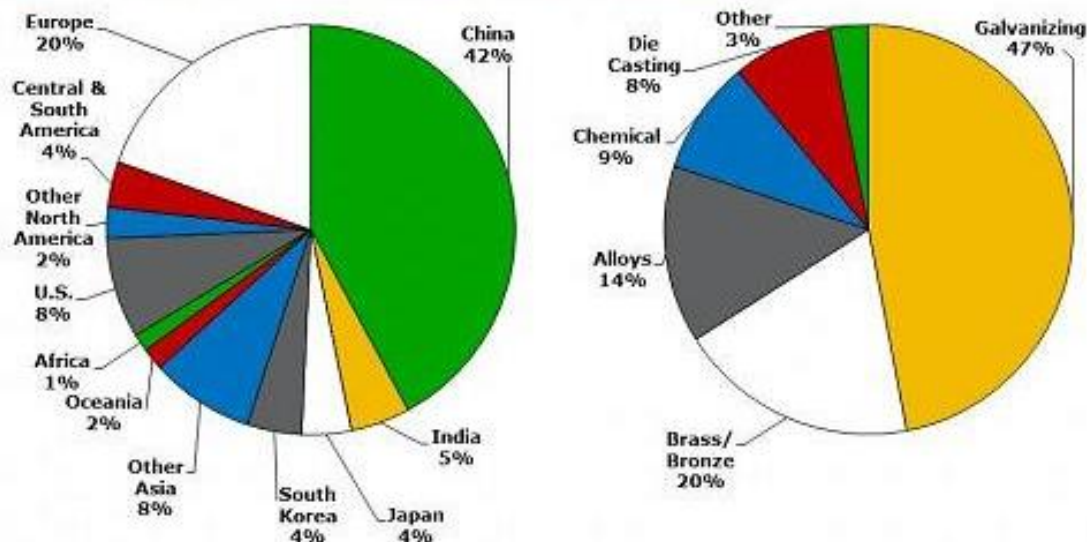
Zinek nachází významné uplatnění jako antikorozní ochranný materiál především pro železo a jeho slitiny. Pozinkovaný železný plech se vyrábí řadou postupů, nejčastější je galvanické pokovování, postřikování, napařování nebo žárové nanášení tenkého povlaku zinku.

Zinek má velmi dobré vlastnosti pro výrobu odlitků – díky výborné zatékavosti vyplňuje roztavený zinek dokonale odlévací formu. Vyrábí se tak kovové součástky, které jsou dobře odolné vůči atmosférickým vlivům (nekorodují), ale nemusejí snášet výrazné mechanické namáhání, protože zinek je mechanicky velmi málo odolný. Příkladem mohou být některé části motorových karburátorů, kovové ozdoby, okenní kliky, ... Zinek se ve velké míře využívá pro výrobu zinkových slitin. Mezi nejvýznamnější slitiny patří Zamak, kde hlavními legujícími prvky je Al a Cu. Tyto slitiny se v převážné míře používají na lití odlitků pod tlakem. Zinku se ve velké míře využívá jako legury pro výrobu slitin. Mezi nejvýznamnější „nezinkové“ slitiny patří mosaz – slitina zinku s mědí s odlišným poměrem obou kovů, které se liší jak barvou, tak mechanickými vlastnostmi – tvrdostí, kujností, tažností i odolností proti vlivům okolního prostředí. Dalšími významnými slitinami jsou různé druhy bronzů - například tzv. červený bronz s obsahem Zn 2-6 %.

Poměrně významné místo patřilo zinku ve výrobě galvanických článků (a jejich baterií, zinko-uhlíkový článek). V této oblasti je ale zinek postupně nahrazován jinými kovy, zejména niklem a během několika posledních let lithiem. Další využití zinku je při výrobě závaží pro vyvažování automobilových kol jako náhrada za toxické olovo. Další oblast využití zinku je při výrobě jiných kovů (odstříbřování olova při tzv. parkesování).

Sloučeniny zinku se hojně používají jako nátěrové barvy (nejznámější lithopone - směs sulfidu zinečnatého a síranu barnatého) a zinková běloba ZnO. Na bázi zinku je i antikoroziční nátěr na železo - jemně práškové zinkové blejno (sulfid zinečnatý ZnS, např. nátěry mostů a částí strojů).

Figure 4a – Zinc Consumption by Country and Industry, 2011



<http://metalpedia.asianmetal.com/metal/zinc/resources&production.shtml>

Obr. 11.1 Spotřeba zinku podle zemí a oblastí použití

□ Pozinkování

Zinkování – proces zabezpečující ochranu základního kovu (železa) před korozi. Ze všech používaných pochodů se zinku využívá právě nejvíce v oblasti ochrany před korozi. Rozlišuje dva způsoby zinkování a to **zinkování žárové** a **zinkování galvanické**.

Při **žárovém zinkování** rozlišujeme:

- zinkování v roztaveném zinku – mokrý způsob** – tavidlo je při zinkování ve zvláštní jímce přímo na povrchu lázně (tavidlo je tvořeno směsí NH_4Cl a ZnCl_2),
- zinkování v roztaveném zinku – suchý způsob** – tavidlo je nanášeno na výrobek a následně se vysuší.

Když se ocel dostane do kontaktu s roztaveným zinkem, dojde k reakci mezi oběma kovy a na povrchu oceli se tvoří slitina železo – zinek. Tato slitina je tvořena různými fázemi zinek – železo s klesajícím obsahem železa směrem k vnějšímu povrchu. Po vytažení ze zinkové lázně ztuhne vrstva čistého zinku na vnější vrstvě slitinové fáze. Při procesu vzniká tzv. **tvrdý zinek**, což jsou zkrystalizované částice zinku na volných částicích železa, které se uvolňují v zinkové tavenině buďto ze samotného ocelového výrobku, z povrchu ocelové vany pece či ze samotné zinkovací taveniny (Zn 4N5 , zbytek hlavně Fe) - tvrdý zinek je těžší než zinková tavenina a zpravidla klesá na dno zinkovací vany.

Při žárovém zinkování vznikají odpady – sekundární suroviny – jako jsou tvrdý zinek, zinkový popel a prach z filtrů, ze kterých lze recyklací získat prakticky veškerý zinek.

Zinkování galvanické - během elektrolytického procesu je na základní materiál elektrochemicky vyloučen zinkový povlak, který zaručí korozní odolnost. Zinkovací lázeň je nejčastěji založena na bázi síranových, chloridových nebo síranochloridových elektrolytech, čistý zinek je zapojen jako anoda, pokovovaný materiál jako katoda.

11.2 Odpady zinku

Zinkové odpady mohou být ve formě kusového odpadu, zůstatků a zdrojem sekundárního zinku je i odpadní pozinkovaný železný nebo ocelový plech.

Podle normy ČSN 421331 můžeme odpady zinku rozdělit na:

- Odpad čistého zinku s obsahem Zn min. 98,5 %
- Odpad zinku mechanicky znečištěného s obsahem Zn min. 98,5 %
- Odpad Zn slitin tvářených i slévarenských
- Odpad Zn slitin tvářených i slévarenských mechanicky znečištěných
- Zn z pozinkovacích lázní (Zn min. 90 %)
- Zůstatky Zn a Zn slitin (Cl max. 3 %)
- Zůstatky Zn a Zn slitin (Cl nad 3 %)
- Netříděné odpady Zn a Zn slitin

□ Druhy zinkových zůstatků:

Tvrďý zinek – tvořený cca 90% Zn, 8% Fe, zbytek nečistoty. Značná část tvrdého zinku vzniká při žárovém pozinkování.

Zinkový popel – vzniká při tavení zinku a jeho slitin a při suchém zinkování. Ochranu povrchu lázně zabezpečují dřevěné uhlí, aktivní uhlí s kyselinou boritou, infusoriová hlínka, oxid hlinitý aj. Pomíchané zůstatky z pozinkoven obsahují Zn 35 – 80 %, Pb 0,5 – 30 %, Cu do 3 %, Sn až 4 %, chlor až 12 %, Fe až 5 %. Mimo oxidický zinek obsahují zůstatky 10 – 15% metalického zinku.

Salmiakové stěry – vznikají při mokřím způsobu zinkování. Neupravené salmiakové stěry obsahují 18 – 22 % kovového zinku, 30 – 35 % chloridu amonného a chloridu zinečnatého, 30 – 35 % oxidu zinku, 10 – 20 % oxidu železa. Musí se skladovat zvlášť.

Čistý zinkový odpad – plechy, třísky, grafické listy aj.

11. 3 Procesy zpracování zinkového odpadu

Recykluje se veškerý odpad čistého zinku, slitin zinku i zůstatky Zn. Kusové odpady zinku lze dobře přetavit za použití speciálních postupů a zařízení. Velký podíl odpadů zinku představuje tzv. tvrdý zinek, který obsahuje podíl železa. Z tohoto typu odpadu lze různými postupy získat značný podíl čistého zinku. Odpady pozinkovaného plechu se přetavují společně s železným šrotem při výrobě oceli a zinek je získáván z prachového podílu.

□ Zpracování kusového zinkového odpadu

Kusový odpad se zpracovává přetavováním v ocelových kotlích nebo plamenných pecích. Ocelové kotle mají přibližně dvakrát větší hloubku než průměr. To je důležité pro odstranění olova a železa, které se od zinku oddělují na základě omezené rozpustnosti a rozdílných hustot. Někdy se používá k přetavování sestava dvou kotlů postavených za sebou, z nichž první je asi 10 cm nad úrovní druhého. Z prvního kotle přetéká teplý zinek (teplota asi 500 °C) do druhého, kde je teplota co nejnížší. Z druhého kotle se po odstěrování vybírá zinek lžící a odlévá se do housek. Zinek vytavený ze znečištěných odpadů obsahuje 1-1,5 % Pb a 0,07-0,15 % Fe. Na dně kotle se usazuje tvrdý zinek, který se dále zpracovává.

□ Získávání zinku ze zinkových zůstatků

Zpracování tvrdého zinku

Tento druh odpadu se zpracovává různými postupy - výroba méně jakostní zinkové běloby nebo se může vsázkovat do destilačních pecí, část zinku je možno získat z tvrdého zinku přímo vycezováním v kotlích nebo v plamenné peci se šikmou nístějí při teplotě kolem 450 °C.

Vycezování v hlubokých kotlích - teplota se udržuje při hladině na 475 °C a na dně musí být co nejnížší, tvrdý zinek, který se taví při teplotě 450-600 °C, se shromažďuje na dně kotle, z horní části je po určité době možno odčerpat čistý zinek.

Vycezování v nístějových pecích se skloněným dnem (450 °C) – zpracovává se tak např. i zbytek tvrdého zinku po vycezování v kotlích, aby se získal co nejvyšší podíl čistého Zn.

Zbytek tvrdého zinku se následně **přepracuje na zinkovou bělobu nebo zinkový prach** (postup jako u EOP prachu (EAF dust)).

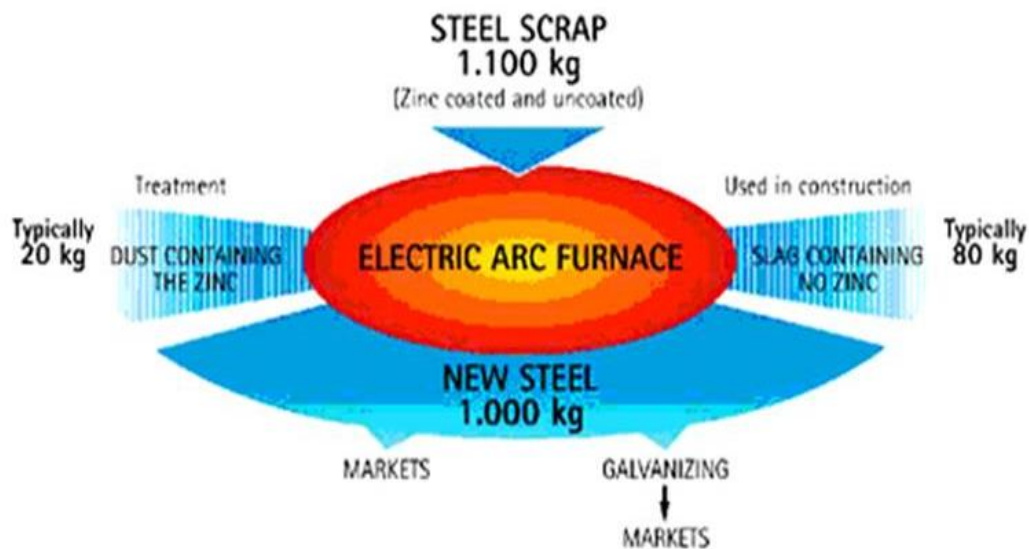
Zinek se může **rafinovat** od železa **přísadou hliníku** - tím se Fe převede do intermetalické fáze Fe-Al, která vyplave na hladinu lázně, 750 °C, přidavek Al v poměru k Fe (Fe:Al=2:3), promíchání, ochlazení na 450 °C, tvorba Al_3Fe , usazení na hladině lázně, stěr (75 % Zn a 25 % Al_3Fe).

Ostatní zinkové zůstatky

Ostatní zinkové zůstatky se zpracovávají různými způsoby. Velmi důležité pro zpracování je, jak velký obsah chloru materiál obsahuje. Zůstatky s malým obsahem chloru (do 2 %) se přidávají do vsázky destilačních pecí. Zůstatky s vyšším obsahem chloru nejsou vhodné k přímému zpracování na zinek a je nutno nejprve odstranit chlór (Cl ve formě salmiaku a chloridu zinečnatého).

❑ Recyklace zinku z pozinkovaných plechů

Přítomnost zinkového povlaku na oceli neomezuje recyklovatelnost oceli a všechny typy pozinkovaných výrobků jsou recyklovatelné. Pozinkovaná ocel je recyklována spolu s ostatním ocelovým šrotem v průběhu výroby oceli – zinek se v průběhu přetavování odpařuje, zachytává se na odlučovačích a zachycený prach se recykluje. Poměr vsázkovaného materiálu a získaných produktů je na obr. 11.2.



<http://www.zinc.org.in/zinc-recycling/>

Obr. 11.2. Poměr vsázkovaného materiálu a získaných produktů

Způsob zpracování:

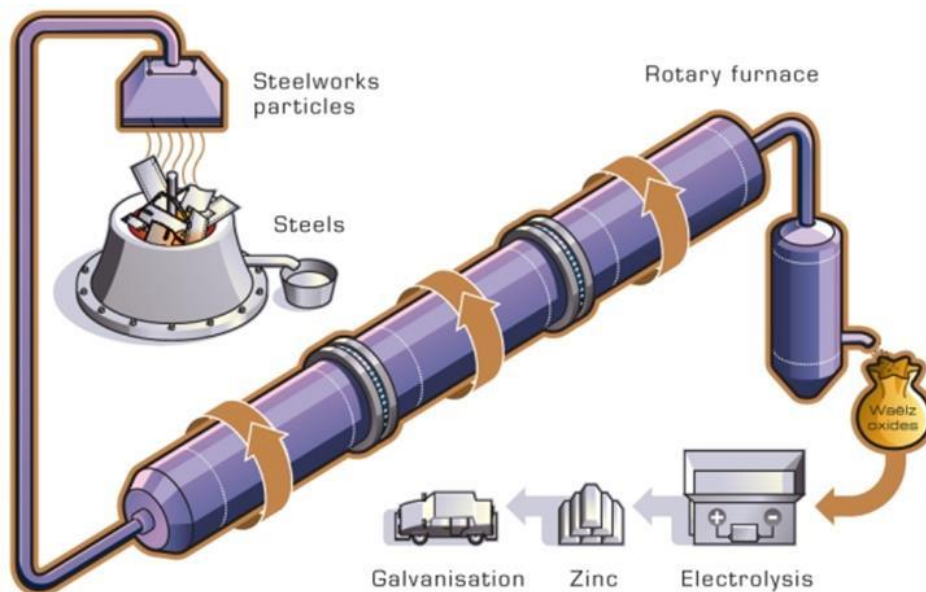
Přetavování v elektrické obloukové peci a přepracování na zinkovou bělobu

Nejpoužívanější způsob recyklace pozinkované oceli je přetavování v elektrické obloukové peci (EAF Electric Arc Furnace). Vysoké teploty způsobují odpařování zinku – těkavý zinek ve formě par odchází z pece s ostatními plyny. Proud plynu odchází přes filtr - zachytává se tzv. zinkový prach (EAF Dust), který obsahuje 18-35 % Zn, hlavní složkou je železo.

Tento prach se zpracovává tzv. Waelzovým procesem v rotačních pecích. Produktem je oxid zinečnatý (Waeltz Oxide) = zinková běloba, který je přímo hodnotnou surovinou nebo se dále zpracovává pro výrobu kovového zinku (obr. 11.3). Zbytek - železnatá struska (Iron Slag) se může používat přímo při stavbě silnic, pro výrobu cementu. Vyvíjí se nové technologie zpracování železnaté strusky pro získání železa.

Přepracování zinkového prachu z EOP (EAF) na zinkovou bělobu Waelzovým procesem se provádí oxidací zinkových par na ZnO přesně regulovaným příívodem studeného vzduchu. Provádí se v retortových nebo rotačních pecích. V rotačních pecích je do jednoho otvoru na čele pece

Odpady zinku a jeho slitin umístěn oxidační plamen, na druhém čele se odvádí částečně zoxidované páry do spalovacího kanálu a dále k filtrům na zachycování ZnO. Lehký a jemnozrnný podíl ZnO se hodí k lékárenským účelům a získá se rychlým spalováním a velmi prudkým ochlazením s ředěním velkým množstvím vzduchu. Hrubozrnný oxid se používá jako barvivo a vyrábí se oxidací zinkových par malým přebytkem teplého vzduchu 250 – 300 °C.

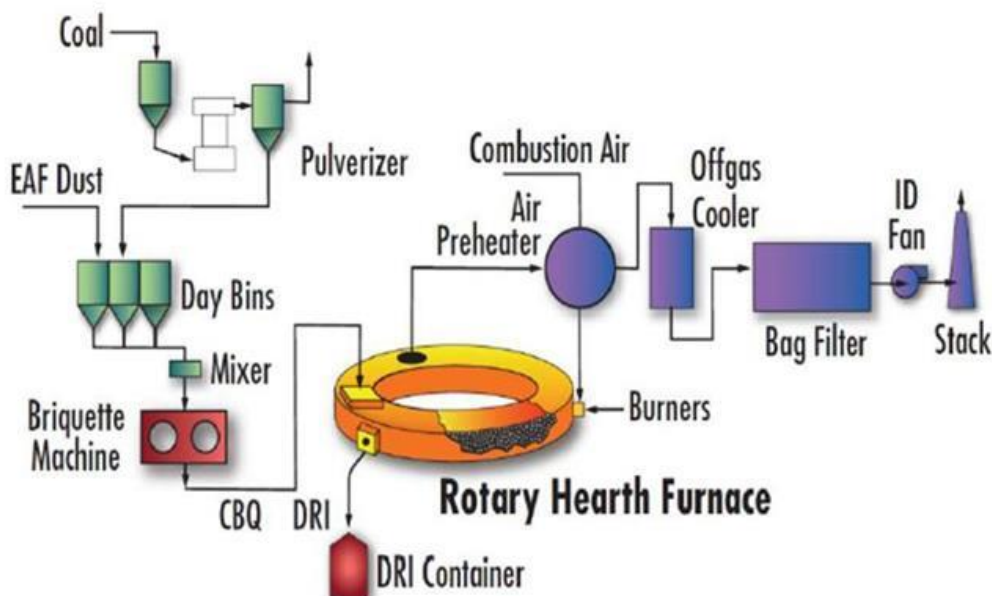


<http://www.recylex.fr/en,nos-activites,zinc,oxydes-waelz,presentation.html>

Obr. 11.3 Zpracování zinkového prachu Waelzovým procesem

Zpracování zinkového prachu v karuselové peci

Dalším možným způsobem přepracování zinkového prachu z EOP (EAF) na zinkovou bělobu je technologie zpracování v karuselové peci (obr. 11.4). Zinkový prach se smíchá s jemně namletým koksem a vyrobí se brikety. Ty se pak vsázkují do karuselové pece, vsázka se ohřívá a dochází k odpařování zinku. Zinkové páry se zachytávají a ochlazují. Zinkový koncentrát se dále zpracovává. Zbytkový železnatý podíl se briketuje.



http://www.ecosid.com.tr/dosya/20120215__2370111347.pdf

Obr. 11.4 Zpracování zinkového prachu v karuselové peci

11. 4 Toxicita zinku

Zinek patří k esenciálním prvkům, určitá koncentrace je pro člověka nezbytná. Nedostatek zinku může být příčinou neuropsychických abnormalit, dermatitid a poškození imunitního systému. Vysoká koncentrace zinku však může vést ke zdravotním problémům. Inhalace par oxidu zinečnatého vede k tzv. horečce z kovů (únava, bolesti hlavy, kašel, vysoké teploty, bílkoviny v moči). Toxikologicky významnější jsou rozpustné soli zinku - heptahydrát síranu zinečnatého (bílá skalice) a chlorid zinečnatý.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady zinku a jeho slitin

Zpracování pozinkovaného odpadu



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady zinku?
2. Jaké jsou kovonosné odpady obsahující zinek?
3. Jaké jsou procesy pro zpracování odpadů zinku?
4. Jaký je postup pro odzinkování odpadů a získání zinku?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [6] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.

12. Odpady obsahující rtuť



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady obsahující rtuť
- popsat procesy pro demerkurizaci odpadu



Výklad

12.1 Rtuť

Rtuť patří dle technického třídění kovů do skupiny obecných (těžkých) kovů. Jako jediný z kovů je při normální teplotě v tekutém stavu, je to kapalný kovový prvek stříbřitě bílé barvy.

Je nápadně těžká a dobře vede elektrický proud. Nejvýznamnější uplatnění v praxi má rtuť ve formě svých slitin s jinými kovy – amalgámy. Ochotně je vytváří s Au, Ag, Cu, Zn, Cd, Na, naopak s železnými kovy jako jsou Fe, Ni a Co nevznikají vůbec. Rtuť patří mezi prvky, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní.

Vlastnosti:

značka	Hg (Hydrargyrum)
atomová hmotnost	200,59 g·mol ⁻¹
hustota	13,56 g·cm ⁻³
teplota tání	-38,84 °C
teplota varu	356,9 °C

RTUŤ JE SILNĚ TOXICKÁ

Větší koncentrace rtuti mohou znečistit půdu i vodu, v níž se rtuť může transformovat do obzvláště nebezpečné organické formy. Ta se posouvá v potravním řetězci vzhůru, je bioakumulativní a nebezpečná především pro nervovou soustavu. Limit pro znečištění vody rtutí je 0,05 mikrogramu Hg/l pro vnitrozemské povrchové vody. Za určitých podmínek 1 mg rtuti může znečistit až 20 000 litrů vody. Je velmi důležité sledovat výrobky a následně odpady obsahující rtuť a tyto řádně zneškodňovat! Nahrazování rtuti v různých aplikacích je žádoucí!

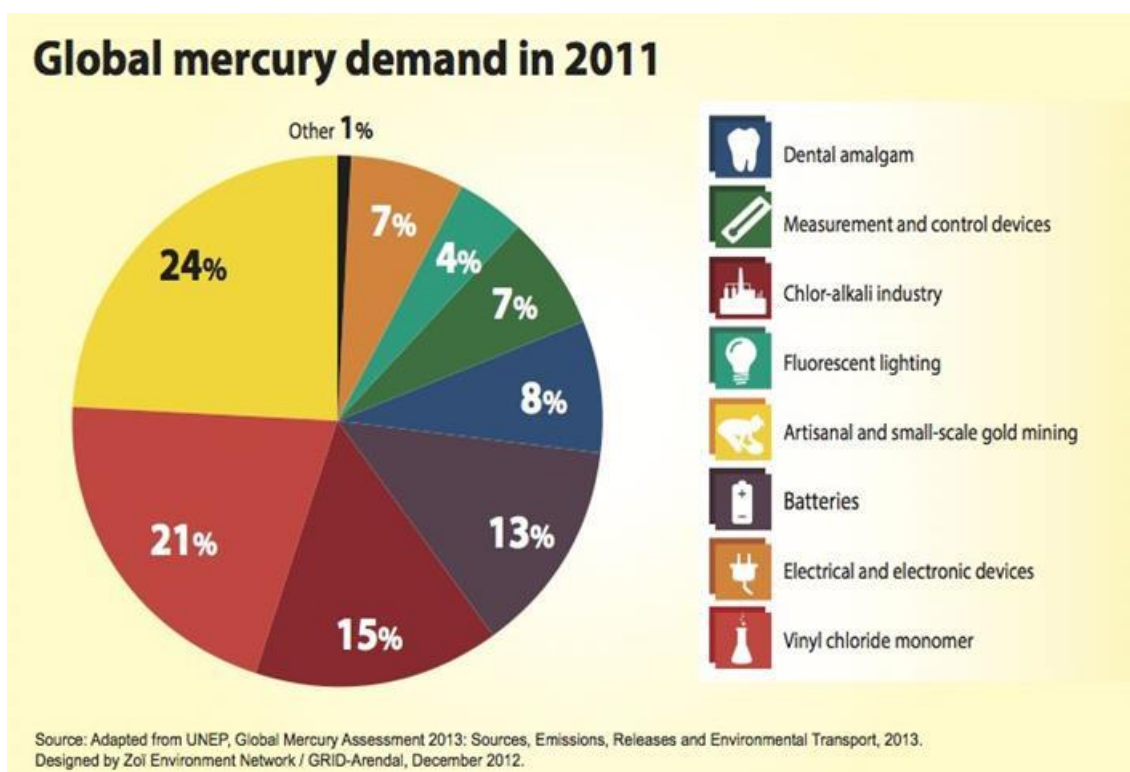
Aplikace:

Rtuť se již nesmí používat jako náplň teploměrů a tlakoměrů na měření atmosférického tlaku. Dobré elektrické vodivosti rtuti se využívalo ke konstrukci sklopných spínačů elektrického proudu. V současnosti se rtuť používá hlavně na výrobu průmyslových chemikálií (při výrobě chlóru, sody a NaOH, obr. 12.1). Svítidla s obsahem rtuti (zářivky, rtuťové lampy) mají vyšší světelnou účinnost než klasické žárovky s wolframovým vláknem. Používají se pro vnitřní i vnější osvětlení, v promítacích přístrojích a v reflektorech, ve zdravotnictví, laboratořích, při fotografování apod. Značné použití má rtuť také při výrobě amalgámů, např. zubařského amalgámu. Tvorby amalgámu se zlatem se využívá při těžbě zlata z rud o vysoké kovnatosti. Velkým problémem tohoto způsobu těžby je, že dochází ke kontaminaci životního prostředí vysoce toxickou rtutí. Rtuť se používá také jako katalyzátor při výrobě uretanové pěny a antrachinonu. Některé léky (diuretika, antiseptika, dermatologika, vakcíny, ...) obsahují rtuť nebo její sloučeniny. Bývá obsažena jako antibakteriální a fungicidní přísada v nátěrových hmotách. Rtuť nalézá uplatnění v analytické chemii - v polarografii se využívá rtuťová elektroda, často používanou referenční elektrodou je kalomelová elektroda (z chloridu rtuťného). Další uplatnění nalézá kalomel v gravimetrické analýze

Odpady obsahující rtuť
 platinových kovů, kde působí jako selektivní redukční činidlo. Chlorid rtuťnatý HgCl_2 (sublimát) byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí. Fulminát rtuťnatý (azid rtuti) $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ je znám jako třaskavá rtuť. Tato sloučenina slouží k výrobě pyrotechnických rozbušek. Rtuťové baterie (HgO/Zn , alkalické) mají výhodu, že při malém zatížení se napětí nemění o více než 1 % po několik let a nemění se také se změnami teploty. Používaly se proto i jako zdroj referenčního napětí pro některé přístroje. V současné době jsou již baterie s vysokým obsahem rtuti zakázané.

Limitní hodnoty stanovené Zákonem o odpadech 185/2001 Sb. pro baterie nebo akumulátory uváděné na trh nebo do oběhu nesmí přesahovat následující hodnoty, podle § 31a zákona:

- Obsah rtuti v přenosných bateriích a akumulátorech 0,0005 % hm.,
- Obsah rtuti v knoflíkových článcích 2 % hm.,
- Obsah kadmia v přenosných bateriích a akumulátorech 0,002 % hm.



http://www.grida.no/graphicslib/detail/global-mercury-demand-in-2011_8237#

Obr. 12.1 Spotřeba rtuti pro jednotlivá odvětví

12.2 Odpady obsahující rtuť

Značná část odpadů obsahujících rtuť patří mezi nebezpečné odpady. **Nebezpečný odpad** se vyznačuje negativním vlivem na životní prostředí a zdraví lidí nebo zvířat nebo při manipulaci s ním hrozí nějaké další nebezpečí. Odpad se hodnotí jako nebezpečný, jestliže je překročeno alespoň jedno z kritérií pro uvedené nebezpečné vlastnosti odpadů (příloha č. 1).

Podle normy ČSN 421331 mají odpady rtuti a slitin rtuti označení třídy 961.

Odpady obsahující rtuť:

- zářivky
- halogenové výbojky
- baterie s obsahem rtuti (knoflíkové)
- elektrotechnické přístroje, např. spínače a usměrňovače
- tlakoměry
- teploměry rtuťové

- zdravotnické materiály (z nukleární medicíny, dentální odpady)
- usazeniny a filtrační prostředky
- katalyzátory
- vojenský materiál
- odpady z různých průmyslových technologických procesů a další ...

12.3 Procesy zpracování odpadů obsahujících rtuť

Při zpracování odpadů obsahujících rtuť je nutné tyto práce provádět za zvýšených bezpečnostních opatření. Základem technologií zpracování je oddestilování rtuti v destilačním zařízení se zpracováním po výrobních dávkách nebo s průběžným zpracovacím procesem.

□ Systém MRT

Zpracováním odpadů obsahujících rtuť se zabývá např. švédská společnost MRT (výrobce světelných zdrojů), která rozvíjí systém zacházení s výrobky obsahujícími rtuť. Společnost vyvíjí a vyrábí zařízení na recyklaci tohoto typu odpadu a provádí zneškodnění různých odpadních materiálů obsahujících rtuť. Pro zpracování zářivek je zavedena recyklační technologie- systém MRT s několika možnými postupy separace jednotlivých složek.

Systém MRT se sestává ze dvou technologických uzlů:

1. mechanická příprava odpadů – dvě metody:
 - metoda Kapp
 - metoda Shreder
2. vlastní recyklační technologie

1. Mechanická příprava odpadů

metoda Kapp - je výhodná pro zpracování dlouhých zářivek:

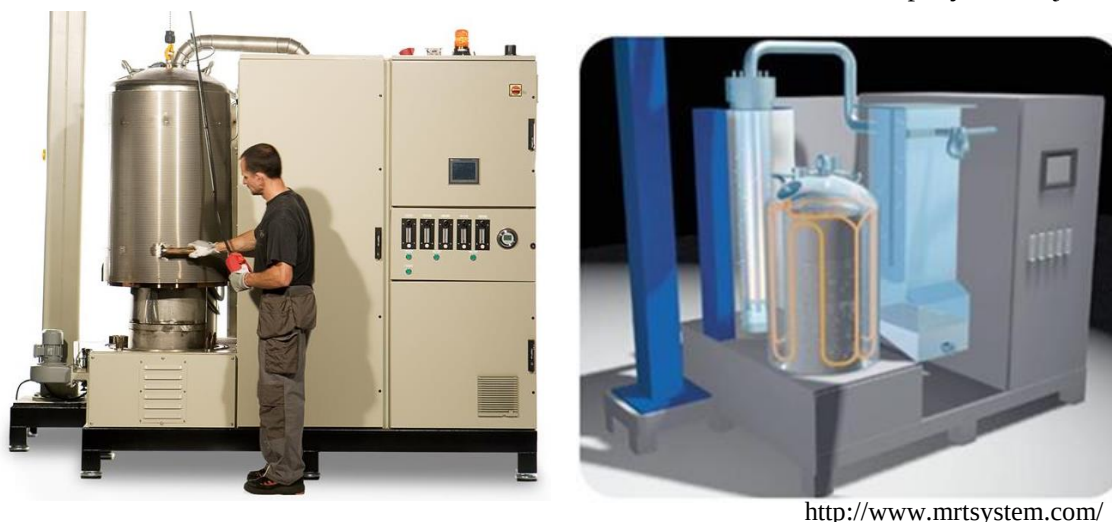
- oddělení patice metodou „end cut and separate“ – odřezání konců
- odfukování luminoforů ze zářivkových trubíc
- odsání luminoforního prášku obsahujícího rtuť
- sklo se rozdrtí a získá se sklo o vysoké čistotě (nejlepší metoda při požadavku na vysokou čistotu druhotného skla)

metoda Shreder – vhodné pro veškeré zářivky a žárovky, zpracování v podtlakových kontejnerech, zařízení jsou zcela kompaktní:

- rozdrcení
- oddělení skla od kovových součástí
- odsání luminoforního prášku
- zařízení může zpracovat až 4000 zářivek za hodinu, tj. asi 1 mil. ks ročně při jednosměnném provozu.
- pro menší množství existuje kompaktní zařízení Shredder, které zaujímá menší plochu, má snadnou instalaci a je možné jej používat jako mobilní zařízení.

2. Recyklační technologie

Po provedené mechanické přípravě se provádí vlastní recyklace - dotřídění a separace jednotlivých materiálových složek – sklo, kovová frakce, luminoforní prášek. Luminoforní prášek se odděluje ve speciálním vzduchočisticím zařízení a shromažďuje se ve speciálních barelech, které lze přímo umístit do destilačního zařízení k oddestilování rtuti. Následuje destilace rtuti z luminoforního prášku v destilačním zařízení se zpracováním po výrobních dávkách nebo v destilačním zařízení s průběžným zpracovacím procesem. Oddestilování rtuti se provádí při teplotě asi 700 °C. Rtuť odchází ve formě par, které přecházejí do kondenzačního systému, kde se ochlazují, a rtuť kondenzuje v kapalně formě (obr. 12.2). Obecně lze tento postup demerkurizace použít na většinu odpadů obsahujících rtuť – kovové patice, baterie, zdravotnický materiál,... Po odstranění rtuti je možné odpad předat dalším zpracovatelům nebo přímo dodávat jako druhotnou surovinu pro další výrobu (skleněná drť, kovový podíl,...).



<http://www.mrtsystem.com/>

Obr. 12.2 Zpracování odpadů obsahujících rtuť – MRT System

Výstupem procesu recyklace jsou tyto materiálové složky:

- rtuť
- sklo
- kov – hliník, ocel
- luminofor.

□ Zpracování v ČR

V České republice se recyklací odpadů rtuti zabývá podnik RECYKLACE EKOVIK a.s. Jedná se o recyklační stanici na úpravu a využití odpadu s obsahem rtuti.

Recyklační technologie

Odpady s obsahem rtuti se skladují odděleně podle druhů a typů s ohledem na jejich další využití nebo zneškodnění. Na vlastní zpracování odpadů se ze skladu naváží jednodenní zásoba daného druhu a typu odpadu. Mechanickou úpravou (šrédrováním) a tříděním se z odpadu oddělí podíl kontaminovaný rtutí a přímo využitelné složky jako sklo, neželezné kovy, železo, atd.

Provádí se termické zneškodnění odpadů. Rtuť kontaminovaný pevný odpad, jako směs luminoforu a podsítného podílu skla, koncové sklo z patič, hořáky výbojek, kontaminované sklo, kontaminovaný korund nebo křemen, amalgam, apod., je zneškodněn termickým způsobem v elektrické rotační peci při teplotě 600 °C. Přítomná rtuť a další těkavé škodliviny, včetně organických látek, jejichž zdrojem jsou např. tmely, kartit, ap. jsou převedeny do plynné formy a odstraněny z odpadu. Demerkurizovaný odpad je skladován na vyhrazených prostorech a odvážen k dalšímu využití nebo zneškodnění. Z odplynů termického procesu jsou odděleny prachové podíly, oxidací za vysoké teploty se rozloží a dopálí organické látky. Ochlazením par se získá kovová rtuť, případné zbytky rtuti se zachytí na adsorbérech. Získaná rtuť je využívána jako druhotná surovina.

12.4 Toxicita rtuti

Rtuť patří mezi prvky, jejichž vliv na zdravotní stav lidského organismu je jednoznačně negativní. Je kumulativním jedem, z organismu se vylučuje jen velmi pozvolna. Toxicita je ovlivněna formou rtuti a dobou působení - elementární rtuť je často vyloučena bez dopadu na organismus. Páry rtuti po nadechnutí jsou rychle absorbovány krevním oběhem a dopraveny do cílového orgánu - mozku, kde se rtuť ukládá.

Anorganické sloučeniny jsou toxické, přičemž sloučeniny rtuťné jsou méně toxické než rtuťnaté. Organické sloučeniny rtuti způsobují poškození mozku a nervové soustavy. Nejnebezpečnější sloučeninou rtuti je methylртуť. Ta může vznikat z anorganických sloučenin působením methanogenních bakterií v anaerobním prostředí zvláště v sedimentech sladkých i slaných vod. Při

Odpady obsahující rtuť

tomto procesu vzniká kapalná methylrtuť nebo dimethylrtuť. Methylrtuť patří mezi embryotoxické a mutagenní látky.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady obsahující rtuť

Nebezpečný odpad



Otázky k probranému učivu

1. Které odpady mohou obsahovat rtuť?
2. Jaké jsou postupy pro demurkurizaci odpadu a získávání rtuti z odpadu?
3. Jaké jsou procesy pro zpracování odpadních zářivek obsahujících rtuť?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [2] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [3] Norma ČSN 421331 „*Odpady neželezných kovů a jejich slitin*“.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [6] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [7] MRT System [online]. Dostupné z <http://www.mrtsystem.com>.
- [8] RECYKLACE EKOVOUK a.s. [online]. Dostupné z <http://www.ekovuk.cz/>.

13. Odpady obsahující wolfram



Čas ke studiu: 3 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady wolframu a jeho slitin
- popsat procesy pro úpravu odpadů wolframu
- popsat procesy recyklace tvrdokovů



Výklad

13.1 Wolfram a jeho slitiny

Wolfram je šedý až stříbřitě lesklý velmi těžký a mimořádně obtížně tavitelný kov. Má nejvyšší teplotu tavení ze všech kovů a nejvyšší hustotu z obecných kovů. V čistém stavu je houževnatý. Za pokojové teploty je wolfram velmi stálý i na vlhkém vzduchu a neporušuje se ani kyselinami. Výrazně na něho působí jen silnější oxidační činidla - peroxid vodíku, fluór a kyselina fluorovodíková. Ohřevem na vzduchu nad 600 °C oxiduje, porušuje ho i hodně přehřátá vodní pára.

Vlastnosti:

značka	W (Wolframium)
atomová hmotnost	183,85 g·mol ⁻¹
hustota	19,25 g·cm ⁻³
teplota tání	3 422 °C
teplota varu	5 555 °C

Aplikace:

Wolfram a jeho slitiny se využívají v mnoha technických aplikacích. Wolfram je složkou různých slitin, hlavně ocelí. Rychlořezné oceli obsahují v některých případech až 18 % wolframu (např. ocel 19 824). Je také složkou niklových („Hastelloy C-276“ - 4% W) a kobaltových slitin („Stellite 1“ – 13 % W) v obsahu 0-15 % W. V čisté formě se používá na výrobu žárovkových vláken (W vlákno vydrží tisíce pracovních hodin a snese teploty značně přes 1000 °C). V elektrotechnice se používá jako materiál pro anody elektronek. Při svařování kovů elektrickým obloukem (tzv. metoda TIG, tungsten inert gas) se používají wolframové elektrody.

Slitiny wolframu se používají na kovoobráběcí nástroje, vrtné hlavice geologických nástrojů, turbíny a další vysoce teplotně a mechanicky namáhané součástky, speciální řezné nástroje, nástroje pro dentální aplikace. Wolframové pseudoslitiny (Wolfram Heavy Alloys) jsou vyráběny práškovou metalurgií zaměřenou na požadované vlastnosti finálního výrobku. WHA materiály v současnosti v různých oborech plně nahrazují užívání uranových slitin. Jejich předností je vynikající korozní odolnost, jsou dobře opracovatelné, nejsou ekologickou zátěží. Základní složkou je wolfram, jehož obsah se pohybuje od 90 do 97 hm.%, je doplněn niklem, železem a případně kobaltem v různých poměrech. Přidávají se i další prvky jako je Mo nebo Cu. Díky své vysoké hustotě slouží jako materiál penetračních projektilů (penetrátorů). Dále se mohou používat pro úzce specifikované aplikace, jako jsou vyvažovací závaží v letectví, vysoce tuhé držáky nástrojů s nízkou vibrací a vrtací tyče, radiačního stínění, kontejnery pro přepravu radioizotopů, kolimační systémy pro onkologické ozařovače atd.

Velmi významnou oblast použití představují řezné nástroje ze slinutých karbidů W pro CNC obrábění – soustružení, frézování, vrtání. S uhlíkem tvoří wolfram karbidy s teplotou tavení od

2 700 do 2 800 °C, jsou to tzv. slinuté karbidy = tvrdokovy. Vyrábí se práškovou metalurgií. Jsou tvořeny jemnými částicemi tvrdých karbidů některých kovů, jako W, Ti a Ta, které jsou navzájem spojeny zpravidla kobaltem. Poměrné množství jednotlivých druhů karbidů a kobaltu určuje vlastnosti slinutého karbidu.

13.2 Odpady wolframu

Odpady wolframu a jeho slitin nejsou zcela běžné. Ve větší míře se vyskytují opotřebené nástroje z ocelí s vyšším obsahem wolframu. Cenným zdrojem druhotného wolframu jsou však opotřebované řezné nástroje ze slinutých karbidů na bázi wolframu. Čistý wolfram se vykupuje ve formě žárovkových vláken.

Nejčastěji zpracováváné odpady W jsou:

- čistý wolfram – wolframová vlákna, různé součásti, ...
- slitiny s wolframem – např. nástrojová ocel (vrtáky), ...
- slinuté karbidy – řezné nástroje (plátky, vrtací hlavice,...),

Podle normy ČSN 421331 mají odpady wolframu a slitin wolframu označení třídy 941.

13.3 Procesy pro zpracování wolframového odpadu

Recyklace wolframu se provádí pouze v USA, Japonsku a západní Evropě. Většinou se jedná o opotřebené břitové destičky ze slinutých karbidů. Recyklace se podílí 20-30 % na celkové výrobě kovu. Současná míra recyklace wolframu v Japonsku je pouze 25%. USA recykluje 50% wolframu, evropské země asi 40%. V ČR se zpracováním odpadů wolframu zabývala firma HMZ a.s. Bruntál, avšak recyklace WC již byla ukončena.

Zpracovávají se převážně tyto druhy odpadů:

- **odpady slinutých karbidů** – kyselé loužení, Zn-proces, přetavování, ...
- **odpady slitin**
 - ve formě třísek, prášků – oxidace na vzduchu za teploty 800 °C, mletí, s následnou redukcí vodíkem při teplotě 900-1000 °C – produktem je W
 - ve formě součástek, nálitků, zbytky po tváření (hard scrap) nebo prachů, kalů, špon (soft scrap) *– elektrolýza (W odpad je zapojen jako anoda), kyselé loužení, loužení a mletí (leach-milling), loužení v roztoku chloridu železitého, přetavování, přepracování na ferowolfram, ...
- **frézovací a mlecí tělesa (mill products)** – legura do superslitin (Ni, Co), ocelí, zdroj W pro výrobu slinutých karbidů, lze přepracovat výše uvedenými způsoby*
- **zůstatky**
- **použití katalyzátory**
- **oceli a speciální slitiny** – přetavení v rámci výroby oceli (legura)
- **wolframové elektrody** – lze použít uvedené postupy*

□ Odpady slinutých karbidů – hlavní zdroj sekundárního W

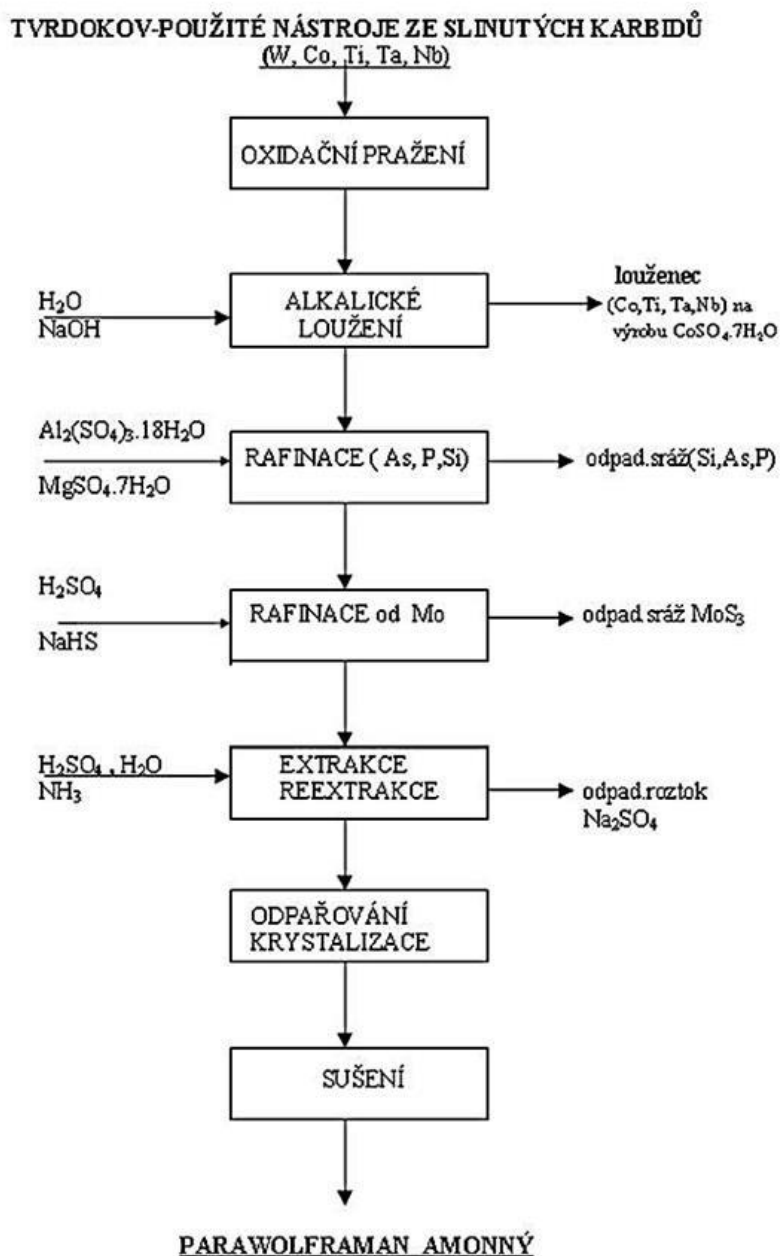
Odpady slinutých karbidů, jinak tvrdokovový odpad, jsou odpadní slinuté karbidy s obsahem wolframu, kobaltu, titanu, tantalu, niobu. Představují důležitý sekundární zdroj suroviny, jejíž recyklace kryje cca 30% celkové spotřeby wolframu. Přestože majoritní složkou bývá wolfram, ostatní složky jako kobalt a tantal mají několikanásobně vyšší cenu. Proto je cílem recyklace maximální využití všech složek. Pro zpracování tohoto typu odpadu se používá řada recyklačních technologií.

Technologie recyklace odpadních slinutých karbidů lze rozdělit na:

- přímé s fyzikální podstatou („Zn-proces“ – pyrometalurgické zpracování)
- nepřímé, založené na oxidaci a následném chemickém zpracování produktů oxidace (zpracování mokrou cestou – loužení, hydrometalurgické zpracování)
- specifické procesy („Coldstream proces“, ...).

1. Nepřímý alkalický postup (obr. 13.1):

- vstupní materiál se nejprve podrobí oxidaci a následně louží v alkalickém prostředí,
- roztok je rafinován od nečistot a následně podroben extrakci a přeměně na meziprodukt wolframan amonný, který se dále zpracovává,
- tento proces je energeticky poměrně náročný, vyžaduje značné množství vody na promývání,
- vyprodukuje se množství odpadních vod zasolených síranem sodným, moderní zpracovatelské jednotky využívají odpařovací jednotky pro zahuštění odpadních vod s následnou krystalizací síranu sodného.



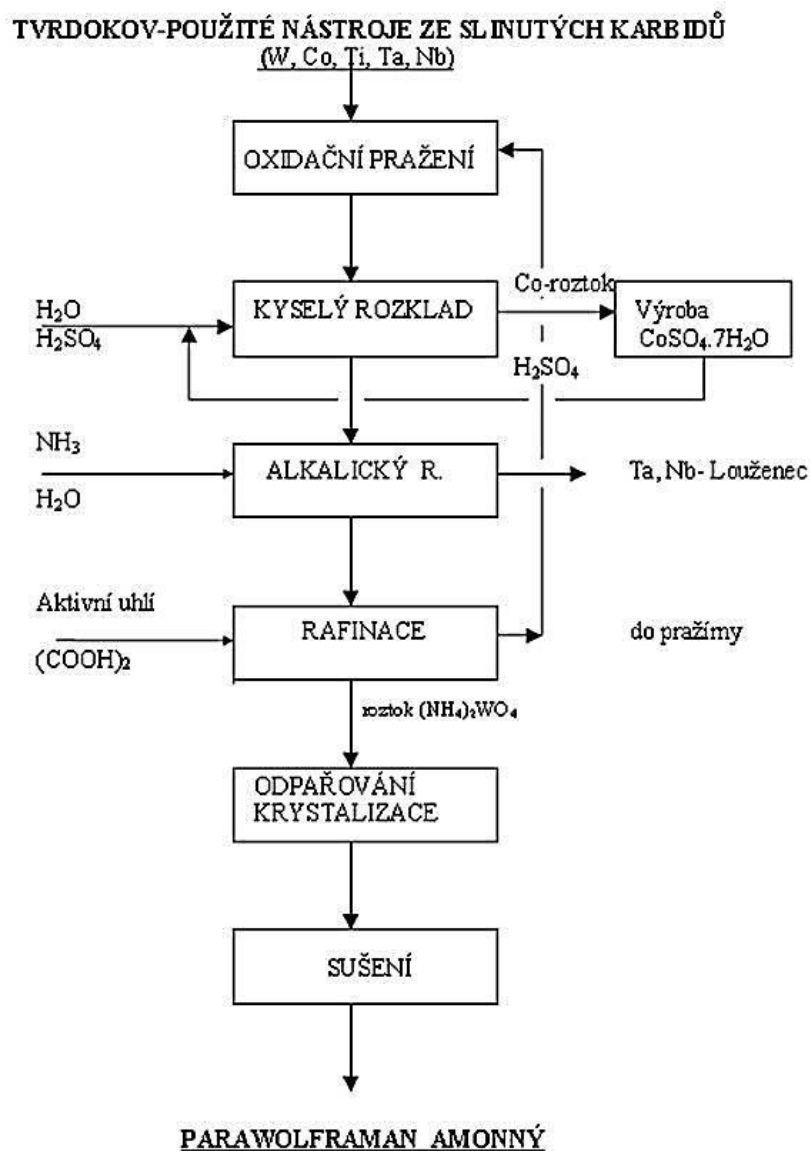
Obr. 13.1 Nepřímý alkalický postup zpracování odpadních slinutých karbidů

2. HMZ proces (obr. 13.2):

- technologie je založena na oxidačním pražení odpadů v rotační retortové peci, oxidační pražení probíhá v několika rotačních retortových pecích,
- zpracovávány mohou být odpady pevné (Hard scrap), drobné (Soft scrap) až jemné ve formě prachů nebo kalů,

Odpady obsahující wolfram

- praženec je loužen v roztoku kyseliny sírové s odloužením kobaltu a dalších rozpustných složek, kdy z kapalné fáze je po separaci na filtru a rafinaci od nečistot získáván produkt heptahydrát síranu kobaltnatého,
- pevná fáze, tzv. kyselý louženec, je loužen v roztoku amoniaku,
- odpařením a krystalizací výluhu, je získán krystalický parawolframan amonný pro redukcí a výrobu práškového wolframu,
- filtrační zbytek (alkalický louženec) obsahuje zbytek wolframu, Ta a Nb je jako cenná surovina prodáván zahraničním zpracovatelům.



Obr. 13.2 HMZ-proces zpracování odpadních slinutých karbidů

3. Zn-proces (zinc treatment):

- opotřebené obráběcí nástroje (břitové destičky, vrtáky,...) ze slinutých karbidů se smísí s kusovým čistým zinkem a směs se zahřívá v peci,
- zkapalněný zinek prostupuje skrz karbidové destičky, narušují je a přemění na houbu,
- materiál pak lze dobře rozemlet a získáme prášek, který lze využít pro původní účel,
- proces je šetrný k životnímu prostředí, protože má malou spotřebu energie a nepoužívají se žádné chemikálie (jako např. při loužení),
- nevýhodou je, že nezískáme surovinu pro přímou výrobu wolframu, ale pouze směsný prášek, který je vhodný pro výrobu karbidových nástrojů (obr. 13.3).

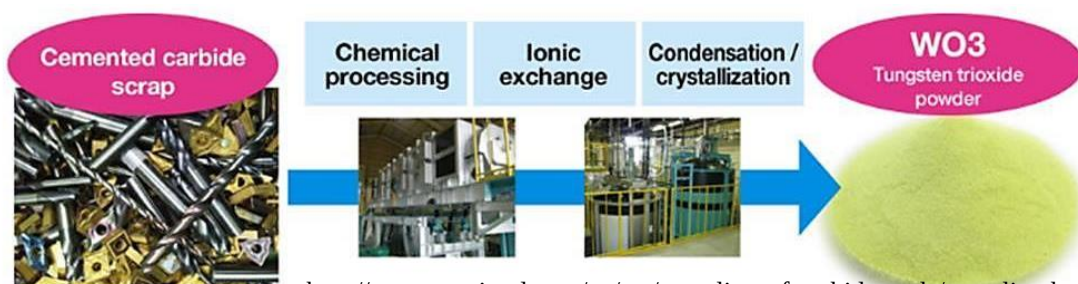
[Zn: Zinc Co: Cobalt WC: Tungsten carbide]



Obr. 13.3 Zn-proces zpracování odpadních slinutých karbidů

4. Zpracování mokrou cestou (wet-chemical treatment):

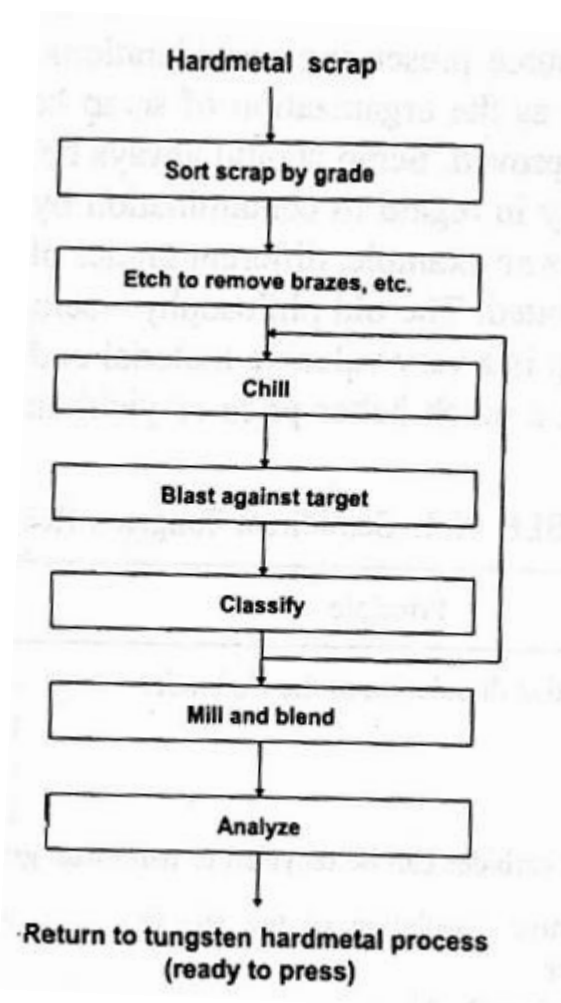
- nové flexibilní řešení pro zpracování slinutých karbidů (obr. 13.4),
- Zn- proces je zaveden, ale není tak flexibilní (obsahuje příměsové prvky),
- chemické zpracování mokrou cestou – odpad se ponoří do dusičnanu sodného (nitrate of soda) a vloží do pece, kde se směs ohřívá,
- proběhnou chemické reakce – tavení,
- roztavený karbid se vede přes kolonu – proces iontové výměny,
- produktem je oxid WO_3 .



Obr. 13.4 Zpracování odpadních slinutých karbidů mokrou cestou

5. Coldstream proces:

- Proces probíhá v uzavřeném systému,
- vytríděné a očištěné tvrdokovové nástroje jsou ochlazené a pak odstřeleny vysokou rychlostí na tvrdý povrch proudem ochlazeného vzduchu (obr. 13.5),
- tím dojde k jejich narušení a rozpadu.



Obr. 13.5 Schéma procesu Coldstream

13.4 Toxicita wolframu a jeho sloučenin

Kovový wolfram není toxický. Wolfram není biogenní prvek, přesto díky své podobnosti může v některých biogenních procesech nahrazovat molybden (tvorba enzymů). Exponování mohou být pracovníci při výrobě karbidu wolframu, kdy může dojít k ovlivnění dýchacích cest (kašel, snížená výkonnost dýchacího systému, až zánětlivá onemocnění plic), úbytku tělesné hmotnosti až úmrtí. Ověřuje se synergický účinek kobaltu, protože karbidy wolframu mohou zvyšovat rozpustnost vysoce toxického kobaltu v tělních tekutinách.

Oxid wolframový WO_3 je zdraví škodlivý při požití, dráždí kůži a může způsobit vážné podráždění očí. Používá se jako pigment na barvení keramiky (zelená barva), naprašuje se plazmaticky (W povlak).



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady wolframu

Tvrdokov

Recyklace slinutých karbidů



Otázky k probranému učivu

1. Jaké jsou odpady wolframu?
2. Jaké jsou procesy pro zpracování odpadů wolframu?
3. Jaké jsou metody zpracování slinutých karbidů?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] LASSNER, E., SCHUBERT, W.D. *Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999. ISBN 0-306-45053-4.
- [2] KRIŠTOFOVÁ, D. *Recyklace neželezných kovů*. Skripta VŠB - TU Ostrava, 2003, 60 s.
- [3] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [4] Norma ČSN 421331 „Odpady neželezných kovů a jejich slitin“.
- [5] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [6] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.
- [7] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Grada Praha 1995, 282 s.
- [8] SUMITOMO ELECTRIC Hartmetall GmbH [online]. Dostupné z <http://www.sumitool.com>.

14. Odpady železa



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat odpady železa a ocelí
- popsat procesy pro úpravu ocelového a litinového odpadu



Výklad

14.1 Odpady železa a ocelí

Výroba kovů z odpadů je ekonomicky výhodnější, pro výrobě železa a oceli z druhotných surovin se uvádí přibližná úspora energie asi 57 % oproti výrobě z primárních zdrojů. Použitím 1 tuny upraveného ocelového šrotu v hutích se uspoří nejméně 2 tuny železné rudy, až 500 kg hutnického koksu a asi 400 kg vápence. Kromě toho odpadají náklady na těžbu, úpravu a přepravu rud. Odpady železa a oceli jsou odpady železného šrotu, ale i kovonosné odpady z výroby železa a oceli.

□ Železný šrot

Pro zpracování ocelového a litinového odpadu platí norma ČSN 42 0030. Tato norma určuje všeobecné zásady pro nákup, třídění, skladování, dodávání, evidenci, kontrolu, dopravu, vzorkování, zkoušení a prověřování odpadů železných kovů a jejich slitin podle chemického složení, tvarů a rozměrů (tab. 14.1, 14.2 a 14.3).

Tab. 14.1 Třídy nelegovaného ocelového odpadu (podle ČSN 42 0030)

třída	obsah prvku	poznámka
001	Cr max. 0,1 %; Ni max. 0,1 %; W max. 0,1 %; Co max. 0,03 %; Mo max. 0,03 %; V max. 0,1 %; Mn max. 2,0 %; Si max. 0,4 %; Cu max. 0,1 %; Sn max. 0,005 %; Pb max. 0,003 %; S max. 0,04 %; P max. 0,04 %	odpad vysoké čistoty
002	Cr max. 0,3 %; Ni max. 0,2 %; W max. 0,2 %; Mo max. 0,1 %; V max. 0,2 %; Mn max. 2,0 %; Cu max. 0,3 %; Sn max. 0,03 %; Pb max. 0,005 %; P + S max. 0,08 %	odpad průměrné čistoty
003	Cr max. 0,5 %; Ni max. 0,3 %; Mn max. 2,0 %; Cu max. 0,3 %	odpad nižší čistoty
004	Cr max. 1,0 %; Ni max. 0,5 %; Mn max. 8,0 %; Cu max. 0,3 %	odpad nízké čistoty
005	Cr max. 1,0 %; Ni max. 0,5 %; Mn max. 8,0 %; Cu max. 0,5 %	odpad velmi nízké čistoty

Tab. 14.2 Třídy legovaného ocelového odpadu (výběr z ČSN 42 0030)

třída	obsah prvku [%]	poznámka
021	Cr 1,01 - 4,50	odpad ocelí chromových Cr
023	Cr 4,51 - 10,00	
024	Cr 10,01 - 15,00	
025	Cr 15,01 - 19,00	
026	Cr 19,01 - 25,00	
027	Cr 25,01 - 30,00	
031	Mn min. 8,00	odpad ocelí manganových Mn
041	Ni max. 5,00	odpad ocelí niklových Ni
043	Ni 5,01 - 10,00	
044	Ni min. 10,01	
051	Mo max. 2,00	odpad ocelí molybdenových Mo
061	W max. 7,00	odpad ocelí wolframových W
071	Cr max. 5,00; Ni max. 6,00	odpad ocelí chromniklových CrNi
073	Cr 10,00 - 20,00; Ni max. 6,00	
074	Cr 20,00 - 30,00; Ni max. 6,00	
075	Cr 15,00 - 23,00; Ni 5,00 - 13,00	
076	Cr 23,01 - 30,00; Ni 7,00 - 15,00	
077	Cr 20,00 - 30,00; Ni 15,01 - 25,00	
078	Cr 20,00 - 30,00; Ni 25,01 - 40,00	
081	Cr max. 6,00; Mo max. 4,00	odpad ocelí chrom-molybdenových CrMo
084	Cr max. 6,00; Mo max. 4,00; Ni max. 0,30	
085	Cr 6,01 - 15,00; Mo max. 4,00	
184	Cr max. 5,00; Mo max. 6,00; W 5,00 - 20,00; Co max. 6,00; V max. 5,00	odpad ocelí chrom - molybden - wolfram - kobalt - vanadových CrMoWCoV
185	Cr max. 5,00; Mo max. 6,00; W 5,00 - 20,00; Co 9,00 - 12,00; V max. 5,00	
191	Cr max. 1,50; Ni max. 1,00; Cu max. 0,30	odpad ocelí ATMOfIX apod.
192	Si max. 2,00	odpad ocelí křemíkových Si
194		odpad speciálních slitin (Hastelloy, Inconel, Nimonic, EI, Stellite atd.) tříděný podle značek
195		odpad ostatních legovaných ocelí tříděný podle značek

Tab. 14. 3 Druhy ocelového odpadu (výběr z ČSN 42 0030)

druh	název odpadu	Poznámka
10	nový těžký odpad	neupravený; rozměr alespoň v jednom směru větší než 1500 x 500 x 500 mm; tloušťka min. 3 mm; krátké zmetkové ingoty; odpad z válcoven; odpad trubek; nový kusový odpad
12	starý těžký odpad	upravený; rozměr max. 1500 x 500 x 500 mm; tloušťka max. 6 mm; průměr lana min. 6 mm, kusový ocelový odpad; starý odpad lan svázaný do kruhů o průměru max. 700 mm; odpad trubek
18	starý těžký odpad	neupravený; tloušťka min. 6 mm; velkokusový odpad složitěho tvaru, určený ke speciální úpravě (lokomotivy, vagóny, neupravené ingoty atd.); dodává se na základě smlouvy
19	odpad nízké čistoty	neupravený; vyřazené elektromotory, dynamy a startéry včetně připojovacích svorkovnic, cívek řemenic, patek, popř. hřídelových spojek s nimi pevně spojených; množství neželezných a nekovových součástí se připouští do výše jejich původního obsahu, hmotnost dodávky se o hmotnost neželezných a nekovových součástí nesnižuje
21	nový lehký odpad	pro lisování; tloušťka do 3 mm; odpad plechů a jiných částí nepokovených, bez smaltovaných a jiných povlaků; trubky; svitky a mašle dle dohody
25	starý lehký odpad pocínovaný	tloušťka do 4 mm; použité pocínované ocelové výrobky; nečistoty se odečítají z hmotnosti dodávky na základě smlouvy
31	balíky nového ocelového odpadu	rozměr max. 2200 x 1000 x 900 mm; nový odpad bez povlaků a bez třísek; rozměr balíků může být předmětem dohody
38	brikety z ocelových třísek	objemová hmotnost nad 4500 kg·m ⁻³ ; obsah mastnoty a vlhkosti se odečítá z hmotnosti dodávky
51	třísky ocelové krátké	délka do 50 mm; obsah mastnoty a vlhkosti se odečítá z hmotnosti dodávky
52	třísky ocelové dlouhé	délka nad 50 mm; obsah mastnoty a vlhkosti se odečítá z hmotnosti dodávky
95	okuje	okuje z válcoven a kováren; povoleno znečištění nekovovými příměsemi do 5 % hmotnosti dodávky; dodávka na základě smlouvy
96	tryskácké písky, kaly, slitky a obdobné odpady	obsah železa nad 65 %, znečištění nekovovými příměsemi povoleno do 35 % hmotnosti dodávky; dodávky na základě smlouvy

□ Kovonosné odpady z výroby železa a oceli

Mezi kovonosné odpady z výroby železa a oceli patří:

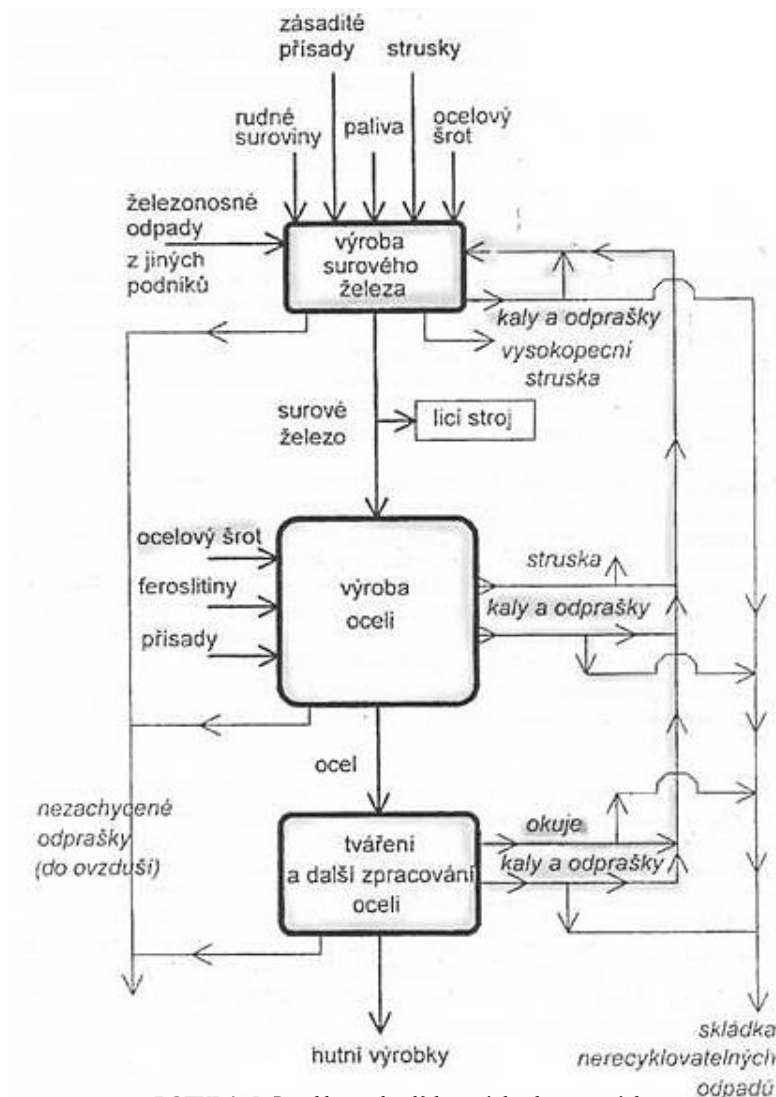
- jemnozrnné vysokopecní a ocelářenské odpady
- okuje a okujové kaly
- vysokopecní a ocelářenské strusky

Jemnozrnné vysokopecní a ocelářenské odpady se dělí na:

- 1) úlety a kaly – z aglomerace, z vysokých pecí, z oceláren a válcoven
- 2) vysokopecní a ocelářenské strusky.

Úlety a kaly jsou ceněným odpadem, který lze velmi efektivně využít po jejich úpravě opět v procesu výroby železa a oceli. Problematickým při využití tohoto typu odpadu je obsah neželezných kovů, kdy je nutné provést např. odzinkování, odcínování nebo snížit obsah olova

apod. Strusky mohou být využívány v cementárnách, stavebnictví, ... Při zpracování zaolejovaných okujů je nutné sledovat obsah olejů a maziv a případně ponechat jen přípustný podíl pro danou technologii využití. Na obr. 10.1 je uvedeno zjednodušené schéma toku kovonosných hutních odpadů při výrobě železa a oceli.



BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*

Obr. 14.1 Schéma toku hutních odpadů při výrobě železa a oceli

14. 2 Procesy pro úpravu ocelového a litinového odpadu

Základní úpravářenské postupy (viz kapitola 2 a 3):

- ruční třídění a pálení
- lisování (paketování)
- stříhání
- drcení a mletí
- lámání
- briketování.

□ Ruční třídění a pálení

- provádí se u velkorozměrových kusů, tak aby vyhovovali požadavkům hutí nebo jako operace pro další zpracování na nůžkách resp. k zabezpečení odstranění nežádoucích složek.
- pálení hořákem – acetylen – kyslík, propan-butan – kyslík.
- pálení el. obloukem s uhlíkovou elektrodou.

□ Lisování (paketování)

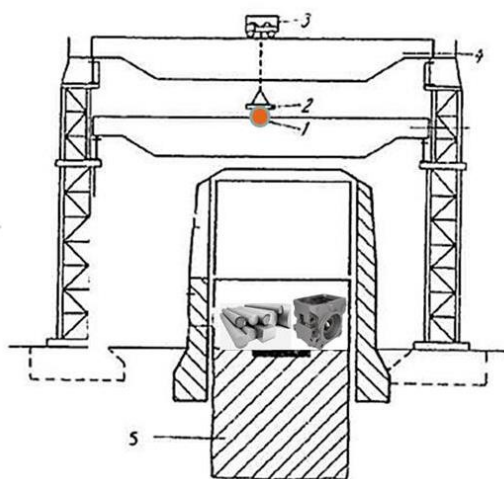
- nejrozšířenější způsob úpravy
- provádí se na různých typech paketovacích lisů, které dělíme na stacionární a mobilní
 stacionární malé – lisování v místech výskytu
 stacionární velké – lisování na místech sběru u velkých firem
 mobilní – lisování v místech sběru

□ Stříhání

- stabilní nůžky - hydraulické nůžky
- mobilní – stříhání na místech výskytu

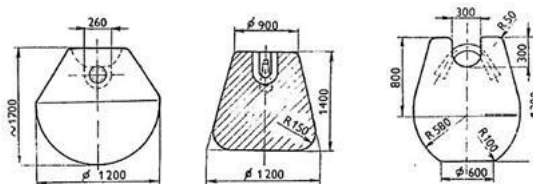
□ Drcení a mletí

- týká se zejména amortizačního kovového odpadu (autovraky, ledničky, sporáky, bojler, pračky atd.)
- zpracovávají se na drtící lince
- pro drcení litiny se používají tzv. tlučky litiny (obr. 14.2)



- 1 – beran
 2, 3 – mechanismus zvedání a spouštění beranu
 4 – jeřáb pro nakládání a odebírání materiálu
 5 – náraziště

Základní typy beranů:



BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*
 Obr. 14.2 Tlučka litiny

□ Lámání

- technologie lámání je určena pro zpracování kolejnic různých druhů, tvrdých profilů a tyčových materiálů (obr. 2.4)
- nelze lámat měkké a vyžíhané materiály

□ Třídění třísek

- třídící bubny umožňují oddělit krátké a dlouhé třísky k následnému zpracování

□ Briketování

- proces zhutňování ocelových a litinových třísek, jemnozrnných odpadů

Materiály po vhodné úpravě jsou používány jako součást vsázky při výrobě železa nebo oceli.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou uvedeny hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Odpady železa a oceli**Zpracování odpadů železa a oceli****Otázky k probranému učivu**

1. Jaké jsou odpady železa a ocelí?
2. Jak se třídí železa a ocelí?
3. Jaké jsou kovonosné odpady z výroby železa a oceli?
4. Jaké jsou procesy pro zpracování odpadů železa a oceli?

**Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu**

- [1] BOTULA, J. *Recyklace odpadů kovových a kovonosných*. VŠB-TUO, Ostrava, 2004, 87 s. ISBN 80-248-0495-6.
- [2] KRET, J. *Recyklace odpadů hutnictví železa*. VŠB-TUO, Ostrava, 2003, 91 s. ISBN 80-248-0511-1.
- [3] Norma ČSN 42 0030 „*Ocelový a litinový odpad*“.
- [4] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [5] RAMACHANDRA RAO, S. R. *Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes*. Elsevier, London, 2006. ISBN 978-0-08-045131-2.

15. Těžké kovy, IPPC



Čas ke studiu: 2 hodiny



Cíl Po prostudování tohoto odstavce budete umět

- definovat základní pojem těžké kovy
- definovat základní pojmy z oblasti integrovaná prevence – IPPC, BAT, BREF
- popsat a charakterizovat možné zdroje znečištění ovzduší, vody a půdy látkami na bázi těžkých kovů



Výklad

15.1 Těžké kovy

S rozvojem techniky výrazně vzrostla výroba a spotřeba neželezných kovů, které byly produkovány v nesrovnatelně menších množstvích – např. beryllium, titan, germanium, gallium, vanad, selen, molybden, wolfram, Velmi výrazně se rozšířila výroba a použití klasických neželezných kovů a jejich slitin – např. hliníku, olova, mědi, niklu, chrómu, antimonu, rtuti,

Zvyšování koncentrace těchto kovů v životním prostředí vzrůstá, což je vážný problém!

Kovy nepodléhají chemické degradaci a hromadí se v povrchových vrstvách půdy.

Půdní mikroorganismy i vodní mikroflóra způsobují, že část toxických kovů vstupuje do vazby s organickými látkami, čímž se v řadě případů **znásobuje nebo výrazně mění jejich toxicita!!!** – např. alkylovaná rtuť a arzen. Prvky, které podléhají **biometylaci (alkylaci)** v přírodním prostředí jsou Nikl (Ni), Cín (Sn), Antimon (Sb), Rtuť (Hg), Olovo (Pb), Arsen (As), Selen (Se), Germanium (Ge). Toxické kovy přechází do potravního řetězce člověka!

Řada kovů je však pro organismus ve stopových koncentracích nezbytná - např. Cr, Cu, Zn nebo Fe, které jsou součástí některých enzymů. Jejich nedostatek se může projevit závažným onemocněním.

Ke kovům patří asi 80 prvků periodické soustavy prvků, 30 z nich je označováno jako kovy toxické:

Kovy stopové - jsou kovy vyskytující se v organismech nebo v životním prostředí ve velmi nízkých koncentracích odpovídajících několika ppm.

Těžké kovy - bývají tak označovány kovy, jejichž hustota je vyšší než 5 g.cm^{-3} (např. Cd, Hg, Pb).

Toxické kovy - jsou takové kovy, které při určitých koncentracích působí škodlivě na člověka a ostatní biotické složky ekosystémů.

V rámci „toxikologie“ pojem „těžké kovy“ zahrnuje i další kovy a metaloidy (polokovy) jako např. arzen, které vykazují toxické účinky.

S rozvojem nových poznatků o negativních účincích jednotlivých kovů a vzhledem k aktuálnímu výskytu kovů v nových typech odpadů byly postupně definovány doplňující charakteristiky pojmu těžké kovy.

□ Těžké kovy, jejich vliv na člověka a na životní prostředí

Těžkými či toxickými kovy se obvykle rozumí vybrané kovy, u nichž byl prokázán negativní vliv na živočišné a rostlinné organismy.

Těžké kovy zahrnují i některé prvky z přechodné oblasti a některé nekovy (As, B, Se).

Mezi těžké kovy nejsou zařazovány radioaktivní kovy, jejichž hodnocení se provádí se zřetelem k jinému typu toxických účinků určených prioritně působením emitovaného záření.

S použitím dostupných podkladů o toxicitě jednotlivých kovů je navrhována následující klasifikace dle míry jejich závadnosti:

I. SILNĚ RIZIKOVÉ KOVY - **Cd, Hg, Pb**

II. STŘEDNĚ RIZIKOVÉ KOVY - **Ag, Al, As, Be, Cu, Co, Cr, Ni, V, Zn**

III. MÁLO RIZIKOVÉ KOVY - **Ba, Fe, Ga, Ge, Mo, Mn, Sb, Sn, Ti, W**

Řada těžkých kovů je značně toxická pro člověka, zvířata i rostliny, jejich nebezpečnost zvyšuje sumační účinek - ukládají a akumulují se v organismu potravním řetězcem.

Některé jsou karcinogenní, jiné mutagenní či teratogenní.

Vysoký akumulační koeficient vykazuje Hg, Pb, Cd, Cu, Zn.

Toxicita těžkých kovů souvisí s jejich průchodností buňkovými membránami, jejich schopností vázat se na bílkoviny a tím schopností kumulace v některých tkáních.

Řada kovů blokuje činnost enzymů s -SH skupinami, čímž dochází k ovlivnění životních funkcí.

Toxické účinky kovů závisí na řadě specifických faktorů:

- na chemické formě, ve které se kov nachází - organické sloučeniny jsou zpravidla toxičtější (např. alkylrtuť > anorganické sloučeniny rtuti)
- na mocenství kovu (oxidační číslo - $\text{Cr}^{6+} > \text{Cr}^{3+}$, $\text{As}^{3+} > \text{As}^{5+}$, $\text{Hg}^{2+} > \text{Hg}^0$)
- vzájemné ovlivnění (antagonismus či synergismus)

Pokud dojde k intoxikaci více kovy zároveň, může být jejich současné působení ovlivněno:

- zesilování účinků = synergické působení (např. Cd + Zn, Ni + Zn, Hg + Cu)
- zeslabení účinků = antagonistické působení (např. Zn ve formě solí snižuje karcinogenní působení kadmia, kovy snižují karcinogenní účinek benzo(a)pyrenu, Se - Cd, Se - Hg)

Proč jsou kovy riziková skupina pro zdraví organismů a je potřeba je monitorovat v ŽP?

1) Toxicita – často ve velmi nízkých koncentracích (např. $\text{LD}_{50} \text{As}_2\text{O}_3$ pro člověka 200-300 mg)

2) Bioakumulace v organismu

3) Karcinogenita (Cd, As, Cr^{VI} , Ni, Be)

4) Nedegradabilita (nerozložitelnost), **perzistence** (stálost)

5) Nárůst koncentrací v ŽP (hlavně v posledních 100 letech)

□ Toxicita látek

Toxikologie – je nauka o škodlivém působení látek na živý organismus.

Toxicita – vyjadřuje míru jedovatosti látky vůči cílovému organismu nebo tkáni.

Toxicita látek závisí na:

- chemické stavbě
- cestě vstupu do organismu
- vnímavosti (citlivosti) cílového organismu
- délce působení (expozici)
- denní době, v níž působí
- fyzickému stavu, pohlaví, stáří, hmotnosti jedince atd.

Toxicita určité sloučeniny je dána její strukturou, rozpustností ve vodě a v kyselém prostředí (žaludek), tzn. **vstřebatelností** do organismu. Závisí i na způsobu aplikace (bráně vstupu) – „kudy a jak se látka do organismu dostává“ (požitím, inhalací, kůží,...).

□ Ekotoxikologie

Ekotoxikologie - je hraniční obor mezi toxikologií a ekologií.

Zabývá se působením cizorodých látek na volně žijící organismy v jejich prostředí (ekologická toxikologie). V širším pojetí je zde zahrnuto studium přestupu škodlivin z prostředí na člověka přímo ze složek prostředí (voda, ovzduší, půda) nebo nepřímo prostřednictvím přirozených nebo člověkem řízených potravních řetězců (výroba potravin).

□ Antropogenní vstupy kovů do ŽP

Antropogenní vstupy kovů do ŽP mohou být:

- těžba
- metalurgie
- odpadní vody (+ splachy)
- textilní průmysl
- výroba barviv a plastů
- automobily a automobilový průmysl
- zemědělství (Cd, hnojiva, pesticidy...)
- spalování fosilních paliv (As, Cd, ...)
- spalování odpadů atd.

15. 2. IPPC – Integrovaná prevence a omezování znečištění

Proces integrované prevence a omezování znečištění je proces, jehož cílem je zlepšení kvality životního prostředí a dosažení vyššího stupně ochrany životního prostředí jako celku.

Proces integrované prevence a omezování znečištění (Integrated Pollution Prevention and Control – IPPC) byl implementován do právního řádu České republiky 1. ledna 2003, kdy nabyl účinnosti zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci), který zohlednil požadavky Směrnice Rady č. 96/61/ES (Směrnice EP a Rady 2008/1/ES – kodifikované znění), o integrované prevenci a omezování znečištění.

Principem integrované prevence je minimalizace negativních vlivů průmyslových a zemědělských činností na životní prostředí, omezení vzniku a zamezení přenosu znečištění a podpora environmentálních přístupů v průmyslových a zemědělských podnicích.

Spadají sem informace o nejlepších dostupných technikách (BAT), referenčních dokumentech BREF a Integrovaném registru znečišťování ŽP (IRZ).

□ Nejlepší dostupné techniky – BAT

Průmysl neustále vyvíjí nové a účinnější techniky.

Technická úroveň zařízení zejména z pohledu dosahované výše emisí a množství odpadů, materiálové a energetické náročnosti, způsobu a nástrojích environmentálního řízení se porovnává s nejlepšími dostupnými technikami – BAT (Best Available Techniques).

BAT jsou nejúčinnější a nejpokročilejší stadium vývoje činnosti a jejich provozních metod, které dokládá vhodnost určité techniky jako základu pro stanovení emisních limitů k zabránění nebo alespoň ke snížení emisí a negativních vlivů na životní prostředí jako celku, při dodržení technické a ekonomické dostupnosti. Jedná se tedy o porovnávání parametrů technik a postupů pomocí

předem stanovených indikátorů (např. měrná emise do životního prostředí nebo energetická spotřeba na jednotku produkce).

Použitím BAT jako prevence vzniku znečištění je tedy dosahováno vyššího stupně ochrany životního prostředí.

V souvislosti s neustálým vývojem technik dochází k neustálému posunování standardů BAT, které jsou stanoveny na základě vyjednávání mezi veřejným a soukromým sektorem.

K tomuto vyjednávání, zpracování podkladů a zprostředkování informací o jeho výsledcích slouží systém výměny informací o nejlepších dostupných technikách. K tomuto účelu byl zprovozněn nový informační web www.ippc.cz.

Výsledkem procesu výměny informací o nejlepších dostupných technikách jsou referenční dokumenty BREF.

□ Referenční dokumenty – BREF

Výsledky jednání a výměny informací o nejlepších dostupných technikách jsou shrnuty do tzv. referenčních dokumentů o nejlepších dostupných technikách (BREF dokumenty) pro jednotlivé kategorie zařízení.

Referenční dokumenty BREF souhrnně uvádí informace o evropských nejlepších dostupných technikách.

BREF jsou zpracovávány pro jednotlivá průmyslová odvětví a obsahují údaje

o průmyslových procesech, používaných technikách, emisních limitech používaných v členských zemích EU, prioritních materiálových tocích a monitoringu.

BREF podává informaci o úrovni techniky, které dané odvětví dosáhlo. Informace zde uvedené nejsou právně závazné ani vymahatelné, ale jsou směrodatné pro rozhodnutí o tom, zda příslušná technologie a způsob jejího provozování odpovídá požadavkům zákona o IPPC a zda bude vydáno povolení k provozu průmyslových zařízení.

Základem každého dokumentu BREF je popis BAT a informace o budoucích BAT.

Přehled dokumentů BREF naleznete na „<http://www.ippc.cz/obsah/referencni-dokumenty/>“.

□ Registry znečišťování životního prostředí

Registry znečišťování životního prostředí jsou budovány z mnoha důvodů.

Smyslem registrů je přispět k posílení integrovaného přístupu v ochraně životního prostředí a k podpoře šetrnějšího chování.

Státy ale i průmyslové podniky potřebují data o znečištění životního prostředí k formulaci environmentálních politik a jako nástroj ekologického řízení.

Zásadní význam mají registry při informování veřejnosti, která má možnost získat obtížně dostupné údaje a zároveň má veřejnost možnost podílet se na vývoji národního registru.

Veřejná kontrola působí na odpovědnější ekologické chování jednotlivých podniků.

Registry jsou založeny na povinném a pravidelném hlášení, které obsahuje informace o znečištění jednotlivých složek životního prostředí. Sledují se tak látky s významnými vlivy na životní prostředí a lidské zdraví (např. skleníkové plyny, látky způsobující kyselý déšť, těžké kovy, rakovinotvorné látky atd.).

Registry znečišťování životního prostředí:

Evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek (E-PRTR)

Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (IRZ)

Integrovaný registr znečišťování životního prostředí (IRZ)

Jedná se o veřejně přístupný informační systém veřejné správy, který je spravován Ministerstvem životního prostředí a provozován Agenturou CENIA, českou informační agenturou životního prostředí.

IRZ podává informace o emisích do ovzduší, vody, půdy a o přenosech 72 ohlašovaných látek, které do registru ohlašují přímo znečišťovatelé životního prostředí na základě splnění daných kritérií.

IRZ je součástí Jednotného informačního systému životního prostředí.



Shrnutí pojmů kapitoly (podkapitoly)

Na závěr kapitoly jsou zopakovány hlavní pojmy, které jste si měli osvojit:

Těžké kovy

Integrovaná prevence a omezování znečištění IPPC

Nejlepší dostupné techniky BAT

Referenční dokumenty BREF

Registry znečišťování životního prostředí



Otázky k probranému učivu

1. Charakterizujte pojem těžké kovy v rámci toxikologie.
2. Které kovy řadíme mezi těžké kovy? Charakterizujte jejich působení na životní prostředí a člověka.
3. Jaké jsou antropogenní vstupy kovů do ŽP?
4. Jaké jsou cíle a principy IPPC?
5. Co jsou BAT?
6. Co obsahují referenční dokumenty BREF?
7. Jaký je základní význam registrů znečišťování životního prostředí?



Použitá literatura, kterou lze čerpat k dalšímu studiu

- [1] KRIŠTOFOVÁ, D. *Kovy a životní prostředí. Environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu*. Skripta VŠB – TUO, Ostrava, 2005, 66 s. ISBN 80-248-0740-8.
- [2] BENCKO, V., CIKRT, M., LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. Praha, Grada, 1995, 288 s. ISBN 80-7169-150-X.
- [3] ASHBY, M. F. *Materials and the Environment: Eco-Informed Material Choice*. Elsevier Butterworth-Heinemann, Waltham, 2013, 616 s. ISBN 978-0-12-385971-6.
- [4] *IPPC Integrovaná prevence a omezování znečištění*. Informační portál Ministerstva průmyslu a obchodu [on-line]. Dostupné z <www.ippc.cz>.

Přílohy

Příloha č. 1 Příloha III nařízení komise (EU) č. 1357/2014 – Vlastnosti odpadů, které je činí nebezpečnými

<u>Kód</u>	<u>Nebezpečná vlastnost odpadu</u>
HP1	Výbušné
HP2	Oxidující
HP3	Hořlavé
HP4	Dráždivé – dráždivé pro kůži a pro oči
HP5	Toxicita pro specifické cílové orgány (Specific Target Organ Toxicity, STOT)/Toxicita při vdechnutí
HP6	Akutní toxicita
HP7	Karcinogenní
HP8	Žiravé
HP9	Infekční
HP10	Toxické pro reprodukci
HP11	Mutagenní
HP12	Uvolňování akutně toxického plynu
HP13	Senzibilizující
HP14	Ekotoxický
HP15	Odpad schopný vykazovat při nakládání s ním některou z výše uvedených nebezpečných vlastností, kterou v době vzniku neměl.

Příloha č. 2 Příloha č. 3 k zákonu č. 185/2001 Sb. - Způsoby využívání odpadů

<u>Kód</u>	<u>Způsob využívání odpadů</u>
R 1	Využití odpadu způsobem obdobným jako paliva nebo jiným způsobem k výrobě energie
R 2	Zpětné získávání nebo regenerace rozpouštědel
R 3	Recyklace nebo zpětné získávání organických látek, které se nepoužívají jako rozpouštědla (včetně kompostování a dalších biologických transformačních procesů)
R 4	Recyklace nebo zpětné získávání kovů a sloučenin kovů
R 5	Recyklace nebo zpětné získávání ostatních anorganických materiálů
R 6	Regenerace kyselin nebo zásad
R 7	Zpětné získávání látek používaných ke snižování znečištění
R 8	Zpětné získávání složek katalyzátorů
R 9	Rafinace olejů nebo jiný způsob opětovného použití olejů
R 10	Aplikace do půdy, která je přínosem pro zemědělství nebo zlepšuje ekologii
R 11	Využití odpadů získaných některým ze způsobů uvedených pod označením R 1 až R 10
R 12	Úprava odpadů před využitím některým ze způsobů uvedených pod označením R 1 až R 11
R 13	Skladování odpadů před využitím některým ze způsobů uvedených pod označením R1 až R 12 (s výjimkou dočasného skladování v místě vzniku před sběrem)

Poznámky: K bodu R 3 - Zahrnuje rovněž zplyňování a pyrolýzu v případě, že jsou produkovány složky využívány jako chemické látky.

Příloha č. 3 Příloha č. 4 k zákonu č. 185/2001 Sb. - Způsoby odstraňování odpadů

<u>Kód</u>	<u>Způsoby odstraňování odpadů</u>
D 1	Ukládání v úrovni nebo pod úrovní terénu (například skládkování)
D 2	Úprava půdními procesy (například biologický rozklad kapalných odpadů nebo kalů v půdě)

- D 3 Hlubinná injektáž (například injektáž čerpatelných odpadů do vrtů, solných komor nebo prostor přírodního původu)
- D 4 Ukládání do povrchových nádrží (například vypouštění kapalných odpadů nebo kalů do prohlubní, vodních nádrží nebo lagun)
- D 5 Ukládání do speciálně technicky provedených skládek (například ukládání do utěsněných oddělených prostor, které jsou uzavřeny a izolovány navzájem i od vnějšího prostředí)
- D 6 Vypouštění do vodních těles s výjimkou moří a oceánů
- D 7 Vypouštění do moří a oceánů, včetně ukládání na mořské dno
- D 8 Biologická úprava jinde v této příloze nespecifikovaná, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým ze způsobů uvedených pod označením D 1 až D 12
- D 9 Fyzikálně-chemická úprava jinde v této příloze nespecifikovaná, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým ze způsobů uvedených pod označením D 1 až D 12 (například odpařování, sušení, kalcinace)
- D 10 Spalování na pevnině
- D 11 Spalování na moři
- D 12 Trvalé uložení (například ukládání v kontejnerech do dolů)
- D 13 Míšení nebo směšování před odstraněním některým ze způsobů uvedených pod označením D 1 až D 12
- D 14 Přebalení před odstraněním některým ze způsobů uvedených pod označením D 1 až D 13
- D 15 Skladování před odstraněním některým ze způsobů uvedených pod označením D 1 až D 14 (s výjimkou dočasného skladování v místě vzniku před sběrem)

Poznámky:

K bodu D11 - Tento způsob je zakázán právními předpisy EU a mezinárodními úmluvami.

K bodu D 13 - Pokud není k dispozici jiný vhodný kód D, může tento postup zahrnovat předběžné činnosti předcházející odstranění, včetně předzpracování, jako například třídění, rozměňování, lisování, peletizace, sušení, drcení, kondicionování nebo oddělování před použitím některého ze způsobů označených D1 až D12.

K bodu D 15 - Dočasným skladováním se rozumí předběžné skladování.

Příloha č. 4 Další základní pojmy stanovené zákonem 185/2001 Sb.

Pro účely Zákona o odpadech se rozumí:

- a) nebezpečným odpadem – odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze přímo použitelného předpisu Evropské unie o nebezpečných vlastnostech odpadů⁶²,
- b) komunálním odpadem – veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání,
- c) odpadem podobným komunálnímu odpadu – veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů,
- d) odpadovým hospodářstvím – činnost zaměřená na předcházení vzniku odpadů, na nakládání s odpady a na následnou péči o místo, kde jsou odpady trvale uloženy, a kontrola těchto činností,
- e) nakládáním s odpady – obchodování s odpady, shromažďování, sběr, výkup, přeprava, doprava, skladování, úprava, využití a odstranění odpadů,
- f) zařízením – technické zařízení, místo, stavba nebo část stavby,
- g) shromažďováním odpadů – krátkodobé soustředění odpadů do shromažďovacích prostředků v místě jejich vzniku před dalším nakládáním s odpady,
- h) skladováním odpadů – přechodné soustředění odpadů v zařízení k tomu určeném po dobu nejvýše 3 let před jejich využitím nebo 1 roku před jejich odstraněním,
- i) skládkou – zařízení zřízené v souladu se zvláštním právním předpisem²¹ a provozované ve třech na sebe bezprostředně navazujících fázích provozu, včetně zařízení provozovaného

- původcem odpadů za účelem odstraňování vlastních odpadů a zařízení určeného pro skladování odpadů s výjimkou skladování odpadů podle písmene h),
- j) první fází provozu skládky – provozování zařízení podle písmene i) k odstraňování odpadů jejich ukládáním na nebo pod úroveň terénu,
 - k) druhou fází provozu skládky – provozování zařízení podle písmene i) k případnému využívání odpadů při uzavírání a rekultivaci skládky,
 - l) třetí fází provozu skládky – provozování zařízení podle písmene i) určeného k nakládání s odpady za účelem zajištění následné péče o skládku po jejím uzavření,
 - m) sběrem odpadů – soustředování odpadů právnickou osobou nebo fyzickou osobou oprávněnou k podnikání od jiných osob včetně jejich předběžného třídění a předběžného skladování za účelem jejich přepravy do zařízení na zpracování odpadu,
 - n) tříděným sběrem – sběr, kdy je tok odpadů oddělen podle druhu, kategorie a charakteru odpadu s cílem usnadnit specifické zpracování,
 - o) výkupem odpadů – sběr odpadů v případě, kdy odpady jsou právnickou osobou nebo fyzickou osobou oprávněnou k podnikání kupovány za sjednanou cenu,
 - p) úpravou odpadů – každá činnost, která vede ke změně chemických, biologických nebo fyzikálních vlastností odpadů (včetně jejich třídění) za účelem umožnění nebo usnadnění jejich dopravy, využití, odstraňování nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení jejich nebezpečných vlastností,
 - q) opětovným použitím – postupy, kterými jsou výrobky nebo jejich části, které nejsou odpadem, znovu použity ke stejnému účelu, ke kterému byly původně určeny,
 - r) využitím odpadů – činnost, jejímž výsledkem je, že odpad slouží užitečnému účelu tím, že nahradí materiály používané ke konkrétnímu účelu, a to i v zařízení určeném k využití odpadů podle § 14 odst. 2, nebo že je k tomuto konkrétnímu účelu upraven; v příloze č. 3 k tomuto zákonu je uveden příkladný výčet způsobů využití odpadů,
 - s) přípravou k opětovnému použití – způsob využití odpadů zahrnující čištění nebo opravu použitých výrobků nebo jejich částí a kontrolu provedenou osobou oprávněnou podle zvláštního právního předpisu spočívající v prověření, že použitý výrobek nebo jeho část, které byly odpady, jsou po čištění nebo opravě schopné bez dalšího zpracování opětovného použití,
 - t) materiálovým využitím odpadů – způsob využití odpadů zahrnující recyklaci a další způsoby využití odpadů jako materiálu k původnímu nebo jiným účelům, s výjimkou bezprostředního získání energie,
 - u) recyklací odpadů – jakýkoliv způsob využití odpadů, kterým je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky pro původní nebo jiné účely jejich použití, včetně přepracování organických materiálů; recyklací odpadů není energetické využití a zpracování na výrobky, materiály nebo látky, které mají být použity jako palivo nebo zásypový materiál,
 - v) odstraněním odpadů – činnost, která není využitím odpadů, a to i v případě, že tato činnost má jako druhotný důsledek znovuzískání látek nebo energie; v příloze č. 4 k tomuto zákonu je uveden příkladný výčet způsobů odstranění odpadů,
 - w) zpracováním odpadů – využití nebo odstranění odpadů zahrnující i přípravu před využitím nebo odstraněním odpadů,
 - x) původcem odpadů – právnická osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání, při jejichž činnosti vznikají odpady, nebo právnická osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání, které provádějí úpravu odpadů nebo jiné činnosti, jejichž výsledkem je změna povahy nebo složení odpadů, a dále obec od okamžiku, kdy nepodnikající fyzická osoba odpad odloží na místě k tomu určeném; obec se současně stane vlastníkem tohoto odpadu,
 - y) oprávněnou osobou – každá osoba, která je oprávněna k nakládání s odpady podle tohoto zákona nebo podle zvláštních právních předpisů¹²,
 - z) obchodníkem – právnická osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání, které nakupují nebo prodávají odpad a jednají přitom na vlastní odpovědnost včetně osob, které nemají odpady skutečně v držení.