

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ
KATEDRA APLIKOVANÉ EKOLOGIE



Česká zemědělská univerzita v Praze

**Fakulta životního
prostředí**

MATERIÁLOVÉ TOKY NEBEZPEČNÝCH
CHEMICKÝCH LÁTEK VE VÝROBĚ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí diplomové práce: MUDr. Magdaléna Zimová, CSc.
Vypracoval: Jaroslav Dvořák

2012

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE
Katedra environmentálního inženýrství a ochrany
prostředí

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Dvořák Jaroslav

Aplikovaná ekologie

Název práce

Materialové toky nebezpečných chemických látek ve výrobě

Anglický název

Material flow of hazardous chemicals in production

Cíle práce

Diplomová práce bude zaměřena na analýzu materiálových toků vybraných chemických látek. Budou posouzeny materiálové toky za určité časové období se zaměřením na uzavírání materiálových cyklů vybraných komodit. V práci budou využity a zhodnoceny dostupné údaje o předmětných materiálových tocích v daném výrobním podniku ale i v ČR. Stav v ČR v dané problematice bude porovnán se světovými trendy v nakládání s těmito komoditami. Výsledkem práce bude návrh opatření zaměřených na zvýšení úrovně uzavírání materiálového cyklu.

Metodika

1. Výběr komodit pro hodnocení materiálových cyklů.
2. Zpracování referse.
3. Výběr metodiky hodnocení vybraných chemických látek LC a materiálových toků.
4. Zpracování výsledků.
5. Vyhodnocení, závěry a doporučení.

Harmonogram zpracování

1. Zpracování literární referse (říjen 2011)
2. Provedení hodnocení LC a materiálových toků vybraných chemických látek (červenec-listopad 2011)
3. Zpracování výsledků (listopad 2011-únor 2012)
4. Zpracování závěry a doporučení (únor-duben 2012)
5. Odeslání DP 30.4.2012

Rozsah textové části

mín. 40 stran

Klíčová slova

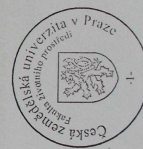
nebezpečné chemické látky, materiálové toky

Doporučené zdroje informací

Platná legislativa v odpadovém hospodářství ČR a EU
Kód V: Posuzování životního cyklu (Life Cycle Assessment – LCA), Ekomonitor 2009 (ISBN 978-80-866832-4-5,
Haládko K.: Global Material Flows and Resource Productivity – The Case of Metals, National Institute for Materials Science, 2007
Measuring Materials Flows and Resource Productivity – Synthesis Report, OECD, 2008, Paris
Odborná literatura v dané problematice

Vedoucí práce

Zimová Magdaléna, MUDr., CSc.



RNDr. Michael Komárek, Ph.D.
Vedoucí katedry

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.
řádkan fakulty

V Praze dne 30.6.2011

ZADÁNÍ

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením MUDr. Magdalény Zimové, CSc., a odborného konzultanta Ing. Bohumila Beneše.

Uvedl jsem všechny literární prameny a publikace, ze kterých jsem čerpal.

Současně dávám svolení k uveřejnění této diplomové práce na webových stránkách FŽP.

V Praze, dne 26. 4. 2012

Jaroslav Dvořák

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí diplomové práce MUDr. Magdaleně Zimové, CSc., a odbornému konzultantovi Ing. Bohumilu Benešovi za pečlivé vedení práce a užitečné připomínky a zkušenosti, které mi předávali při konzultacích.

Další poděkování patří podnikům PRYM CONSUMER CZ s.r.o. , KOH-I-NOOR a.s., WORLD RESOURCES COMPANY GmbH, ASSA ABLOY Rychnov s.r.o. a PRAGOCHEMA s.r.o, jejichž zaměstnanci mi ochotně poskytli potřebné informace a umožnili exkurzi ve výrobě. Bez dat od prvních dvou jmenovaných firem by se práce neobešla.

V Praze 26. 4. 2012

Jaroslav Dvořák

Abstrakt v českém jazyce

Nikl je strategická surovina. Tento neželezný kov je v současnosti deficitní látkou, jejíž světová spotřeba dlouhodobě roste. Analýza vstupů a výstupů niklu při galvanickém pokovování je hlavním cílem práce a je provedena u dvou podniků. Ostatní cíle práce jsou nalezení hlavních toků niklu v České republice, nalezení hlavních toků niklu ve světě, identifikace rizik používání niklu a jeho toxických sloučenin a navržení reálných zlepšujících opatření pro galvanické niklování. Práce nalézá některé systematické nedostatky galvanického niklování ve vztahu k životnímu prostředí v České republice a v uzavírání materiálového cyklu niklu. Doporučená opatření se zaměřují na dělení galvanických kalů, na současné právní normy a na vhodně zvolené způsoby nakládání s kaly pro recyklaci.

Klíčová slova: galvanické pokovování, nikl, materiálové toky, analýza vstupů a výstupů

Abstract in English

Nickel is a strategic raw material. This NF is currently in deficit, the world consumption is growing long term. Analysis of input and output of nickel in the electroplating industry is a major goal of this study and is performed in two companies. Other goals of this work are to found main flows of nickel in the Czech Republic, finding the main flows of nickel in the world, to identify risks of nickel and its toxic compounds and improving the design of appropriate measures for nickel electroplating. This study finds some systematic deficiencies of galvanic nickel in relation to the environment in the Czech Republic and in closing the material cycle. The recommended measures are focus on the division of galvanic sludge, to the current legal standards and appropriately chosen methods for working of sludge for recycling.

Key words: electroplating, nickel, materials flows, input and output analysis

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ADR	Evropská dohoda o silniční přepravě nebezpečných věcí
CAS	Chemical Abstracts Service
CENIA	Česká informační agentura životního prostředí
Číslo ES	Registrační číslo látky v seznamu EINECS, ELINCS nebo NPL.
ČR	Česká republika
ČSN	České technické normy
D	Odstranění odpadu
EHS	Evropské hospodářské společenství
ECHA	Evropská agentura pro chemické látky
EIA	Environmental Impact Assessment
ES	Evropské společenství
EU	Evropská unie
CHLAP	Registr chemických látek a prostředků
IRZ	Integrovaný registr znečišťování
KEMLER	Kemlerův kód nebezpečnosti
KOM	Komise Evropského parlamentu
LCA	Life Cycle Assessment
MAR-process	Metals and Acid Recovery
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
NPK	Nejvyšší přípustná koncentrace (na pracovištích)
PEL	Nejvyšší dlouhodobý expoziční limit (na pracovištích)
R	Využití odpadu
REACH	Nařízení ES 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek
REZZO	Registr emisí a zdrojů znečištění ovzduší
UN	Kód nebezpečnosti látek při přepravě, užíván Organizací spoj. národů
USD	Americké dolary

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíle práce	11
3. Literární rešerše	12
3.1 Nikl	12
3.1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti niklu a některých jeho sloučenin	12
3.1.2 Přírodní výskyt niklu.....	12
3.1.3 Světové zásoby využitelného niklu a těžba	14
3.1.4 Ložiska a těžba niklu v České republice.....	15
3.1.5 Výroba niklu z rud	15
3.1.6 Využití niklu	16
3.1.7 Některé faktory mající vliv na cenu niklu.....	18
3.2 Odpady z niklování	19
3.2.1 Další důležité právní předpisy pro nakládání s odpady	20
3.3 Recyklace niklu.....	21
3.4 Čistší produkce.....	22
3.5 Průmyslová ekologie.....	23
3.6 Materiálové toky	23
3.7 Posuzování životního cyklu	24
3.8 Metody pokovování	24
3.8.1 Plátování	24
3.8.2 Žárové pokovení	25
3.8.3 Termodifúzní pokovení.....	25
3.8.4 Žárové stříkání kovů	25
3.8.5 Chemické pokovení (bezproudé)	25
3.8.6 Elektrochemické pokovení.....	25
3.9 Technologie elektrochemického niklování	26
3.9.1 Vybavení pro niklování.....	26
3.9.2 Složení niklovacích lázní a provoz	28
3.9.3 Chemické látky tvořící základ niklovací lázně a jejich klasifikace	30
3.9.4 Příprava a oplachy zboží.....	31
3.10 Čištění odpadní vody z niklování	32
3.11 Kalové hospodářství.....	32
3.11.1 Možnosti odstranění kalu	33
3.11.2 Základní reakce při čištění.....	33
3.12 Toxicita niklu	34
3.12.1 Toxicita niklu v ekosystémech.....	34
3.12.2 Toxicita niklu pro člověka	36

3.13	Některé limity dané právními předpisy ČR	38
3.14	Právní normy týkající se nakládání s nebezpečnými látkami	40
3.15	Doprava nebezpečných látek	41
3.16	Právní normy týkající se realizace nového záměru pro galvanické niklování a pro odstraňování nebezpečných odpadů	42
4.	Metodika	43
4.1	Materiálové toky niklu přes hranice ČR	43
4.2	Zdroje niklu jako strategické suroviny	44
4.3	Nalezení směrů materiálových toků při galvanickém niklování.....	44
4.4	Identifikace vstupů chemikálií a jejich kvantifikace	44
4.5	Identifikace výstupů chemikálií a jejich kvantifikace	45
4.6	Analýza nejistot	47
5.	Výsledky práce.....	47
5.1	Zhodnocení materiálových toků niklu ve světě a přes hranice ČR.....	47
5.1.1	Materiálové toky přes hranice ČR	47
5.1.2	Světová spotřeba niklu a úbytek niklu v současně těžených ložiscích ..	48
5.2	Materiálové toky v konkrétních provozech	50
5.3	Identifikace a kvantifikace materiálových toků niklu při galvanickém pokovování.....	52
5.4	K-I-N Praha.....	52
5.4.1	Postup výroby	52
5.4.2	Nakládání s vodami z niklování.....	55
5.4.3	Materiálové toky – období kvantifikace	56
5.4.4	Kvantifikace vstupů	56
5.4.5	Kvantifikace výstupů	57
5.4.6	Výsledná bilance.....	58
5.4.7	Analýza nejistot	60
5.4.8	Spotřeba ostatních chemických látek.....	61
5.5	PRYM Zliv.....	61
5.5.1	Postup výroby	61
5.5.2	Nakládání s vodami z niklování.....	64
5.5.3	Materiálové toky	64
5.5.4	Kvantifikace vstupů	64
5.5.5	Kvantifikace výstupů	65
5.5.6	Výsledná bilance.....	66
5.5.7	Analýza nejistot	68
5.5.8	Spotřeba ostatních chemických látek.....	69
5.6	World Resources Company	69
5.6.1	Zpracování niklonosných kalů pro další využití.....	70

5.6.2	Spotřeba energie a vody.....	71
5.6.3	Uzavírání materiálového toku niklu pomocí recyklace kalu	72
5.7	Shrnutí materiálových toků chemických látek při niklování	72
5.8	Identifikace rizik plynoucích z galvanického niklování	73
6.	Návrh vhodných opatření pro zmírnění environmentálních rizik při galvanickém niklování	73
6.1	Vodní hospodářství	73
6.2	Spotřeba energie.....	74
6.3	Ekonomické oplachy.....	74
6.4	Anodický a katodický výtěžek.....	74
6.5	Čištění vody a dělení kalů.....	74
6.6	Recyklace niklu z odpadní vody	75
6.7	Evidence celkového proudového množství, analýzy kalu a odpadní vody ...	75
6.8	Doprava a skladování kalů.....	75
6.9	Umísťování záměrů galvanického pokovení niklem	76
7.	Diskuze	76
8.	Závěr	80
	Přehled literatury a použitých zdrojů.....	81
	Přílohy.....	88

1. Úvod

Tato práce se zabývá materiálovými toky niklu a jeho nebezpečných sloučenin se zaměřením na elektrolytické pokovování. Materiálové toky niklu při galvanickém pokovování v jednotlivých podnicích jsou dobře známy do té míry, do jaké to vyžaduje současný management a ekonomika konkrétních podniků. Pro dlouhodobé plánování a trvale udržitelný vývoj a zároveň pro zlepšení environmentálních dopadů výroby galvanicky nanášených niklových povrchů je však třeba identifikovat a kvantifikovat také materiálové toky niklu, které nemají vážný ekonomický význam. Nalézt pak ekologický význam všech zjištěných toků znamená aplikovat současné poznatky o přírodních zdrojích niklu a příslušných ekologických dopadech jeho využívání. To vše je třeba porovnat se současnými standardy v České republice a navrhnout případná zlepšující opatření. Již samotná těžba niklu a zpracování rud totiž představuje značnou zátěž pro životní prostředí. Jak píše deník New York Times, v sibiřském městě Norilsk, kde se těží a zpracovává značné množství niklonosných rud, jsou emise kovů tak vysoké, že se vyplatí sbírat sedimenty z kaluží a odvážet je na zpracování, neboť jsou bohatší na nikl a další kovy, než výchozí ruda (YAFFA, 2007). Při galvanickém niklování vzniká kromě cílové kovové vrstvy velké množství kalu, ve kterém jsou různé koncentrace niklu a lze je při správné separaci recyklovat. Ostatní celkové výstupy niklu nebývají firmami evidovány a tak je třeba je nalézt a kvantifikovat. Recyklací samotných produktů výroby se tato práce zabývá pouze na teoretické úrovni, poněvadž nelze analyzovat společně životní cyklus širokého spektra druhů výrobků.

2. Cíle práce

Cílem práce je analýza materiálových toků základních látek používaných při elektrolytickém niklování povrchu kovových výrobků, především niklu a jeho nebezpečných sloučenin. Práce je zaměřena jak na efektivitu využívání surovin, tak na specifické vlivy těchto látek na životní prostředí. Shrnout informace o materiálových tocích niklu, o materiálových tocích látek během zvolené výroby a o možných rizicích používání niklu a jeho sloučenin pro elektrolytické niklování je cílem řešeršní části práce. Cílem praktické části je vlastní analýza materiálových toků niklu ve zvolených provozech na galvanické pokovování a na úpravu galvanického kalu.

Cíle práce:

- Nalezení základní materiálové toků niklu přes hranice ČR.
- Nalezení světových materiálových toků niklu jako strategické suroviny.
- Identifikace rizik využívání niklu a jeho sloučenin používaných při galvanickém pokovování.
- Identifikace a kvantifikace chemických látek vstupujících do procesu elektrolytického niklování s využitím dat oslovených podniků, nalezení materiálových toků na konkrétních výrobních linkách a identifikace a kvantifikace výstupů z těchto výrob.
- Navržení reálných opatření a doporučení, která mohou vést ke zlepšení současného stavu při využívání vybraných chemických látek a odpadů a nezatíží příliš jinou oblast ŽP.

3. Literární rešerše

3.1 Nikl

3.1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti niklu a některých jeho sloučenin

Nikl je řazen do osmé skupiny periodické tabulky do triády železa a má vysloveně kovový charakter vazby v elementárním stavu. Nikl má elektronovou konfiguraci valenční sféry $4s^2 3d^8$. Vyskytuje se v jednoduchých i komplexních sloučeninách nejčastěji ve stavu Ni^{II} , takové atomy jsou redoxně zcela stálé. Ostatní oxidační stavy jsou naopak stálé velmi málo. Až dosud byly sledovány oxidační stavy IV, III, I a 0. Formálně je vytvářen stav $-I$ v komplexních sloučeninách. Komplexní sloučeniny niklu bývají velmi stálé (KLIKORKA a kol., 1989).

Nikl je ušlechtlejším kovem než železo a na vlhkém vzduchu nekoroduje. Používá se proto k povrchové úpravě – niklování. Rozpouští se v kyselinách, ale pokud nastanou příznivé podmínky, jeho povrch pasivuje. Nikl pasivuje i koncentrovanou kyselinou dusičnou, ve které se nerozpouští (COTTON a WILKINSON, 1973).

Velmi dobře odolává taveninám i vodným roztokům hydroxidů alkalických kovů. S některými nekovy tvoří binární sloučeniny, ale takto reaguje obtížněji, než například železo. V kovovém stavu je velmi málo těkavý, obtížně se taví a je feromagnetický.

Hydroxid nikelnatý se vylučuje z roztoků nikelnatých solí použitím alkalických hydroxidů. Vzniká světle zelená objemná sraženina. Ta lze rozpustit v kyselinách a opět se tak získají nikelnaté soli. Také halogenidy, sulfidy, karbidy a další binární molekuly s niklem se vesměs vyjadřují od oxidačního stavu II, ale jsou časté výjimky, kdy sloučenina obsahuje zároveň nikl ve stavu II i III.

Organické sloučeniny s niklem tvoří vazbu C–Ni, jinde však nejsou specifikovány donorové atomy, například komplex nikelocen $[Ni(C_5H_5)_2]$ a jiné. Technicky užívanou látkou je tetrakarbonyl niklu vyráběný pomocí Mondova procesu při reakci CO s práškovým niklem nebo reakcí CO se suspenzí NiS v alkalickém vodném roztoku (KLIKORKA a kol., 1989).

Čistý nikl je stříbřitě bílý a má typické kovové vlastnosti. Má vysokou tepelnou a elektrickou vodivost (obě vodivosti dosahují přibližně 15% vodivosti stříbra, které je nejlepším známým vodičem tepla a elektrického proudu). Bod tání niklu je 1452 °C. Nikl lze vytahovat, válcovat, kovat a leštit. Jemně rozptýlený kovový prach reaguje se vzduchem a je za určitých podmínek pyroforní. Kov je mírně elektro pozitivní (COTTON a WILKINSON, 1973).

3.1.2 Přírodní výskyt niklu

Přírodní výskyt niklu je většinou společný s arsenem, např. červená ruda z NiAs, sírou, např. jako millerit NiS, a antimonem. Ložiska niklu obsahují často NiSb, NiAs₂, NiAsS, NiSbS. Nejdůležitější pro výrobu niklu je garnierit, má proměnlivé složení a

obsahuje křemičitan hořečnato-nikelnatý. Důležité pro výrobu niklu jsou také některé druhy minerálu pyrrhotinu, obsahující železo. Tyto minerály mají proměnlivé složení Fe_nS_{n+1} , ale obsahují 3 – 5% niklu. Elementární nikl se také nachází jako slitina železa v meteoritech. Předpokládá se, že jeho značné množství je ve středu Země (COTTON a WILKINSON, 1973).

Geologové předpokládají vysoký obsah niklu v jádru Země, poněvadž je jeho obsah vysoký i v jádrech dopadajících vesmírných těles - meteoritů. Největší ložisko niklových rud se nalézá v kanadském Sudbury, kde se vyskytuje naleziště 17 km široké a přes 50 km dlouhé. Je proto spojováno s možným dávným dopadem meteoritu. Další významná naleziště jsou v Rusku, Nové Kaledonii, Austrálii, na Kubě a v Indonésii (GREENWOOD a kol., 1993).

Nikl se vyskytuje ve vodě, vzduchu a horninovém a půdním prostředí. Mimo zmiňovaných ložisek je i v jiných horninách, kde je zastoupen většinou v nízkých koncentracích. V některých poměrně vzácných horninách je jeho koncentrace značná. Ultramafické horniny jsou horniny tmavé barvy, obsahující velký podíl železa a chrómu. Obsah niklu v těchto horninách se pohybuje kolem 2000 mg/kg. Bazaltické horniny (čediče) obsahují niklu řádově méně a to okolo 130 mg/kg. Ostatní typy hornin obsahují niklu jen malé množství pohybující se v jednotkách až desítkách mg/kg. Výjimkou jsou sedimenty hluboko v oceánech, kde je koncentrace niklu až řádově stovky mg/kg, podobně jako v magmatických horninách. Z environmentálního hlediska je podstatný obsah kovů v ložiscích využívaných jako fosilní paliva. Nikl je obsažen značně v ropných produktech, zejména asfaltu (asi až 3000 mg/kg) a také v ropě (asi 240 mg/kg). Podstatně méně je ho v uhlí. Spalováním těchto surovin vzniká popel obsahující značný podíl niklu. Z horninového prostředí se dostává nikl do vody a ovzduší. Vodou je splavován do oceánů, kde sedimentuje, proto je jeho obsah v hluboko uložených sedimentech značný. Děje se tak přirozenou cestou a také vlivem člověka (WILIAMS a kol., 1974 in RUBIN, 1974).

Koncentrace niklu v USA v ovzduší se pohybují okolo $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ve městech, zatímco ve venkovských zemědělských oblastech okolo $0,05 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. To znamená, že kde je $0,10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ve vzduchu, dopadne na zem kolem $0,3 \mu\text{g}$ niklu za den spolu s vlhkou deponií (WILIAMS a kol., 1974 in RUBIN, 1974).

Nikl se pohybuje ve všech složkách životního prostředí. Děje se tak jak chemickými, tak fyzikálními způsoby, někdy je nikl přepraven pomocí organismů. V atmosféře se vyskytují částice niklu jak z přírodních tak lidských zdrojů. Nikl se v atmosféře vyskytuje v podobě částic aerosolů. Největší koncentraci mají malé částice. Obecně platí, že částice uvedené do atmosféry antropogenně jsou menší, než ty přírodního původu. Do hydrosféry se nikl dostává jednak přírodní cestou vyplavením z horninového a půdního prostředí a nebo spolu se srážkami z atmosféry. Lidskými zdroji niklu v hydrosféře jsou zejména odpadní vody a odpady obecně. Také následkem zvýšené eroze půd jsou zvyšovány koncentrace niklu ve vodách. V řekách je pak nikl plaven vysrážený a v příhodných místech může sedimentovat, je absorbován jílovými částicemi a nebo se akumuluje v organismech. Zároveň platí, že se může z těchto forem akumulace ve vodách zase uvolňovat. Ve vodách je nikl rozpuštěn v podobě iontů a jeho koncentrace tak závisí na uvolňování niklu ze sedimentů. Z řek se dostává nikl do oceánů. V půdním profilu se vyskytuje nikl v závislosti na horninovém prostředí a

chemizmu půdy. Může se dostat z povrchu až do podzemní vody. Do řek se dostává jednak podzemní vodou a jednak povrchovým splachem, přičemž koncentrace niklu v půdní vodě záleží na celkovém chemizmu prostředí. Zejména kyselé deště mohou ionty niklu v půdě mobilizovat. Antropogenně se dostává nikl do půdy jednak z atmosféry a hydrosféry ale v některých případech i aplikací cizích látek, zejména při hnojení čistírenskými kaly. V biotě se nikl hromadí zejména v rostlinách, pro které je vysoký obsah niklu toxický. Některé rostliny se niklu přizpůsobily a mohou ho akumulovat ve zvýšené míře. V živočiších se nikl akumuluje méně. Proběhly studie na rybách a ty ukazují koncentraci niklu 0,02 – 2 mg/kg celé ryby (mokrý váhy) v nekontaminovaných vodách (World Health Organization, 1991).

3.1.3 Světové zásoby využitelného niklu a těžba

Největším nalezištěm niklu je již zmíněné ložisko v Kanadě. Největší zásoby niklu v žebříčku jednotlivých zemí má však Austrálie, několikanásobně více, než jiné země významné v produkci niklu. Největším producentem niklu je Rusko, které těží nikl převážně v okolí sibiřského města Norilsk, podrobně v tabulce 1 (U. S. Geological Survey, 2010).

Tabulka 1: Objem těžby niklu v jednotlivých zemích a zbylé zásoby niklu v ložiscích (U. S. Geological Survey, 2010).

Stát	Těžba 2008 (t)	Těžba 2009 (t)	Zásoby (t)
Austrálie	200 000	167 000	26 000 000
Botswana	38 000	36 000	490 000
Brazílie	58 000	56 000	4 500 000
Čína	68 400	84 000	1 100 000
Dominikánská Rep.	31 300	-	840 000
Filipíny	83 900	85 000	940 000
Indonésie	193 000	189 000	3 200 000
Jihoafrická Rep.	31 700	34 000	3 700 000
Kanada	260 000	181 000	4 100 000
Kolumbie	76 400	93 000	1 700 000
Kuba	67 300	65 000	5 500 000
Nová Kaledonie	103 000	107 000	7 100 000
Rusko	277 000	266 000	6 600 000
Řecko	18 600	14 000	490 000
Španělsko	8 140	7 800	57 000
Venezuela	13 000	12 000	490 000
Ostatní státy	46 000	28 600	3 800 000
Celkem svět	1 570 000	1 430 000	71 000 000

Celkové zásoby niklu na Zemi, které se vyskytují v ložiscích s hmotnostní koncentrací alespoň 1% a více, jsou vyšší, než zásoby v současně těžených ložiscích. Množství celkových zásob je nejméně 130 milionů tun. Asi 60% je v lateritech a 40% v sulfidických rudách. Kromě toho jsou rozsáhlé zdroje niklu v hlubinných sedimentech a manganových kůrách v oceánech, hlavně v Tichém oceánu (U. S. Geological Survey, 2010).

Zajímavé je sledovat i dlouhodobý vývoj spotřeby niklu v letech 1995 až 2005 (tabulce 2). Za zvýšením spotřeby niklu stojí především rostoucí produkce žáruvzdorných a korozivzdorných ocelí. V některých typech ocelí je nikl nenahraditelnou součástí. Přitom významní producenti nerezových kvalitních ocelí jsou stále v západoevropských zemích, ve kterých jsou ale poměrně malé zásoby niklu v ložiscích. Od devadesátých let do dnes se cena niklu přibližně zdvojnásobila, přičemž nejvyšší skok nastal v roce 2006, kdy se dostala výrazně přes hranici 30 USD/kg (IKB - Deutsche Industrie Bank, 2006). Dlouhodobý vývoj spotřeby je také patrný z grafu v příloze 11.

Tabulka 2: Světová spotřeba niklu v letech 1995 – 2005 (IKB, 2006).

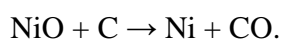
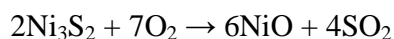
Rok	Spotřeba v mil. tun
1995	1,00
1996	0,90
1997	1,00
1998	1,00
1999	1,05
2000	1,20
2001	1,15
2002	1,20
2003	1,25
2004	1,25
2005	1,30

3.1.4 Ložiska a těžba niklu v České republice

V ČR se v současnosti nikl netěží. Ložiska niklu v ČR jsou chudá a proto se těžba nevyplácí. Nejvýznamnější ložisko niklu v ČR se nachází u Kremže na Českokrumlovsku, jedná se o hydrosilikátové ložisko s obsahem niklu až 6%, v průměru však pouze 1%. Podobné menší ložisko se nachází v Bojanovicích (okres Znojmo). Gabro s obsahem niklu se v Čechách nachází v malé oblasti u Starého Ranska (okres Havlíčkův Brod). V okolí Jáchymova (okres Karlovy Vary) a Horního Slavkova (okres Sokolov) se nachází nikeln (HAVELKA a ROHOŽNÍK, 1990).

3.1.5 Výroba niklu z rud

Metalurgie niklu je poměrně složitá kvůli pestrosti druhů rudy. Obecně platí, že je ruda převedena na Ni_2S_3 , který se praží na vzduchu za vzniku NiO , následně se za nepřítomnosti vzduchu redukuje uhlíkem na kov, podle rovnic:



Nečistý nikl se čistí v rafinerii elektrolyzou, kdy přechází z anody do roztoku a vylučuje se čistý na katodě.

Nikl o vysoké čistotě se připravuje karbonylovým procesem. CO₂ reaguje s nečistým niklem při zvýšené teplotě (50°C) a atmosférickém tlaku nebo při vyšších teplotách a tlacích se směsí sulfidu mědi a niklu. Vznikne těkavý Ni(CO)₄. Tepelným rozkladem je z něj při 200°C získán kov o čistotě 99,90 – 99,99% (COTTON a WILKINSON, 1973).

Chudé křemičité rudy se nejprve melou a v etážových pecích jsou redukovány (v redukční atmosféře pak ochlazeny). Výpražky se vyluhují čpavkem a oxidují vzduchem. Vzniká sraženina uhličitanu nikelnatého. Ta je filtrována a sušena, následně rozpouštěna v kyselině sírové a z roztoku síranu nikelnatého je vyloučen nikl elektrolýzou (SEDLÁČEK, 1957).

Postup výroby primárního niklu a primární produkty se tedy liší podle druhu rudy a použití produktu. Primárním výrobkem je kovový nikl v různých formách a čistotě. Třída I je kov o vysoké čistotě nad 99,8%, třída II jsou produkty menší čistotou. Jedná se o elektrolytické desky, destičky, kroužky a korunky a pevné pelety. V práškové formě pak brikety slisované z niklového prášku nebo prášek. Z posledních dvou jmenovaných hrozí při manipulaci a přepravě uvolnění niklového prachu. V elektrolytických výrobcích jsou různé příměsi včetně ostatních kovů, v ostatních případech tvoří příměs především uhlík a kobalt (Nickel Institute, 2008).

3.1.6 Využití niklu

Slitiny: Nejvíce niklu se používá do slitin s ostatními kovy. Slitinám dodává odolnost proti korozi i ve vysokých teplotách, kujnost a další vlastnosti. Monely jsou slitiny niklu, které obsahují asi 30% mědi a jiné látky. Jsou odolné proti neoxidujícím kyselinám, podobně jako Hastelloy, slitina niklu a molybden. Slitiny niklu s křemíkem a hliníkem jsou velice pevné. Menší podíly niklu jsou přítomny v legovaných ocelích. Ocel s obsahem niklu a chromu odolává více korozi, jedná se o tzv. nerezovou ocel. Žárovzdorné slitiny obsahují kromě niklu také chrom, wolfram, kobalt, hliník, titan a jiné prvky. Nikl se využívá v dalších slitinách pro výrobu bimetalových termočlánků a také odporových drátů (HOLEČEK a kol. 1999).

Antikorozní ochrana kovových předmětů: V zásadě lze rozdělit niklování povrchů na dva způsoby – elektrolytické a chemické. Nikl je buď nanášen jako finální vrstva, nebo je jednou z vrstev podkladových, např. pod vrstvu chromu, stříbra, zlata a jiných kovů. V poslední době se začíná hojněji využívat kompozitní niklování, kdy na povrchu vzniká slitina zinku a niklu nebo jiné materiály, obsahující nikl. Kromě ochrany proti korozi a vylepšení vzhledu a fyzikálních vlastností pokovovaného výrobku se niklování využívá i k výrobě forem (TULKA, 2005). Výroba forem je zvláštní metoda, kdy je katoda navržena tak, aby šla od nagalvanované vrstvy oddělit a samotný nános niklu je výrobkem (European communities, 2008).

Chemické niklování, na rozdíl od elektrolytického, nevyužívá kovový nikl. Polotovar je ponořen do roztoku obsahujícího soli niklu a ty se chemicky vyloučí na povrch. Toho je využíváno pro pokovení nevodivých předmětů nebo všude tam, kde je nemožné docílit elektrolytickým pokovením stejnoměrné vrstvy. Chemicky vyloučený nikl má jiné vlastnosti, lze ho vypálením v peci vytvrdit a je méně vodivý.

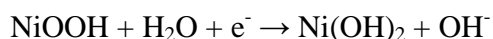
Některé lázně mohou tvořit i tzv. černý nikl (TULKA, 2005). Příklad poniklovaných kovových výrobků je na obr. 1.



Obr. 1: Příklad drobného galvanicky poniklovaného zboží.

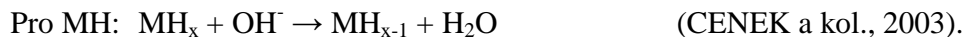
Galvanické články – alkalické akumulátory: Mezi nejznámější články používající nikl patří nikl-kadmiové články. Tyto Ni–Cd články mají schopnost zpětného dobíjení. Jejich nevýhodou je vysoká toxicita kadmia a také jeho omezené zásoby na Zemi. Články nikl-metalhydridové jsou též velmi vhodné pro opětovné nabíjení. Na druhé elektrodě je použity hydridy různých kovů. Na rozdíl od Ni–Cd článků jsou méně toxické. Na začátku 20. století se často používaly články nikl-železité. Ty se dnes již téměř nepoužívají, poněvadž se špatně a neúčinně nabíjejí. Jejich předností je dlouhá životnost. Tyto baterie používají roztok hydroxidu alkalického kovu (nejčastěji KOH) jako medium (CENEK a kol., 2003).

Reakce na niklové pozitivní elektrodě:



Reakce na negativní elektrodě:





Výroba katalyzátorů: Výroba niklových katalyzátorů zahrnuje celou řadu forem niklu. Jako katalyzátor je používán práškový nikl, chemický nikl v podobě solí nebo zařízení, které je buďto z niklu, nebo poniklované, například keramické poniklované katalyzátory (European communities, 2008).

Nikl slouží jako katalyzátor při hydrogenaci organických látek, proto je také používán při nasycování mastných kyselin a výrobě ztužených rostlinných tuků. Pro hydrogenaci organických látek může být jako katalyzátor použit i jiný kov. Účinnost kovových katalyzátorů odpovídá řadě $\text{Pb} > \text{Pt} > \text{Ni} = \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$. Proto je pro reakci katalyzovanou niklem potřeba značně větší energie (zvýšením teploty a tlaku), než v případě platiny (KLIKORKA a kol., 1989).

Výroba chemických látek z niklu: Niklové soli, jako jsou dusičnan nikelnatý, fosforečnan nikelnatý, síran nikelnatý a chlorid nikelnatý se mohou připravit rozpuštěním kovu v příslušné kyselině. Buď se používá celistvý kov nebo kovový prášek. Síran nikelnatý se vyrábí též jako odpadní produkt při rafinaci mědi (European communities, 2008). Síran lze vyrábět i reakcí kyseliny sírové s hydroxidem alkalického kovu (KLIKORKA a kol., 1989).

Podíl spotřeby: V USA byl v roce 2009 podíl primární spotřeby niklu na výrobu nerezové oceli a hliníkové oceli přibližně 45%, na barevné slitiny bylo spotřebováno přibližně 39%, na povrchové úpravy kovů se využilo 11%, na ostatní účely zbývalo 5%. Konečné výrobky z niklu sloužily z 32% v dopravě, ze 14% v chemickém průmyslu, z 10% na elektrická zařízení, z 8% na stavebnictví, z 8% v hutních a kovodělných výrobcích, z 8% na zpracování ropy, v 6% na domácí spotřebiče, v 6% na stroje a na ostatní účely se použilo 8% (U. S. Geological Survey, 2010).

Ve světě se téměř 80% niklu využije na výrobu speciálních ocelových slitin, 11% se používá k pokovení výrobků a zbylých 9% se využije na baterie, jako katalyzátory chemických procesů, k ražení mincí, výrobu pigmentů a jiných chemických látek. Zde je nejrychlejší vývoj v oblasti využití niklu. Mnohde použití i malého množství niklu způsobuje vysoké úspory energií a zlepšení vlivu na životním prostředí. Výrobky pokovené niklem jsou většinou již pro konečné použití zákazníkem. Naopak ocelové výrobky jsou pouze polotovary pro další výrobu stavebních a jiných konstrukcí, trubek, dopravních zařízení, elektroniky a dalších výrobků (Nickel Institute, 2012a).

Podle jiných zdrojů se na kovové slitiny a oceli spotřebuje pouze 70% niklu a 13% na pokovování. Přibližně 60% výrobků z nerezových ocelí je s příměsí niklu (BRADLEY, 2011).

3.1.7 Některé faktory mající vliv na cenu niklu

Od devadesátých let do dnes se cena niklu přibližně zdvojnásobila, přičemž nejvyšší skok od té doby nastal v roce 2006, kdy se dostala výrazně přes hranici 30 USD/kg (IKB - Deutsche Industrie Bank, 2006).

Ekonomická krize ale znamenala v letech 2008 – 2009 prudký krátkodobý propad ceny niklu. V lednu 2008 se cena pohybovala nad 27 USD/kg. V březnu 2009 byla cena

niklu pod 10 USD/kg. V říjnu 2009 už byla cena niklu přes 18 USD/kg, za což částečně mohou stimulační programy nejméně 23 vlád. Toho roku byla pro nízkou cenu niklu dokonce zastavena těžba v dole v australském Ravenshorpe. Na růst ceny niklu má vliv dlouhodobě se zvyšující cena energií. Nikl je totiž potřeba mimo jiné i pro technologická zařízení jaderných elektráren, vysoký odbyt nalézá také v galvanických článcích, které nově využívá řada nových automobilů na elektrický nebo kombinovaný pohon (U. S. Geological survey, 2010).

3.2 Odpady z niklování

Odpadem z průmyslového galvanického niklování jsou především kaly z neutralizace a čištění oplachových vod a degradovaných lázní, pokud firma (nebo osoba) sama takovou úpravu vody neprovozuje, je odpadem samotná znečištěná voda nebo vyčerpané lázně.

V České republice (dále jen ČR) platí zákon č. **185/2001 Sb. O odpadech** (dále jen zákon 185/2001). Tento zákon uvádí, že odpadem je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 k tomuto zákonu.

Hlavní zásadou je předcházet vzniku odpadů, a pokud již odpad vznikne, využít jeho co největší část jako zdroj suroviny, případně alespoň energie, je-li to možné. To má vést k co nejmenšímu množství odpadů odstraněných bez užítku.

Závazná část plánu odpadového hospodářství České Republiky je v nařízení vlády č. **197/2003 Sb. O plánu odpadového hospodářství České republiky**. Podle přílohy č. 2 zákona 185/2001 bývá odpad z elektrolytického niklování zařazen do kategorie nebezpečných odpadů, neboť má některou ze zde uvedených nebezpečných vlastností. Dle přílohy č. 1 vyhlášky **381/2001 Sb.** (vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů)) lze pak takový odpad zařadit do příslušné kategorie (tabulka 3). Odpady z chemických povrchových úprav, z povrchových úprav kovů a jiných materiálů (např. galvanizace, niklování, moření, leptání, fosfátování, alkalické odmašťování, anodická oxidace) mají první čtyřčíslí 11 01. Odpad je nebezpečný, pokud obsahuje některou ze složek z přílohy 5 odpadového zákona 185/2001 Sb. (v tomto případě zejména sloučeniny niklu) a nejedná-li se o komunální odpad. Hodnocení nebezpečných vlastností odpadů je ve **vyhláše č. 376/2001 Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zdravotnictví o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů**. Nebezpečné odpady musí být skladovány zvlášť. Odpady smí být předány do vlastnictví pouze osobě k tomuto oprávněné. Původci odpadů jsou povinni vést průběžnou evidenci množství odpadů podle kategorií z katalogu odpadů. Hlášení příslušnému obecnímu úřadu obce s rozšířenou působností je třeba zasílat, pokud původce eviduje více než 50 kg nebezpečného nebo 50 tun ostatního odpadu.

Tabulka 3: Nejčastější odpady z niklování (N-nebezpečný), dle Katalogu odpadů.

11 01 11	Oplachové vody obsahující nebezpečné látky – N
11 01 12	Oplachové vody neuvedené pod číslem 11 01 11
11 01 09	Kaly a filtrační koláče obsahující nebezpečné látky – N
11 01 xx	Odpady z chemické přípravy a konečné úpravy povrchů – podle použité metody

Zákon 185/2001 Sb. zakazuje přeshraniční pohyb odpadů za účelem odstranění, je v souladu s nařízením Rady (EHS) č.1013/2006 o dozoru nad přepravou odpadů v rámci evropského společenství, v platném znění (dále jen nařízení Rady (EHS) č.1013/2006), do něj a z něj a o jejich kontrole. Zákon se řídí směrnicí 75/442/EHS O nebezpečných odpadech. Ta byla nahrazena směrnicí Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 98/2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic, v platném znění. Správním orgánem pro přeshraniční pohyb odpadů je MŽP ČR. Při přepravě je třeba vědět, zda přepravovaný materiál je skutečně odpadem nebo nikoliv. Pokud se jedná o odpad, je při přeshraniční přepravě třeba vědět, zda se jedná o přepravu za účelem odstranění nebo za účelem využití. Odpad určený k využití je uveden v přílohách nařízení Rady (EHS) č.1013/2006. Jedná se o zelený seznam v Příloze II, žlutý seznam v Příloze III a červený seznam v Příloze IV. Pokud odpad není uveden v žádném seznamu, platí pro něj pravidla jako by byl v červeném seznamu.

V případě elektrolytického pokovování se jedná o odpad GALVANICKÉ KALY pod kódem A1050, který patří do žlutého seznamu. Pro přepravu těchto odpadů přes hranice musí být vyplněny náležitě formuláře. Formuláře stvrzuje MŽP ČR a příslušný orgán cílové země. Přeprava galvanických kalů, obsahujících podíl sloučenin niklu se zároveň řídí předpisy pro přepravu nebezpečných látek.

3.2.1 Další důležité právní předpisy pro nakládání s odpady

Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování platí od roku 1989. Cílem je snížení přeshraničního pohybu nebezpečných odpadů mezi státy, kontrola jejich pohybu a zákaz vývozu nebezpečných odpadů do zemí, kde nejsou dostatečné kapacity pro recyklaci nebo odstranění konkrétního druhu odpadu. Úmluva má 175 členů, v České republice je platná od roku 1992.

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) 2150/2002 o statistice odpadů ve znění pozdějších předpisů rozděluje způsoby konečného nakládání s odpady na využívání (R) a odstraňování (D). Statistiku vyhodnocuje Eurostat na základě hlášení od členských zemí. Platné znění vzniklo úpravou v nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) 849/2010.

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) 1013/2006 o přepravě odpadů se zabývá ochranou životního prostředí z pohledu přepravy odpadů.

Směrnice Evropského parlamentu a Rady (ES) 98/2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic nastavuje právní rámce pro nakládání s odpady ve Společenství. Přílohy směrnice uvádějí způsoby využití a odstranění odpadů. Součástí směrnice je i způsob určení, zda materiál již není odpadem.

Zpráva Komise Evropského parlamentu Radě, Evropskému hospodářskému a sociálnímu výboru a Výboru regionů o tematické strategii pro předcházení vzniku odpadů a jejich recyklaci, KOM (2011) 13, je snahou o předcházení vzniku odpadů a o zvýšení využití odpadů tak, aby se snížil nepříznivý vliv na životní prostředí.

Rozhodnutí Komise 2000/532/EC European Waste Catalogue and Hazardous waste list – (Evropský katalog odpadů) je zaveden v ČR vyhláškou 381/2001 Sb., která stanovuje Katalog odpadů.

Zákon č. 154/2010, kterým se mění zákon č. 185/2001 O odpadech, v platném znění, zapracoval nové předpisy EU. Upravuje hierarchii nakládání s odpadem na předcházení vzniku odpadů, přípravy k opětovnému použití, recyklaci a jinému využití odpadů a nakonec odstranění.

Na tyto zákony navazuje vyhláška **381/2001 Sb.**, jejíž součástí je Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a práva a povinnosti při převozu odpadů za hranice státu, a vyhláška **383/2001 Sb.** o podrobnostech nakládání s odpady.

3.3 Recyklace niklu

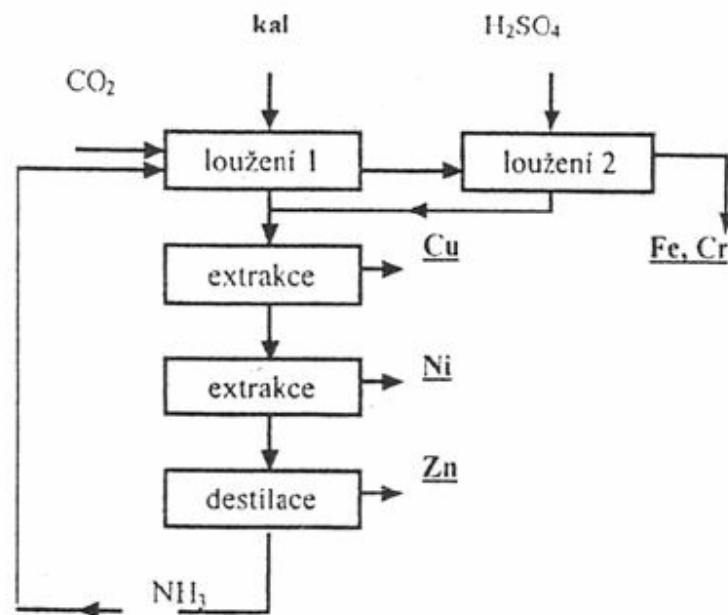
Výrobky z niklu lze velice snadno recyklovat, pokud se jedná o výrobky ze slitin niklu, nerezové, žáruvzdorné a niklované oceli. Na tyto výrobky je využívána největší část produkce niklu. Recyklování ocelí je běžné již déle než 100 let, ušetří se tím asi tři čtvrtě nákladů na získání nové ocelové slitiny, recyklovaná ocel může mít stejně dobré vlastnosti, jako ta primárně získaná z rudy a následně legovaná. Velký podíl na recyklaci má také odpad z obrábění, broušení, řezání a dalších výrobních procesů. Nevýhodou recyklace ocelových slitin niklu a ostatních slitin je častá neznalost přesného složení kovového šrotu. Mnohé moderní technologie jsou schopny používat výrobky z recyklovaného kovu téměř stejně výhodně, jako primární produkty. Vysoká cena niklu motivuje firmy k recyklaci i šrotů chudých na nikl. Příkladem mohou být pokovené materiály. Ty však často končí vytríděny podle základního materiálu. Tím se může stát, že slitina, která primárně nemá obsahovat téměř žádný nikl, obsahuje po výrobě z recyklovaného materiálu poměrně vysoký podíl niklu. Komplikovaná selektivnost sběru kovového šrotu je řešena v recyklačním průmyslu různými způsoby. Jedním z nich je přidávání roztaveného šrotu do primární taveniny a kontrola obsahu látek ve slitině. Tím lze vyrobit dostatečně kvalitní výrobek s požadovanými vlastnostmi (European communities, 2008).

V USA dosahovala recyklace niklu 63 500 tun ročně, což představuje 42% tamní roční spotřeby primárně získaného niklu (U. S. Geological survey, 2010).

Jiná situace je v recyklaci niklu z chemických sloučenin niklu a směsí, obsahujících nikl a mnoho jiných různorodých látek. Při galvanickém niklování vzniká při oplachu zboží voda s obsahem různých látek včetně niklu. Využívat nikl (obecně i jiné kovy) obsažený v takové vodě je možné elektrolyticky pomocí systému Chemelec. Tato metoda je řazena mezi elektrochemické způsoby úpravy vod, kde se využívá reakce na jednotlivých elektrodách, voda sama tvoří elektrolyt. Systém Chemelec umožňuje zintenzivnit získávání kovů z takovéto vody. Je toho docíleno především tím, že mezi deskovými elektrodami je množství inertních částic, které při proudění elektrolytu narážejí na povrch deskových elektrod a tím ho neustále

rozrušují, aby nebyl pasivován, tyto inertní částice míchají roztok, takže nedochází k tvorbě bublinek a nečinných sloučenin na povrchu elektrod. Významný vliv má i velikost celkového povrchu elektrod, proto jsou používány například vlnité nebo děrované plechy (JELÍNEK a kol., 2009). Roztok je uváděn v tomto elektrolyzáru do pohybu čerpadlem. Katody slouží k vylučování niklu a jsou buďto z nerezů nebo titanu, bývají listové nebo síťové. Z listových katod se po vyjmutí z elektrolyzáru získá samotný nikl, síťové katody mohou být zpětně využity jako anody v galvanické lázni. Elektrolyzáru typu Chemelec vyžaduje pro dobrou účinnost kvalifikovanou obsluhu a pravidelnou údržbu, v případě vody z niklování i o pravidelné snižování pH (Chemelec s.r.o., 1996).

Při čištění vody z galvanického niklování vzniká čistírenský kal s obsahem niklu. Kovy z odpadních kalů lze využívat. Separaci neželezných kovů od železa a chromu z galvanického kalu lze provést loužením - tzv. MAR-Process (Metal and Acid Recovery). Nejprve je materiál loužen uhličitánem amonným, při tom se rozpustí 80% neželezných kovů. Dále je materiál loužen kyselinou sírovou, kdy se rozpustí zbylé neželezné kovy (asi 97 – 98%), přičemž v louženci zůstane přibližně 98% železa a chromu. Tím se oddělí materiál, obsahující železo a chrom od sloučenin ostatních kovů. Kapalinovou extrakcí se pak následně oddělí sloučeniny obsahující měď, nikl a zinek. Produktem jsou tedy rozpuštěné soli mědi, síran nikelnatý a uhličitán nikelnatý (KEPÁK, 2005). Schéma je na obr. 2.



Obr. 2: Schéma metody MAR-Process (JANDOVÁ a LENCOVÁ, 1998)

3.4 Čistší produkce

Pojmem čistší produkce se rozumí optimalizovat produkci výrobků tak, aby byl minimální negativní dopad produkce na životní prostředí, pomocí dostupných prostředků. Pro čistší produkci je nutné nejprve co nejlépe poznat materiálové

a energetické toky vedoucí k produktu i od něj pro následný návrh vhodných opatření. Strategie čistší produkce musí svůj zájem soustředit na několik klíčových oblastí, jimiž jsou: charakter výrobku, používaná technologie, stroje a zařízení, vstupní suroviny, dodržování výrobních postupů, organizace práce, přístup zaměstnanců ke svěřeným úkolům a systém řízení podniku. Organizační změny mohou být přitom více efektivní a mnohem levnější, než změny technické. Některé přístupy mohou být i ekonomicky výhodné, pokud ušetří náklady například na odstraňování odpadů, poplatky z čištění odpadní vody či dojde ke snížení spotřeby surovin a energie či náhradě deficitních přírodních zdrojů za nedeficitní. Dále lze dosáhnout ekonomicky výhodné čistší produkce recyklací vnitřní (v podniku) nebo vnější. V praxi je nutno nejprve zmapovat všechny dostupné možnosti, jak dosáhnout čistší produkce, poté se rozhodnout pro jeden z postupů. Tento postup je pak nutné s dostatečným časovým odstupem vyhodnotit, přičemž po dobu před vyhodnocením je nutné sbírat příslušná data (REMTOVÁ, 2003). Pro zajištění čistší produkce se uplatňují metody energetického auditu, environmentálního manažerského účetnictví nebo metoda detekce plýtvání vstupy formou dlouhodobého pozorování spotřeb. Tyto způsoby vyjadřují environmentální dopady jako ekonomické náklady a jsou zdrojem informací pro řízení a ekonomiku podniků (HYRŠLOVÁ a VANĚČEK, 2002).

3.5 Průmyslová ekologie

Znalost materiálových toků je základem celé průmyslové ekologie. Průmyslová ekologie tak zkoumá vstupy látek z ekologického do ekonomického prostředí, toky uvnitř ekonomického prostředí a výstupy z něj zpět do ekologického prostředí. Analýza vstupů a výstupů vychází obvykle z ekonomických dat, která doplňuje o další potřebné informace (HALADA, 2005).

3.6 Materiálové toky

Spotřeba přírodního bohatství pro lidskou potřebu zatím neustále roste spolu s tím, jak roste populace a potřeby jednotlivců na Zemi. Přírodniny jsou při tom někdy využívány přímo, často jsou transportovány a v řadě případů jsou zdrojem pro výrobu energie, potravy nebo různých předmětů nutných k uspokojení potřeb lidí. Moderní metody dovolují lidem získávat stále více kvalitních výrobků a služeb při vydání stejného nebo i menšího množství vlastního úsilí a času k práci. Ekonomický růst velké části obyvatel planety Země by však nebyl dále možný bez vědeckého vývoje, bez nalézání nových přírodních zdrojů a bez vlastní ochrany životního prostředí lidí. Nalézání materiálových toků se vztahuje vždy k určenému produktu v určité době, nalezení stávajících materiálových toků je předpokladem pro další vývoj známých technologií a postupů (KOČÍ, 2009).

Pro studium materiálových toků lze úspěšně využít data sledovaná z ekonomických důvodů. Tím lze obvykle snadno získat informaci o hlavních vstupech do výroby a výstupech výroby. Materiálové toky se vyjadřují obvykle jako hmotnost látek, energetické toky též jako množství energie. Materiálové toky sledované z ekonomických důvodů totiž kladou na jednotlivé vstupy a výstupy jinou váhu,

než toky sledované v průmyslové ekologii. Znalosti materiálových toků se využívá při posuzování životního cyklu výrobků a služeb nebo technologií (KOČÍ, 2009).

3.7 Posuzování životního cyklu

Na základě analytických metod lze posoudit kompletní dopad výrobku na životní prostředí. Studie LCA (Life Cycle Assessment) vyhodnocuje dopady všech činností od získávání přírodnin přes výrobu a spotřebu až po nakládání se vznikajícími odpady. Životní cyklus výrobku, služby nebo technologie lze tedy zjednodušeně rozdělit do 4 stádií: získávání surovin, výroba produktu, užívání produktu a odstranění produktu. Pro studii LCA je nutné nejdříve definovat účel, cíle a rozsah studie. Následuje inventarizační analýza. Po ní je třeba vyhodnotit dopady na životní prostředí. Nakonec je nutné zvolit vhodnou interpretaci celého průběhu studie a výsledků. V jednotlivých fázích se může ukázat nevhodně zvolený předchozí postup, proto je třeba vždy vzájemně se ovlivňující záležitosti i zpětně vyladit před dalším pokračováním v práci. Základním cílem LCA by mělo být obsáhnout kompletní životní cyklus výrobků. To je ale náročné z důvodu špatné dostupnosti dat nebo finanční či časové tísně a tak se často provádí pouze LCA s užším zaměřením, například na jednotlivé části výroby nebo na nakládání s odpadem atd. Cílem LCA může být i vzájemné porovnání environmentálních dopadů dvou i více funkčně stejných produktů. Výsledky LCA jsou pak jedním z měřítek správného rozhodování. Historie LCA studií sahá na konec 60. let, užitečné byly LCA studie v době ropné a energetické krize. Pro praktické využití výsledků bylo nutno metody sjednotit až do podoby dnes platných norem ČSN ISO 14040 a ČSN 14044 (KOČÍ, 2009). Studie typu LCA a jim podobné nemají za cíl nic jiného, než známým materiálovým a energetickým tokům přidělit váhu, dle vhodně zvolených koeficientů dopadů na životní prostředí (HALADA, 2005). Tím se dosáhne kvantifikace dopadů. Kvantifikace lze docílit mnoha známými komplexními modely (KOČÍ, 2009). Některé z těchto modelů využívají i prakticky navržené počítačové programy, které jsou navíc doplněny velice obsáhlými databázemi. Takovým programem je např. řada SimaPro (SimaPro, 2012) nebo řada GaBi (GaBi Software, 2012).

3.8 Metody pokovování

Ochranná funkce kovových povlaků spočívá v ochraně bariérové, katodické a v protikorozním legování.

3.8.1 Plátování

Jedná se o mechanické spojení (nalisování, naválcování a jiné) kovu základního nosného s kovem ochranným. Lze takto nanášet např. měď na ocel, čistý hliník na dural a podobně. Pro lepší splynutí se někdy povrch následně tepelně upraví (KRAUS, 2000).

3.8.2 Žárové pokovení

Nejčastější metodou je ponoření základního kovu do roztaveného nanášeného kovu. Je poměrně snadnou metodou nanášení silnějších vrstev. Nevýhodou je, že lze jako nanášený kov použít jenom látky s nízkou teplotou tání, zejména zinek, hliník, olovo a cín (KRAUS, 2000).

3.8.3 Termodifúzní pokovení

Jedná se o povrchové kalení kovů, především ocelí při současném přidávání jiného kovu do povrchové struktury kovu základního. Příkladem může být tvrdé chromátování, kterým se zpevní a vytvrdí povrch oceli. Povrch má výrazně lepší odolnost proti opotřebení a korozi (KRAUS, 2000).

3.8.4 Žárové stříkání kovů

Žárové stříkání kovů slouží ke zlepšení mechanicko fyzikálních vlastností povrchů, nejčastěji odolnost proti vysokým teplotám a korozi. Při nanášení silnějších vrstev se této metody využívá i při renovaci strojních součástí, při opravách vadných nebo porézních výrobků nebo i pro tvorbu forem. Používá se metalizační pistole, která taví vstupní drát a nanáší jeho vrstvu na požadovaná místa (KRAUS, 2000).

3.8.5 Chemické pokovení (bezproudé)

Podstatou chemického pokovování je vylučování kovu ušlechtilějšího na méně ušlechtilém z důvodu rozdílu elektrického potenciálu kovů nebo pomocí redukce kovů rozpuštěných v pokovovací lázni. V současnosti patří chemické niklování mezi nejpoužívanější způsoby chemického pokovení, začalo se ale používat až po zavedení redukční metody. Nikl je z lázně vylučován pomocí redukčního činidla, nejčastěji se jedná o fosfornan nikelnatý, sodný nebo draselný. Ten se oxiduje a přitom dochází k redukci niklu v roztoku na kovový a současně je zdrojem fosforu, jehož určitý podíl je na chemicky vyloučených niklových povlácích zastoupen (obvykle 5-10%). Tvrdost takového povlaku je poměrně vysoká a zahřáním jí lze ještě zvýšit. Vyloučený povlak má všude stejně mocnou vrstvu a je méně vodivý, než elektrolyticky vyloučený niklový povrch (KRAUS, 2000).

3.8.6 Elektrochemické pokovení

Jedná se o vylučování kovových vrstev na předměty, které jsou zapojeny do elektrického obvodu jako jedna z elektrod, ponořených do elektrolytu. Druhou elektrodu tvoří obvykle kov pro povrchovou úpravu, ten je tímto rozpouštěn. Niklování využívá obvykle kyselých lázní. Kyselou lázeň lze použít také například pro zinkování. Při pokovení mědí nebo zinkem bývá často používáno příslušných kyanidů v zásadité lázni, která zabraňuje případné tvorbě vysoce toxického kyanovodíku. Při pokovování se často využívá více vrstevné pokovení, např. měď-nikl-chrom (KRAUS, 2000). Elektrochemicky pokovené výrobky jsou na obr. 1.

3.9 Technologie elektrochemického niklování

Při elektrolytickém niklování se využívá jevu, kdy se při přísunu stejnosměrného elektrického proudu vylučuje rozpuštěný iont Ni^{2+} . Ten je přitahován k záporně nabitě elektrodě, na které pak ulpí po přijetí 2 elektronů. Opačného jevu je dosaženo na kladné elektrodě, která je z kovového niklu. Atomy niklu se na anodě nabíjí na Ni^{2+} a jsou uvolněny do roztoku. V elektrolytu je tak stále udržována určitá koncentrace Ni^{2+} iontů, podle rovnic:



Niklová anoda musí být ponořena ve vhodném roztoku. Například pokud je v roztoku málo iontů Cl^- , niklová anoda je pasivována a rozpouštění neprobíhá dle Faradayových zákonů (DVOŘÁK a kol., 1966).

Charakteristickým napětím pro vylučování niklu je rozmezí mezi 11 - 15V v běžně používaných koncentracích niklu v elektrolytech ($60 - 80\text{g.l}^{-1}$). Lázeň musí být neustále promíchávána, jinak se v lázni z důvodu přísunu elektrického proudu tvoří sekundární článek. V lázni tak vzniká akumulátor, který se při práci lázně nabíjí a svým napětím působí proti směru přiváděného proudu. Promícháváním lázně se nabitě částice nehromadí u elektrod a tím se dá tomuto jevu zabránit (KOPEC a kol., 1955).

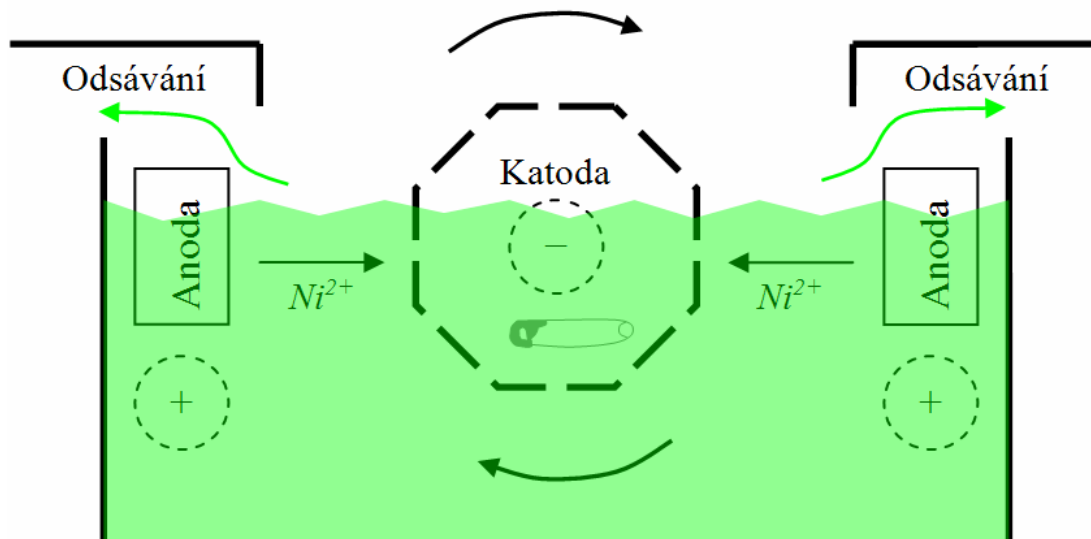
3.9.1 Vybavení pro niklování

Základem je vana pro niklování, obvykle ocelová vyložená tvrdou gumou nebo nověji z odolného plastu. Ve vaně jsou umístěné koše na anody. Anody jsou někdy umístěny ve speciálních sáčcích, které odfiltrují pevné nečistoty uvolňující se z rozpouštěných anod. Galvanická vana je vybavena vyhřívacím systémem, který tvoří obvykle elektrická ponorná tělesa. Někdy jsou galvanické vany vybaveny i chlazením. V galvanovně je zdroj elektrického proudu, u kterého lze regulovat napětí a proud. Ostatní vybavení se liší podle způsobu ponoru zboží (katody). Rozlišujeme niklování hromadné a niklování na závěsu (KOPEC a kol. 1955).

Niklování v závěsu: Niklování v závěsu znamená, že na pomocném katodovém rámu jsou na háčky nebo jinak vhodně zavěšeny pokovované díly. Tento rám musí být zcela izolován (např. speciálním nátěrem), neizolované jsou pouze kontakty se zbožím. Voda v lázni při ponoření zboží víří pomocí kompresorem vháněného vzduchu (KOPEC a kol. 1955).

Niklování hromadné: Niklování hromadné v ponorném bubnu se používá pro drobné předměty. Buben je válec nebo víceboký hranol z plastické hmoty, ve kterém je umístěn rozvod elektrické energie různým způsobem, ale vždy tak, aby bylo

pokovované zboží dostatečně v kontaktu. Buben se musí při ponoření do lázně otáčet přiměřenou rychlostí, aby se zboží neustále pohybovalo, lázeň je zároveň promíchávána otáčením bubnu. Obvodová stěna válce je perforována pro přístup pokovovací lázně ke zboží. Podobně funguje komíhací zařízení pro hromadné niklování. Perforovaná nádoba na zboží se v lázni neotáčí, ale komíhá a zboží tím uvádí do pohybu. Metoda je vhodná pro zboží, které se v bubnu tzv. lepí na stěny. Niklování je též možno provádět ve zvonech a slouží k pokovení drobných a velmi drobných předmětů. Nádoba zvonovitého tvaru je vyrobena buď z plastické hmoty nebo oceli s gumovým či jiným vyložení. Zvon je umístěn hrdlem šikmo vzhůru na pevném podstavci s motorem, motor zvonem otáčí. Na dně zvonu jsou kontakty, někdy jenom spojené s kostrou zařízení. Do zvonu se umístí zboží, zasune anodová tyč a nalije pokovovací lázeň. Zvon se zboží se otáčí, čímž se lázeň míchá a zboží pohybuje. Po skončení pokovení a vyjmutí anody je zvon sklopen, lázeň odečte do pomocné vany a na sítu zůstanou pokovené předměty (KOPEC a kol. 1955). Hromadné niklování v bubnu je znázorněno na obr. 3.



Obr. 3: Niklování hromadné v bubnu.

Ostatní vybavení galvanovny: Galvanovna pro niklování musí mít vyspádovanou podlahu opatřenou ochranným povrchem. Nesmí se stát, že případné úniky chemikálií odtěčou z prostoru galvanovny jinam. V nejnižším bodě bývá proto kanálek pro odtékající vodu. Tímto vyspádováním a případně kanálkem musí být v případě víceúčelové galvanovny vybaveny alkalické kyanidové lázně zvláště od kyselých, kanalizace nesmí být propojena před zneutralizováním. Všechna elektrická zařízení mají být umístěna nad zemí, aby byla v suchu. V galvanovně má být pořádek a dostatek světla, je vhodné denní světlo z prostorných oken. Vany mají být označeny tak, aby kvalifikovaný pracovník měl vždy rychle přehled. Je vhodné vany označit tabulkou, kde je uveden i název použité chemikálie. Při galvanickém pokovování se pracuje s toxickými látkami, které mohou mít nepříznivý vliv na pracovníky při dlouhodobé

expozici, zejména vdechováním. Proto je nutné zajistit vhodnou vzduchotechnikou odsávání škodlivých výparů a přísun čistého vzduchu (KOPEC a kol. 1955).

3.9.2 Složení niklovacích lázní a provoz

Složení niklovacích lázní bývá různé podle požadovaného výsledku. Zjednodušeně se dá říci, že výsledný povrch může být matný nebo lesklý a může mít různou mechanickou a korozní odolnost podle tloušťky a struktury povrchu. Lze také nanášet niklové povrchy po vrstvách a tím zvýšit kvalitu povrchu při velmi tenké celkové vrstvě. Poměry látek a složení se liší také podle podkladového materiálu, jímž bývá často ocel, mosaz a měď nebo měděný povrch a poměděné zinkové slitiny. Stejně tak určení povrchu vede k rozdílným vhodným hodnotám pH lázně, teploty lázně a proudové hustoty v lázni. Nejčastěji se používá kyselá pokovovací lázeň, mezi jejíž základní složky patří směs solí niklu a kyselina, která je schopna udržovat co nejstálější pH lázně. Základními solemi niklu jsou síran nikelnatý NiSO_4 a chlorid nikelnatý NiCl_2 , tyto soli se používají obvykle ve směsi různého poměru. Chlorid nikelnatý v krystalické podobě váže vodu a vytváří hexahydrát $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. V této podobě bývá dodáván. Síran nikelnatý NiSO_4 je hlavním nosičem niklu většiny niklovacích lázní, dodáván bývá jako krystalický heptahydrát nebo hexahydrát $\text{NiSO}_4 \cdot 6-7 \text{H}_2\text{O}$. Některé lázně obsahují též jiné sírany, než základní síran nikelnatý NiSO_4 (KOPEC a kol. 1955).

Regulátory pH niklovací lázně: V lázních obsahujících pouze sírany a chloridy by měla každá změna v katodické a anodické proudové účinnosti vliv na koncentraci oxoniových kationů. Kyselost lázně by se tak nedala udržet ve vhodném rozmezí. Proto je používáno pH regulátorů, nejpoužívanějším regulátorem je kyselina boritá H_3BO_3 (vzorec též $\text{B}(\text{OH})_3$). Jako pH regulátory mohou ojedinele sloužit i jiné slabé kyseliny, např. organické kyseliny octová, mravenčí nebo citronová. Kyselina boritá má kromě dobré regulace pH v lázni dobrý vliv na kvalitu výsledného povrchu, který je bělejší a hladší. Kyselina boritá je špatně rozpustná, přidává se jí jen asi 7 – 10% celkového množství niklovací soli (KOPEC a kol. 1955).

Látky pro zmenšení pórovitosti povrchu: Pórovitost povrchu vzniká ulpíváním vodíkových bublinek na katodě (pokovovaném předmětu), v místě bublinky se pak povrch nepokovuje. Bublinka může vzniknout na podkladu nebo i na již vytvořené vrstvě niklu, čímž způsobí bodové oslabení vrstvy. Ulpívání bublinek je častější při špatné předchozí přípravě pokovovaného povrchu, nečistotami a vysokým povrchovým napětím lázně. Pro zabránění pórovitosti matně niklujících lázní je používán peroxid vodíku H_2O_2 . Ten je redukován na katodě daleko rychleji, než vodíkové a niklové ionty, snižuje tak polarizaci katody. U leskle niklovacích lázní se proto používají smáčedla na bázi sulfonovaných organických látek (vyšší alkoholy, deriváty aromatických uhlovodíků). Koncentrace smáčedel se pohybuje v od 0,1g/l do 5g/l (KOPEC a kol. 1955).

Leskutvorné přísady pro lesklé lázně: Pro lesklé povrchy je využíváno speciálních přísad a upravených podmínek. V praxi je velmi náročné produkovat

vysoce lesklé vrstvy niklu, které ale zároveň mají dobré fyzikální vlastnosti, nepraskají a neloupou se. Vysoce lesklých povrchů se dá dosáhnout při velmi tenkých vrstvách, takové vrstvy jsou často pouze dekorativní (KOPEC a kol. 1955).

Nečistoty: Niklovací lázně jsou v provozu znečišťovány organickými a anorganickými nečistotami. Hlavní anorganickou nečistotou jsou soli železa. Železné částice jsou nejprve rozpuštěny na soli železnaté, ty se pak oxidují probublávajícím vzduchem, peroxidem vodíku a vzdušným kyslíkem na soli železité. Při pH elektrolytu pro niklování (slabě kyselém) jsou železité ionty vysráženy jako hydroxid železitý. V lesklých lázních je méně peroxidu vodíku a tak je často železo vyloučeno na katodu spolu s niklem, což snižuje kvalitu výrobku. Hydroxid železitý je zase zviřován a způsobuje hrubost povlaku. V tom případě je možné v období, kdy je lázeň mimo provoz (např. mezi směnami), tuto vyčistit pomocí plechové anody při zvýšené teplotě a proudové hustotě $0,5\text{A}/\text{dm}^2$, v případě objemnější vany více. Při čištění je elektrolyt promícháván vzduchem. Soli mědi jsou velice nepříjemným znečištěním lázně, zvláště má-li být výsledný povrch lesklý. V místech s nižší proudovou hustotou totiž vylučující se měď zbarví niklový povrch tmavě. Velice nepříjemné jsou soli zinečnaté, které způsobují ve vyšších koncentracích černé pruhy na povrchu zboží. V malých přísadách se ale používají jako leskutvorné. Tyto nečistoty se dostanou do roztoku většinou z pokovovaných výrobků ocelových, měděných a mosazných a zinkových. Někdy se stane, že některý díl spadne neopatrností do pokovovací vany. Časté ale je, že zvláště u složitějších tvarů obsahujících různé dutiny a v konvexách dílů se nikl nevylučuje téměř vůbec, přitom se zde základní materiál snáze rozpouští. Nebezpečné jsou v lázni přítomné dusičnany. Ty se do lázně dostanou přenesením z moření kovů v kyselině dusičné a při následném nedostatečném oplachu. Organické nečistoty jsou velice nepříjemné. Většinou se jedná o mastnoty nebo o emulgované oleje. Nerozpustné nečistoty se mohou dostat k povrchu katody vířením lázně a jsou pak zaniklovány (KOPEC a kol. 1955).

Údržba lázně: Údržbou lázně se rozumí zabránění vstupu nečistot do lázně a odstranění těchto nečistot, pokud byly již do lázně vneseny, odstraňování nečistot vzniklých degradací leskutvorných a dalších přísad a udržování vhodného pH. Lázeň se proto filtruje, používá se filtr obsahující aktivní uhlí. pH se upravuje buď hydroxidem nikelnatým nebo u matných lázní i hydroxidem sodným nebo kyselinou sírovou či chlorovodíkovou na požadovanou úroveň. Leskle niklující lázně pracují obvykle v pH 3 – 4,5, speciální matně niklující většinou v kyselějším pH 1,5 – 3, nízkokonzentrované lázně mohou mít pH vyšší, až 5,6 (KOPEC a kol. 1955).

Provoz niklovací lázně: Čím kyselější lázeň, tím je větší koncentrace iontů. Proto velmi kyselá lázeň umožňuje pracovat při vysokých proudových hustotách a vznikají tak velmi hladké povlaky, vylučují se i rozpuštěné znečišťující kovy, mají ale větší spotřebu proudu vzhledem ke katodickému výtěžku. Matně nízko koncentrované lázně oproti tomu mají menší nároky na energii, zároveň jsou schopny pracovat i při pokojové teplotě. Leskle niklovací lázně mají pH mezi 3 a 4,5 proto, že při nižším pH se vylučuje již značné množství vodíku na katodě. Tyto lázně mohou správně pracovat jen při zvýšené teplotě okolo 50°C . Lázně musí být promíchávány. Bývají míchány

vzduchem, nebo v případě hromadného pokovení v bubnech je lázeň míchána otáčením perforovaného válce se zbožím. Tloušťku pokovení pak určuje doba ponoření zboží v lázni, teplota a koncentrace lázně a místní proudová hustota na katodě (KOPEC a kol. 1955).

Katodický výtěžek lázně: Katodický výtěžek lázně je ovlivňován mnoha činiteli, u leskle niklovacích lázní a u nízko koncentrovaných lázní se pohybuje obvykle mezi 90 – 95%. Lepší katodický výtěžek má kyselá dobře promíchaná lázeň s vyšším obsahem chloridových iontů a nízkou proudovou hustotou (KOPEC a kol. 1955). U mírně kyselých lázní s vysokým podílem chloru je katodický výtěžek 95 – 98% (KRAUS, 2000).

3.9.3 Chemické látky tvořící základ niklovací lázně a jejich klasifikace

Síran nikelnatý: Síran nikelnatý NiSO_4 má jako bezvodý žlutou barvu, na vzduchu však přijímá vodu a tvoří modrozelené krystaly. Barva závisí na hydrataci, avšak nejčastější je heptahydrát $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a hexahydrát $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Snadno se rozpouští ve vodě.

Vyrábí se např. rozpouštěním niklu v kyselině (COTTON a WILKONSON, 1973).

Sloučenina je jedovatá při požití a dlouhodobém vdechování a spolu s dalšími sloučeninami niklu je řazena mezi karcinogenní látky (CHLAP, 2011).

Chlorid nikelnatý: Chlorid nikelnatý NiCl_2 jako bezvodý má žlutohnědou barvu, většinou je do určité míry hydratován, z vodného roztoku krystalizuje běžně jako sytě zelený hexahydrát $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Je dobře rozpustný ve vodě. Vzniká rozpouštěním niklu ve vodném roztoku kyseliny chlorovodíkové. Vyrábí se obvykle přímou syntézou chloru a niklu (COTTON a WILKONSON, 1973).

Jedná se o látku jedovatou při požití a dlouhodobém vdechování a spolu s dalšími sloučeninami niklu je řazena mezi karcinogenní látky (CHLAP, 2011).

Kyselina sírová: Kyselina sírová H_2SO_4 je silná dvojsytná kyselina. Kyselina sírová reaguje s většinou kovů, např. s Ni tvoří sůl NiSO_4 . Má dehydratační účinky, váže vodu a zuhelnňuje organické látky. Vyrábí se ze síry nebo ze sulfidů. Pražením sulfidů nebo hořením síry vzniká oxid siřičitý, ten je dále oxidován za přítomnosti oxidu vanadičnatého V_2O_5 na oxid sírový. Pro získání kyseliny stačí rozpouštět oxid sírový ve vodě. Pro výrobu kyseliny o přesných koncentracích lze rozpouštět oxid sírový ve velmi koncentrované kyselině sírové, tím vzniká kyselina disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Molekula kyseliny disírové reaguje s vodou za vzniku dvou molekul kyseliny sírové (COTTON a WILKONSON, 1973).

Je dostupná i ve velmi vysokých koncentracích, v těch je velmi žíravá a způsobuje poleptání. V pokovovací lázni je doplňována pouze pro úpravu pH, ale časem se v ní může rozpouštět niklová anoda (KOPEC a kol., 1955). Kyselina sírová je silně žíravá (CHLAP, 2011).

Kyselina chlorovodíková (též kyselina solná): Kyselina chlorovodíková je roztokem plynu chlorovodíku HCl, který je dobře rozpustný ve vodě. Jedná se o poměrně silnou jednosytnou kyselinu. Tato kyselina nemá oxidační účinky ani v koncentrovaném stavu a rozpouští neušlechtilé kovy (včetně Ni). Vyrábí se většinou přímou syntézou chloru a vodíku, dříve se vyráběla ze soli kamenné NaCl působením kyseliny sírové H₂SO₄ (COTTON a WILKONSON, 1973).

V pokovovací lázni je kyselina chlorovodíková doplňována pouze pro úpravu pH, ale časem se v ní může rozpouštět niklová anoda (KOPEC a kol., 1955). Kyselina chlorovodíková je silnou žíravinou (CHLAP, 2011).

Kyselina boritá: Kyselina boritá B(OH)₃ nebo její soli vznikají hydrolysou halogenidů, hydridů a jiných sloučenin boru. Kyselina tvoří bílé krystaly tvaru jehliček. Jednotky B(OH)₃ jsou v krystalech propojeny vodíkovými vazbami. Kyselina boritá je ve vodě mírně rozpustná, k lepšímu rozpuštění je třeba dodávat teplo. Jedná se o velmi slabou výlučně jednosytnou tzv. Lewisovu kyselinu, která není donorem protonů vodíku, ale akceptorem OH⁻ -iontů. Při malých koncentracích do 0,025mol/l má v roztoku pouze jednojaderné částice B(OH)₃ a B(OH)₄⁻, při vyšší koncentraci stoupá kyselost a kyselina tvoří polymerní částice B₃O₃(OH)₄⁻ za vzniku vody a vodíkových protonů. Existují různé tvary těchto polymerů. Boritany mají poměrně složité struktury, které vedou k tvorbě kovové soli. Rekcí kyseliny borité mohou za určitých podmínek vznikat různé komplexy. Z hlediska galvanického pokovování je důležité, že kyselina boritá je schopna při správných koncentracích udržet pH lázně ve vhodném rozmezí i při náhlých změnách způsobených vlivem elektrického proudu. Při nárůstu množství vodíkových protonů v roztoku působí jako tlumící látka a z molekuly B(OH)₄⁻ se uvolní OH⁻ (COTTON a WILKONSON, 1973). Kyselina boritá působí negativně na vývoj plodu a rozmnožovací schopnosti (CHLAP, 2011). Podrobné informace ke klasifikaci těchto základních látek jsou uvedeny v příloze 1.

3.9.4 Příprava a oplachy zboží

Před niklováním je nutno upravit povrch niklovaného zboží. Plochy pro niklování mohou být u ocelového, měděného nebo mosazného zboží pouze upraveny, u zinkových slitin nebo pro zvýšení korozní odolnosti ocelového výrobku předchází často pomědění. Pro vysokou korozní odolnost lze niklované výrobky opatřit ještě slabou vrstvou chrómu. Mezi všemi kroky je nutné zboží vyčistit, před vlastním pokovováním je nutné předupravit povrch a po pokovení je někdy vhodná pasivace povrchu. Příprava zboží pro niklování spočívá v jeho odmaštění a odstranění zoxidovaných míst na povrchu. Pro odmaštění se používají různé tenzidy snižující povrchové napětí vody nebo zásadité louhy. Velice účinný je trichlorethylen nebo perchlorethylen (toxické, upouští se od nich, ale šetří vodu). Při chemické úpravě

povrchu je běžný opal v kyselině. Povrch lze aktivovat i elektrochemicky, kdy je zboží anodou a kov z povrchu se rozpouští v roztoku. Mezi všemi kroky je důležitý pečlivý oplach zboží, aby se do lázní nepřinášely cizí látky. V galvanovnách se používají často i zásadité kyanidové lázně (např. pro mědění), špatně opláchnuté zboží může vnést kyseliny do kyanidové lázně nebo kyanidy do kyselé lázně, což může vést až ke vzniku prudce jedovatého kyanovodíku. Po niklování je zboží vyjmuté z lázně oplachováno a někdy následně pasivováno. Oplachování zboží má různý počet stupňů. Pro úsporu lázně následuje někdy po vyjmutí jednostupňový či více stupňový neprůtočný ekonomický oplach, kdy se vodou obohacenou o smyv ze zboží, rámu a bubnů doplňuje odpařující se lázeň pokovovací. Následují průtočné oplachy, které mohou mít více stupňů, pro úsporu vody se někdy volí více stupňový kaskádovitý oplach, kdy směr proudění vody mezi nádobami je opačný, než postup oplachovaného zboží. Voda z tohoto oplachu odchází již pryč, například do neutralizační stanice. Po vyjmutí z oplachů je zboží sušeno různým způsobem, např. horkým vzduchem nebo odstředivě (KOPEC a kol. 1955).

3.10 Čištění odpadní vody z niklování

Odpadní vody z galvanovny obsahují různé látky podle použitých způsobů pokovování a také podle způsobu předúpravy povrchu pokovovaného zboží. Odpadní vody lze rozdělit na koncentrované odpadní vody, polokcentrované odpadní vody a oplachové odpadní vody. Koncentrované odpadní vody vznikají při výměně pokovovacích lázní. Polokcentrované odpadní vody jsou zejména vyčerpané přípravné lázně. Oplachové odpadní vody jsou ty, které vznikají při oplachování pokovovaného zboží mezi jednotlivými kroky. Oplachových vod je zpravidla největší množství. V galvanovnách vznikají vody s kyselou reakcí, zásaditou reakcí a s různým obsahem látek, pokud je galvanovna zaměřena na více druhů povlaků i pokovovaných materiálů, mají tyto vody i obsah více druhů kovů. Pro čištění těchto vod je vhodné je před čištěním nějak dělit. Pro automatické čistící linky je to dokonce nutností. Lze vhodně mísit například zásadité vody s kyselými vhodně tak, aby došlo k vzájemné neutralizaci, naopak nelze bez současné úpravy mísit zásadité vody z kyanidových lázní s vodami kyselými, hrozila by totiž tvorba kyanovodíku. Reakci vody je nutné i přizpůsobit materiál použitý k zařízení v čištění odpadních vod, kyselé odpadní vody totiž korodují např. kovové potrubí nebo beton. Nejkyselejší jsou vody z moření (příprava povrchu). Z niklování pocházejí též vody kyselé, v případě oplachů většinou jen mírně (KEPÁK, 2005).

3.11 Kalové hospodářství

Kaly z galvanického pokovování obsahují sraženiny hydroxidů a uhličitánů těžkých kovů, ty jsou přitom nebezpečné pro životní prostředí. Sedimentovaný kal obsahuje 98 - 99% vody a lze ho čerpat. Kal zahuštěný na 60 – 70% je rypný, lze jej převážet automobily. Ten vzniká buď při filtraci na kalolise, nebo při sedimentaci na kalových polích a následném vysoušení (KEPÁK, 2005).

3.11.1 Možnosti odstranění kalu

Odstranění kalu musí probíhat tak, aby nedošlo k nadměrné kontaminaci životního prostředí (KEPÁK, 2005). Základní postupy jsou:

Ukládání na skládky nebezpečného odpadu musí probíhat tak, aby byla zajištěná dostatečná přirozená nebo umělá spodní izolace od okolí, nesmí docházet k prášení ani jinému šíření nečistot ze skládky.

Ukládání do nepropustných geologických formací, kterými mohou být např. vytěžené doly uhelné nebo rudné, může probíhat pouze při vhodných hydrogeologických podmínkách.

Solidifikace je proces, kdy se do kalu přidává činidlo, např. vodní sklo, popílek, struska, oxid vápenatý nebo jiné a vzniká pevná struktura.

Fixace do výrobků cihlářských, betonových směsí, škváry a strusky je vhodné zejména pro možnost dalšího využití, je třeba zajistit nízkou intenzitu vyluhování a větrávání těchto produktů.

Spalování se provádí i v cementárnách.

Hydrometalurgická úprava se provádí pro fixaci těžkých kovů z kalů. Tyto kovy lze dále využívat (KEPÁK, 2005).

3.11.2 Základní reakce při čištění

Základními reakcemi jsou vždy neutralizace vod a následné srážecí procesy, někdy se používají i další reakce.

Neutralizace a srážení: Při neutralizaci vody je upravováno pH roztoku. Výsledkem nemusí být vždy neutrální pH, někdy je vhodnější např. pH vyšší (např. 8-10), při kterém se špatně rozpouští některé kovy, včetně niklu. Pro zvýšení pH se používá hydroxid vápenatý nebo sodný, případně uhličitán sodný, případně nerozpustná činidla (např. hydroxid hořečnatý, uhličitán vápenatý a jiné). Pro snížení pH se používají silné kyseliny (chlorovodíková, sírová) nebo též oxid uhličitý. Neutralizace probíhá buď průtočně použitím málo rozpustných činidel, nebo přidáváním rozpustných činidel v prášku nebo v roztoku do zásobní nádoby spolu s neutralizovanou vodou. Při vyšším pH vzniká ve vodě z niklování sraženina hydroxidu nikelnatého (KEPÁK, 2005). Nejčastěji se z ekonomických důvodů používá vápenné mléko. Při jeho použití se vysráží nejen hydroxidy, ale i uhličitany kovů tím, že se převedou rozpustné hydrogenuhličitany na uhličitany (JELÍNEK, 2009).

Rozklad kovových komplexů: Pokud se používají komplexotvorné přísady, tyto tvoří s kovy komplexy, které špatně reagují na změnu pH. Jednou z možností, jak kovy z komplexů částečně vyvázat je výrazné okyselení znečištěné vody. Toto řešení lze

nahradit pomocí chelatačního katektu. Ten při styku s kovem působí jako silná kyselina. Pevnost vazby kovu s tímto katektem je velice silná a umožňuje takto zachytit kovy v pH mezi 2 až 10. Takový ligand, má-li náboj, lze zachytit na ionexu, nemá-li náboj, je nutná elektrodialýza (KEPÁK, 2005).

Oxidace a redukce: Redukovadly jsou kovové železo, síran železnatý, oxid siřičitý a jiné. Oxidovadla jsou plynný chlor, chlorové vápno, chlornan sodný nebo vzdušný kyslík. Produktem čištění průmyslových vod je voda s obsahem pevných látek. Ty jsou odělovány od vody různými procesy, např. sedimentací a následným lisováním na kalolise (KEPÁK, 2005).

3.12 Toxicita niklu

3.12.1 Toxicita niklu v ekosystémech

V přírodním prostředí se vyskytuje nikl s vlivem na biotu zejména v oxidačním stavu Ni^{2+} , například ve vodě o neutrálním pH 5-9.

Potřeba niklu byla prokázána u některých živočichů a také rostlin. Jeho potřeba pro některé organismy včetně člověka je ale dosud nejasná. Nikl je zřejmě zodpovědný za funkci některých enzymů, proto jeho nevyvážený příjem organismy může vyvolat potíže. Nadměrné množství niklu je toxické zejména pro vodní organismy (World Health Organization, 1991).

Rostliny: Rostliny přijímají nikl z půdy spolu s ostatními kovy. Je pro ně zřejmě esenciální látkou, která je přijímána přes membránu pomocí proteinů, tedy selektivně. Potřeba niklu pro rostliny je však poměrně malá, asi 0,005 $\mu\text{g/g}$ suché hmoty. Naproti tomu toxická je pro většinu rostlin hodnota mezi 10 – 50 $\mu\text{g/g}$ suché hmoty. Nikl je také součástí řady enzymů, většinou bakteriálních, takové bakterie mohou symbiotovat na kořenovém systému rostlin. Některé rostliny si však vytvořily toleranci vůči niklu, například rostliny rostoucí na serpentinitech, tedy horninách s vysokým obsahem kovů a nízkým obsahem vápníku. Takové rostliny se nazývají hyperakumulátory. Jsou využívány jako sanační rostliny. Jsou schopné akumulovat velké množství kovů, u niklu 1000 – 4000 $\mu\text{g/g}$ do rostlinných listů. Konkrétně se těmto rostlinám říká niklové rostliny a první objevy sahají do roku 1948 (SOUDEK a kol., 2008).

Nikl je rostlinou přijímán z půdy. Uvolnění iontů je způsobeno sekrecí chelátorů, a okyselením rhyzoféry. Rostlina pak přijímá jednak komplexy nikl-chelát a také hydratované ionty. Ionty přepustí do rostliny plasmatická membrána pomocí zvláštních příjmových systémů. Ionty kovu jsou následně také chelatovány uvnitř buňky rostliny. Rostliny mají schopnost detoxikace a to tím, že kov transportují do vakuoly. Kov je do dalších částí rostliny přesunován z kořenů xylémem. Postupně jsou dále předávány komunikačními systémy plasmatických membrán z buňky do buňky. Pokud je kov v listu, je přednostně ukládán v trichomech (buněčných chlupcích). Rostliny se přizpůsobily nadměrnému příjmu kovů tím, že jsou deaktivovány tvorbou komplexů

s volnými organickými kyselinami v buňce. Ukládány jsou buď ve vakuolách, nebo v apoplastech, kde jsou nejméně nebezpečné (SOUDEK a kol., 2008).

Synergicky působí nikl na rostliny spolu s mědí, přítomnost obou kovů tedy zvyšuje toxicitu prostředí pro rostliny. Opačný efekt má přítomnost vápníku, zřejmě také proto, že zvyšuje pH půdy (World Health Organization, 1991).

Mikroorganismy: Nikl je považován za nezbytný pro některé metabolické procesy u bakterií a řas. Tolerance plísní a mikroorganismů na nikl je různá, povětšinou však mnohem větší, než u vyšších organismů. Například kvasinky při zvýšené koncentraci niklu zpomalují růst a při vysoké teprve vymírají (desítky mg/l). Pro velkou část mikroorganismů se zároveň zvyšuje toxicita niklu při snižování pH prostředí a zvyšování teploty. Zároveň toxicitu snižuje slanost mořské vody a přítomnost drobných jílových částic (BABICH a STOTZKY, 1983).

Řasy a vodní rostliny: Nikl v koncentracích 0,05 – 0,1 mg/l inhibuje růst většiny vodních řas. Vědci byly zkoumány řasy *Chlorella* sp. V některých případech zabrání záhubě těchto řas niklem zvýšený obsah zinku. Naopak synergicky s mědí se toxicita niklu zvyšuje. U některých řas a vodních rostlin byla pozorována snížená produkce zelených barviv při zvýšených koncentracích niklu (World Health Organization, 1991).

Vodní bezobratlí: Studie ukázaly, že pro vodní bezobratlé je nikl toxický většinou v menší míře, než u vodních řas a rostlin. Toxicita niklu ve vodě pro živočichy se v některých případech snižuje se zvyšující se tvrdostí vody. Nejcitlivější jsou zřejmě některé druhy měkkýšů a daphnií. Vodní bezobratlí jsou schopni přežít ve srovnání s vodními rostlinami přibližně desetinásobné koncentrace niklu, ovšem již při malých nárůstech koncentrace niklu mohou snížit některé organismy schopnost rozmnožování a dosahují menšího vzrůstu (World Health Organization, 1991).

Ryby: Toxicita niklu pro ryby se značně liší podle jednotlivých druhů. Platí zde pravidlo, že s rostoucí tvrdostí vody klesá toxicita niklu. Např. u pstruhů duhových po vykulení je LC50 při tvrdosti vody 100 mg/l CaCO₃ pouze 0,05 mg/l, při tvrdosti 125 mg/l 0,06 mg/l a při tvrdosti 174 0,09 mg/l. Vykulení plůdek byl vystavován těmto koncentracím 4 dny (BIRGE a BLACK, 1980).

Nejvíce citlivé druhy ryb na obsah niklu jsou ty, které žijí v měkkých vodách, naopak ty druhy žijící v tvrdších vodách jsou tolerantnější. Neprokázal se významný vliv ostatních faktorů (např. teploty vody) na toxicitu niklu pro ryby. LC 50 se pro dospělé jedince pohybuje mezi 4 – 20 mg/l v měkkých vodách a 30 – 40 mg/l pro ryby žijící v tvrdých vodách (World Health Organization, 1991).

Suchozemští živočichové: Nelze zjistit mnoho informací o účincích niklu na suchozemské živočichy v přírodě, většina výzkumů se zabývala laboratorními zvířaty. Některé z průzkumů byly provedeny na žížalách *Eisenia foetida*, ty však vykazovaly vysokou odolnost na nikl a to řádově v rozmezí 1,2 – 12 g/kg sušiny. Dá se předpokládat, že značnou část tvořil nikl v nestravitelné formě v útrobach. Laboratorně

byly testovány zvířata poměrně četně, zejména však savci. U nich byly zkoumány vlivy vysokých koncentrací niklu i jeho nedostatku. Při nedostatku niklu vykazovali někteří savci, většinou hospodářská zvířata, zhoršené funkce trávení způsobené narušením funkce enzymů a enzymů bakterií. Naopak při vysokém příjmu niklu se u mnoha organismů projevila jeho toxicita. Většina výzkumů pochází z laboratoří. Tetrakarbonyl niklu způsobuje vážné akutní potíže při vdechování. Následky vdechování par tetrakarbonylu niklu jsou rychlé, do 1 hodiny se dostávají otoky plic u savců. Pokud organismus přežije, dostávají se potíže i u jiných orgánů, než plic, například poruchy činnosti jater se mohou projevit již od 2 – 24 hodin po nadýchání par. Kovový nikl a jeho ostatní sloučeniny jsou škodlivé pro savce také zejména při vdechování. Vdechován může být například v podobě drobných částic niklu nebo jeho sloučenin (prach, popílek obsahující nikl, chlorid nikelnatý, sulfid nikelnatý a jiné). Toxicita záleží na druhu jedince, době expozice a koncentraci těchto látek, zároveň na vdechované sloučenině a ostatních látkách v prostředí a také na velikosti prachových zrn. Jemná prachová zrna mohou způsobit několikanásobně větší účinek, než velká prachová zrna o stejné celkové koncentraci. Tyto látky způsobují akutně zánět dutin a horních dýchacích cest, vřidky a podráždění plic. Následně způsobí oslabení obranyschopnosti plic a tak jsou plíce a dýchací cesty snáze napadeny viry, protože se vlivem toxicity niklu snižují schopnosti alveolárních makrofágů vyhledávat a fagocytovat nepřátelské mikroorganismy. Zejména zde hraje roli složení vdechované sloučeniny, nejvíce toxicky se projevuje sulfid nikelnatý. Nikl může mít negativní vliv na kůži, oči, trávení a enzymatické procesy i rozmnožování obratlovců. Většina pokusů byla prováděna na hlodavcích, králících, psech a hospodářských zvířatech (World Health Organization, 1991).

Karcinogenita niklu byla studována také na laboratorních savcích. Ti byli vystavováni inhalaci jemného niklového prášku. U několika jedinců se projevili nezhoubné i zhoubné nádory v plících. Podobné útvary byly však pozorovány i u některých neexponovaných jedinců. Jinak se ale projevuje sulfid nikelnatý. Hlodavci po jeho pravidelné dlouhodobé inhalaci vykazují několikanásobně vyšší počet zhoubných nádorů plic ve srovnání s neexponovanými jedinci. Při požívání vysokých dávek niklu v pitné vodě byl také pozorován zvýšený výskyt karcinomu. Při přidávání do stravy se karcinogeně nikl neprojevil. Studie ukázaly, že na nikl jsou potkani poměrně citliví, ve srovnání s ostatními pokusnými zvířaty (World Health Organization, 1991).

3.12.2 Toxicita niklu pro člověka

Předpokládá se, že nikl je pro člověka v malém množství potřebný, ale není znám případ, kdy by jeho nedostatek vedl k vážným zdravotním komplikacím. Zvýšená míra niklu může působit na lidský organismus pouze negativně (World Health Organization, 1991).

Nejvážnější toxické účinky ze všech sloučenin niklu má těkavý tetrakarbonyl niklu. K vytěkání dochází nejčastěji při netěsnosti a poruše nádob nebo potrubí k vedení této kapaliny, která se mimo jiné používá k pokovení ocelí a jiných kovů nebo častěji k výrobě čistého niklu. Ke známému případu otravy došlo v roce 1961 v Číně.

Ve vysoké koncentraci 50 mg/m^3 se nacházelo asi 150 lidí po různou dobu. Ve většině případů se dostavili plicní otoky nebo chemická pneumonie do 30 minut až 4 hodin. Pacientům byli podávány vitamíny a vyživující látky, u vážnějších případů se projevil zápal plic a jiné následné komplikace. Všichni pacienti přežili a po vyléčení neměli žádné závažné trvalé následky na plících. Zotavení trvalo 7 – 40 dní, v některých případech až 6 měsíců (SHY, 1986).

Otravy způsobené jinými sloučeninami niklu jsou vzácné. Byla popsána intoxikace pacientů při dialýze krve niklem. Nikl se uvolnil z nerezové nádoby. Dostal se do těl 27 pacientům v poměrně vysokých koncentracích (3 mg/l v plasmě). Pacienti měli nevolnost, celkovou slabost, bolest hlavy a bušení srdce. Příznaky odešly samy do 13 hodin (WEBSTER a kol., 1980).

Požítí solí niklu způsobuje podobné příznaky. Při dlouhodobé expozici mohou trpět dělníci různých provozů, pracujících s niklem a jeho sloučeninami. Látky obsahující nikl, nebo práškový nikl mohou být dlouhodobě vdechovány a vést k rýmě, chronické rýmě a jiným poruchám horních dýchacích cest, kašli a astmatu a k celkovému zhoršení funkce plic. Riziko je patrné u svářečů nerezových ocelí, v galvanovnách, rafineriích zpracovávajících nikl a jeho sloučeniny, ocelárnách a podobně. Nejvíce niklu se do vzduchu na pracovištích uvolňuje při výrobě kovů z rud a jejich tepelné úpravě. Také tam, kde jsou opracovávány slitiny niklu nebo ocele obsahující nikl, může být dlouhodobě vdechován jemný prach obsahující nikl. Nikl a jeho sloučeniny jsou obsaženy i v dýmu při hoření tabáku, včetně tetrakarbonylu niklu. Zvláště rizikové jsou proto výše jmenovaná zaměstnání pro kuřáky. Při dlouhodobém vdechování látek obsahujících nikl se také zvyšuje riziko rakoviny plic a horních dýchacích cest, u samotného kovového niklu je zatím pouze podezření na karcinogenní účinky. Většinou nelze však prokázat přímou souvislost mezi niklem a zjištěnými případy rakoviny u zaměstnanců rizikových provozů, poněvadž se může jednat o kombinaci faktorů nebo i jen vliv jiných chemických látek. Není také známo, zda představují riziko rakoviny různé ocelové tělní náhrady nebo předměty používající se při léčbě úrazů. Chirurgická ocel obsahuje totiž stejně jako další nerezové oceli nikl (World Health Organization, 1991).

Při dlouhodobém kontaktu organismu s niklem může vzniknout celková přecitlivělost na nikl (World Health Organization, 1991).

Slitiny niklu a kovový nikl: Slitin niklu je široké spektrum jednotlivých druhů, z nichž má každý své specifické vlastnosti. Vzhledem k tomu, že nikl slouží ve slitinách často jako ochrana proti korozi, brání tak někdy určitou měrou uvolňování kovů z takových slitin. Z kovového niklu a jeho slitin se kov může uvolňovat vlivem lidského potu. Pokud se z výrobku uvolňuje méně než $0,5 \text{ } \mu\text{g/cm}^2$ za týden, je taková slitina bezpečná i pro citlivé jedince. V opačném případě se vyskytuje kontaktní kožní dermatitida, ale většina těchto případů nesouvisí s kontaktem s předměty v zaměstnání. Přecitlivělostí na nikl trpí až 20% žen a 3% mužů. Vdechovaný kovový nikl může způsobit astma a jiné dýchací potíže, pokud je mu organismus déle vystavován. Nejsou

k dispozici takové studie, které by dostatečně prokázaly nebo vyvrátily karcinogenitu niklu ve slitinách a kovového niklu v prachu (Nickel institute, 2012b).

Nikl v rozpuštěném stavu: Nikl v rozpuštěném stavu může zvyšovat riziko rakoviny při inhalaci. Inhalace může způsobit také plicní fibrózy a astma. Bylo prokázáno, že u pracovníků vystavených výparům obsahujícím nikl byla zvýšena citlivost na nikl a trpěli pak častěji kontaktní dermatitidou. Proto je třeba dodržovat bezpečnost práce především v metalurgickém průmyslu, tam kde je nikl katalyzátorem v chemických reakcích a galvanotechnice (Nickel institute, 2012b).

Oxidy niklu: U oxidů niklu je nesporné, že jejich inhalace má tumorigenní účinek. Velikost účinku je mimo jiné dána velikostí částic a podílem Ni^{III} , který dokáže vyvolat agresivní kyslíkové radikály. Ohroženi jsou především pracovníci v rafineriích zpracovávajících sulfidické rudy. Riziko přenosu pokožkou je malé, neboť tyto látky jsou špatně rozpustné ve vodě (Nickel institute, 2012b).

Sulfidy a sloučeniny niklu a síry: Sulfidy niklu a sloučeniny niklu a síry jsou prokázané karcinogeny. Jsou rozpustné v tělních tekutinách, mohou velmi poškodit buňky, dále poškodit leukocyty, které je fagocytují včetně jejich jader a změnit tak informaci pro dělení buněk. Riziková je inhalace sulfidů niklu spolu s jinými rozpustnými nikelnatými sloučeninami. Rizika kožních onemocnění nejsou známa (Nickel institute, 2012b).

Tetrakarbonyl niklu (též karbonyl niklu): Jedná se o extrémě toxickou látku při inhalaci. Způsobuje otoky a následné záněty plic. Karcinogenita není známa ani u pokusných zvířat, protože inhalaci větších dávek této látky způsobilo u pokusných zvířat většinou smrt v příliš krátkém čase. V současnosti je většina pracovišť dobře zabezpečena proti dlouhodobé expozici zaměstnanci. Riziko nadýchání je tedy spíše jen při havárii (Nickel institute, 2012b).

3.13 Některé limity dané právními předpisy ČR

V ovzduší není stanoven celkový emisní limit. Imisní limit niklu v ovzduší je dle nařízení vlády 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší 20 ng/m^3 . Galvanizovny podléhají podle zákona 86/2002, o ochraně ovzduší, v platném znění, do kategorií Registru emisí a zdrojů znečištění ovzduší (REZZO) podle množství a druhu vypouštěných látek. Vypouštěné množství látek je zatíženo příslušnými poplatky podle přílohy 1 tohoto zákona. Z hlediska galvanického niklování jsou to především anorganické sloučeniny obsahující síru, chlor a těžké kovy, při přípravě povrchu mohou vznikat i jiné zpoplatněné a regulované látky.

V povrchových vodách je stanoven limit $50 \mu\text{g/l}$ nařízením č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, v platném znění (dále jen nařízení 61/2003), příloha č. 3,

kategorie nebezpečné a zvláště nebezpečné látky. Příloha č. 3 nařízení č. 61/2003 Sb. obsahuje imisní standardy přípustné a cílové v povrchových vodách využívaných jako zdroj surové vody pro úpravu na vodu pitnou. Přípustné hodnoty jsou do 20 µg/l. Cílové hodnoty jsou uváděny tři: pro kategorii A1 0,02 mg/l, pro A2 0,03 mg/l a pro A3 0,03 mg/l. Imisní standardy vyjadřují přípustné znečištění povrchových vod při jednodušší úpravě na vodu, to je jednoduchá filtrace a desinfekce (A1), popřípadě pro složitější úpravu vody, spočívající např. v chlorování, následném srážení, vložkování a sedimentaci, filtraci a následně desinfekci (A2) nebo hodnotu při úpravě vody ještě intenzivnější (A3). Pro hodnocení splnění cílových hodnot je roční pravděpodobnost nepřekročení 90%. ČR se zavázala vzhledem k Evropské unii splnit cílové imisní standardy do 22. 12. 2012.

V pitné vodě je limitní koncentrace podle vyhlášky 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a rozsah a četnost kontrol pitné vody, v platném znění, stanovena na 20 µg/l.

Ve vodách odpadních stanovuje limity příloha č. 1 nařízení vlády č. 61/2003 Sb. je pro textilní průmysl, barevnou metalurgii a spalování odpadů 0,5 mg/l. Nejvyšší přípustná hodnota pro strojírenství a elektrotechnický průmysl jsou pro povrchové úpravy kovů nebo plastů 0,5 mg/l, pro elektrotechnickou výrobu 0,8 mg/l. Tyto přípustné hodnoty nejsou ročním průměrem. Podrobnosti o odběru vzorků a stanovování těchto hodnot uvádějí přílohy č. 4 a 5 tohoto nařízení.

Prahová množství niklu vypuštěného do povrchových vod, při jejichž překročení se požaduje minimální četnost sledování 12x za rok, je buď 5 g za den nebo 1,5 kg za rok.

Limity v podzemní vodě stanovuje Metodický pokyn Ministerstva životního prostředí (věstník MŽP 3/1996). Zde se uvádí 3 kategorie: limit A 20 µg/l, limit B je 100 µg/l a limit C je 200 µg/l.

Limity pro zeminy podle jsou Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996) pro nikl A = 60 mg/kg sušiny, B = 180 mg/kg sušiny, C (obytné oblasti) = 250 mg/kg sušiny, a C (průmyslové oblasti) = 500 mg/kg sušiny.

Překročení limitu kategorie A je posuzováno jako znečištění podzemních vod, pokud takové koncentrace nejsou dány přirozeným obsahem. Překročení limitu kategorie B může mít negativní vliv na zdraví člověka i ostatní složky životního prostředí. Takové znečištění již vyžaduje následná opatření. Překročení limitu kategorie C již vyžaduje dekontaminaci území.

Limity pro půdu uvádí vyhláška č. 13/1994 Sb., vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, v platném znění. Pro lehké půdy je limitní hodnota 15 mg/kg pro výluh HNO³ nebo 60 mg/kg při výluhu lučavkou. Pro ostatní půdy je limitní hodnota 25 mg/kg pro výluh HNO³ nebo 80 mg/kg při výluhu lučavkou.

Ohlašovací prahy pro provozovny podle IRZ: Nařízením Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 166/2006, kterým se zřizuje evropský registr pro úniky a přenosy nebezpečných látek (dále jen nařízení 166/2006), se zřizuje evropský registr pro úniky a přenosy emitovaných škodlivin.

V ČR registraci řeší zákon č. 25/2008 Sb., o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí, v platném znění. První část tohoto zákona se zabývá ustanovením o zřízení samotného registru (integrovaný registr znečišťování životního prostředí – IRZ), druhá část určuje podmínky pro jeho užívání a ohlašovací povinnosti. Zákon umožňuje doplnit některé záležitosti nařízením vlády. Nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí, v platném znění, pak doplňuje seznam látek o ty, které nejsou výslovně uvedeny v nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 166/2006. Tím je zachována registrace u látek, pro které byla nutná před přijetím kodifikací tohoto evropského nařízení.

Ohlašovací prahy pro provozovny jsou určeny v množství látky v kg/rok nebo odpadů v t/rok. Pro nikl jsou tyto prahové hodnoty pro ohlášení do IRZ stanoveny pro přenosy niklu 500 kg/rok, emise do ovzduší 50 kg/rok a do vody a půdy 20 kg/rok (CENIA a Ministerstvo životního prostředí, 2011).

Ohlášena musí být také všechna zařízení pro povrchové úpravy kovů a plastických hmot s použitím elektrolytických nebo chemických postupů s celkovým objemem lázní větším, než 30 m³ (CENIA a Ministerstvo životního prostředí, 2009).

3.14 Právní normy týkající se nakládání s nebezpečnými látkami

Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (REACH) a Nařízení Komise (ES) 440/2008, které stanovuje zkušební metody dle REACH, nahrazuje velice staré předpisy o nakládání s nebezpečnými chemickými látkami nejen ve výrobě. Vztahuje se na všechny chemické látky, které se v EU vyrábějí, nebo jsou dovezeny včetně meziproduktů, zajišťuje volný pohyb těchto látek v rámci EU. Cílem je zlepšit ochranu zdraví a životního prostředí při manipulaci, skladování a používání těchto látek. Nařízením REACH se zřizuje také Evropská agentura pro chemické látky (ECHA). Nařízení platí v členských státech přímo.

Zákon 356/2003 Sb. o chemických látkách a chemických přípravcích, sjednotil legislativu ČR s legislativou evropské unie. Upravil všechny náležitosti týkající se zacházení s chemickými látkami, způsoby jejich testování, klasifikaci nebezpečných fyzikálně chemických vlastností, vlivu na zdraví a na životní prostředí, povinné informace na obalech a způsoby balení chemických látek, povinné informace v bezpečnostních listech výrobků. Zákon uvedl postupy při zavádění nových chemických látek na trh EU, definoval výkon veřejné správy, uváděl případné sankce a

další náležitosti. V příloze 1 tohoto zákona jsou uvedeny minimální koncentrace látek, pro které je nutná klasifikace. Od 1. 1. 2012 platí nový **zákon č. 350/2011 Sb. o chemických látkách a směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon)**. Ten je již v souladu s novými směrnici EU. Obsah a formu bezpečnostních listů výrobků ale nadále upravuje jen REACH. Zároveň došlo ke zrušení vyhlášky 265/2010 Sb. o poskytování informací o některých nebezpečných chemických přípravcích, která uváděla náležitosti poskytování informací na webový portál systému CHLAP (chemické látky a přípravky), nová vyhláška dosud nevyšla.

Zákon 258/2000 o ochraně veřejného zdraví upravuje dále některé záležitosti nakládání s chemickými látkami z hlediska hygieny. Z hlediska nakládání s chemickými látkami upravuje zákon péči o pracovní a životní podmínky. Dále stanovuje základní náležitosti pro získání odborné způsobilosti k nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a prostředky.

V České republice platí pro koncentrace niklu a jeho sloučenin následující limity v ovzduší pracovišť: pro nikl: PEL – 0,5 mg.m⁻³, NPK – 1 mg.m⁻³; pro sloučeniny niklu s výjimkou tetrakarbonylu niklu: PEL – 0,05 mg.m⁻³, NPK – 0,25 mg.m⁻³. PEL znamená nejvyšší dlouhodobý přípustný expoziční limit. Smí být překročen během 8 hodin pouze 4krát po dobu nejvýše 15 minut a koncentrace v takovém případě nesmí přesáhnout NPK. NPK znamená nejvyšší přípustnou koncentraci, které mohou být zaměstnanci krátkodobě nepřetržitě exponováni, aby nebylo ohroženo jejich zdraví nebo výkonnost práce, dle nařízení vlády 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, v platném znění.

Vyhláška 428/2004 o získání odborné způsobilosti k nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky hodnocenými jako vysoce toxické uvádí náležitosti nutné k přezkoušení žadatele o získání odborné způsobilosti, tedy složení komise, formu zkoušky, formu přihlášky a znalosti žadatele.

Nebezpečné látky mají jednotná očíslování dle základních složek. Číslo CAS (Chemical Abstracts Service) je jednoznačným identifikátorem chemických látek (CAS, 2012). Číslo ES je identifikační číslo obchodovatelné látky ze seznamu Einecs, ze seznamu nových látek Elincs nebo seznamu látek nepovažovaných za polymery Npl (Celní správa ČR, 2012). Indexové číslo je dáno směrnicí Rady 67/548/EHS o sbližování právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek, v platném znění a seznam těchto čísel je aktualizován dalšími směrnici podle technického pokroku.

3.15 Doprava nebezpečných látek

Pro pozemní přepravu nebezpečných chemických látek platí předpisy ADR (Evropská dohoda o silniční přepravě nebezpečných věcí), ke kterým se smluvně zavázaly mnohé státy. Od roku 2008 platí v EU jednotná směrnice 2008/68/ES o pozemní přepravě nebezpečných věcí (novela 2010/187/ES a novela příloh 2010/61/ES).

Vozidla převážející nebezpečné látky musí být náležitě označena příslušnými čísly a symboly nebezpečí. Při přepravě nebezpečných věcí musí být posádka vozidla náležitě proškolená a vybavena. Podle typu nákladu musí být speciálně vybaveno vozidlo, náklad musí být náležitě obalen podle konkrétních vlastností.

Nebezpečné chemické látky jsou značeny pro ADR technickým názvem, identifikačním číslem nebezpečnosti (KEMLER), číslem UN, třídou nebezpečnosti a obalovou skupinou. Technický název látky uvádí buďto chemický název nebezpečné látky, nebo jiný, běžný název pro takovou látku. Součástí názvu může být i informace o skupenství látky nebo jiná upřesňující jednoduchá informace, například o koncentraci roztoku. Nesmí být uváděn obchodní název látky.

Číslo nebezpečnosti (KEMLER), neboli Kemlerův kód značí nebezpečnost látky. Kód je minimálně dvoumístný, první číslo uvádí jeden druh nebezpečí, další čísla uvádějí další typy nebezpečí. Pokud není další typ nebezpečí, je druhé číslo nula. V případě vysokého nebezpečí se číslice zdvojí, nebo ztrojí. Pokud je před číselným kódem uvedeno X, znamená to, že látka nebezpečně reaguje s vodou. Tento kód má napomoci k rychlému rozpoznání nebezpečných vlastností přepravovaného nákladu třeba v případě nehody.

Číslo UN je čtyřmístné a slouží pro detailní určení látky, užívané Organizací spojených národů. Číslo UN je uvedeno společně s číslem nebezpečnosti na oranžové tabulce na vozidle.

Třída nebezpečnosti je uvedena číslem nebo kombinací dvou čísel oddělených tečkou. Určuje nebezpečnou vlastnost nákladu a je uvedena společně se svým grafickým označením.

Podobné mírně odlišné předpisy platí i pro vnitrozemskou a mořskou vodní přepravu a pro přepravu leteckou.

3.16 Právní normy týkající se realizace nového záměru pro galvanické niklování a pro odstraňování nebezpečných odpadů

Zákon 100/2001 Sb. o posuzování vlivu na životní prostředí, v platném znění, je nástrojem, který slouží pro zhodnocení vlivů nových záměrů nebo pro změnu technologie, pokud je ve zjišťovacím řízení záměru usouzeno, že je nutno postupovat podle tohoto zákona. V praxi to pak znamená vypracovat posudek vlivů na životní prostředí (EIA – Environmental Impact Assessment). Výsledek posudku EIA není ale pro konečné rozhodnutí úřadů závazný. V příloze 1 tohoto zákona jsou uvedeny záměry, které vždy podléhají posouzení, ve sloupci A, posouzení těchto záměrů zajišťuje Ministerstvo životního prostředí, ve sloupci B obvykle kraj. Z hlediska galvanického niklování se jedná o záměr: Povrchová úprava kovů nebo plastů včetně lakoven, s kapacitou nad 500 tis. m²/rok celkové plochy úprav. Z hlediska odstraňování nebezpečných odpadů (např. galvanických kalů) se jedná o: Zařízení k odstraňování nebezpečných odpadů. V příloze 2 tohoto zákona jsou záměry, které podléhají

zjišťovacímu řízení. Zde jsou ve sloupci B uvedeny tyto záměry, týkající se elektrolytického pokovování: Průmyslové provozy na zpracování železných kovů, včetně válcování za tepla, kování kladivy a pokovování; provozy na tavení, včetně slévání či legování, neželezných kovů kromě vzácných kovů, včetně recyklovaných produktů - kovového šrotu, jeho rafinace a lití; Povrchová úprava kovů a plastických materiálů včetně lakoven, od 10 000 do 500 000 m²/rok celkové plochy úprav. Pro skladování látek, používaných při pokovování se jedná o záměr: Skladování vybraných nebezpečných chemických látek a chemických přípravků (vysoce toxických, toxických, zdraví škodlivých, žíravých, dráždivých, senzibilizujících, karcinogenních, mutagenních, toxických pro reprodukci, nebezpečných pro životní prostředí) a pesticidů v množství nad 1 t; kapalných hnojiv, farmaceutických výrobků, barev a laků v množství nad 100 t. Pro nakládání s odpady vznikajícími při niklování probíhá zjišťovací řízení u záměrů: Zařízení ke skladování, úpravě nebo využívání nebezpečných odpadů; zařízení k fyzikálně-chemické úpravě, energetickému využívání nebo odstraňování ostatních odpadů. Další záměry, uvedené v přílohách, se týkají těžby a úpravy rud, výroby nebezpečných chemických látek a průmyslových kanalizací.

4. Metodika

V práci budou pro dosažení stanovených cílů práce využity informace z rešeršní části, data Českého statistického úřadu a data oslovených firem.

V práci budou vypracovány obecné analýzy směrů materiálových toků pro elektrolytické niklování. Podrobná data poskytly dva podniky provozující hromadné galvanické niklování v bubnech. Pro každý podnik bude provedena analýza materiálových toků při niklování včetně kvantifikace materiálu podle jimi poskytnutých dat. Dále bude posouzeno zařízení podniku zaměřeného na výrobu koncentráту z galvanického kalu. Data, informace o organizaci a způsobu výroby mohou být zveřejňována pouze se souhlasem oslovených firem, proto je třeba na toto brát ohledy.

Po důkladném vyhodnocení budou navržena opatření, která mohou zlepšit zejména uzavírání materiálových toků niklu a jeho sloučenin nebo opatření snižující úniky těchto látek do životního prostředí. Analýza a následná opatření proto budou zaměřena zejména na vhodné nakládání s vodou obsahující nebezpečné sloučeniny niklu.

4.1 Materiálové toky niklu přes hranice ČR

Na základě veřejně dostupných dat Českého statistického úřadu budou posouzeny hodnoty dovozu a vývozu niklu v různých kategoriích a vytvořena celková bilance za sledované období let 2008 – 2011. Bude využit harmonizovaný systém Českého statistického úřadu.

4.2 Zdroje niklu jako strategické suroviny

Dostatek surovinových zdrojů niklu bude posouzen podle spotřeby na významných dnes těžených a známých ložiscích niklových rud pomocí extrapolace trendu mezi lety 1995 – 2009. Úbytek niklu v těžených ložiscích se vypočte na základě trendu spotřeby a údajů o zásobách uvedených v rešeršní části práce. Od přibližných zásob v těžených ložiscích, které v roce 2009 činily cca 71 mil. tun, se tedy odečítá celková spotřeba podle vypočteného trendu, stejně tak od celkového odhadovaného množství 130 mil. tun ve všech ložiscích vhodných pro těžbu. Trend bude vypočten jako průměrný nárůst spotřeby niklu za rok.

4.3 Nalezení směrů materiálových toků při galvanickém niklování

Základní směry materiálových toků při galvanickém niklování budou nalezeny na základě postupů výroby uvedenými v rešeršní části práce, konfrontovány budou s pozorovanými a zjištěnými konkrétními postupy jednotlivých podniků.

4.4 Identifikace vstupů chemikálií a jejich kvantifikace

Kovový nikl: Spotřeba kovových niklových anod je základní hodnotou, při ideální funkci lázně by se měl anodický nikl rozpouštět v lázni ve stejném množství, jako se vylučuje kovový na katodě. Toto se běžně neděje, nikl se rozpouští v kyselé lázni i bez přísunu el. energie.

Síran a chlorid nikelnatý: Síran nikelnatý je dodáván jako hexahydrát nebo heptahydrát, chlorid jako hexahydrát. Proto je nutné počítat na základě složení obsah bezvodého síranu a chloridu pro přípravy lázně. Pro účely této práce je nutné spočítat celkovou hmotnost niklu (zde $\text{Ni}^{\text{II}+}$) dodávaného v podobě síranu a chloridu. Výpočet $\text{Ni}^{\text{II}+}$ se provede na základě spotřeby vstupních látek pomocí atomárních hmotností prvků ve sloučenině. pH lázně je upravováno kyselinou sírovou, proto vzniká síran nikelnatý i rozpouštěním v této kyselině, to už je však součástí dějů v lázni a nebude toto bráno na zřetel jako vstup $\text{Ni}^{\text{II}+}$.

Další látky: Další látky je třeba též kvantifikovat, tyto budou kvantifikovány pouze jako vstup do výroby. U nich je třeba dále uvážit, zda mohou významně vstoupit do reakcí v lázni. Například kyseliny sírová a (někdy i chlorovodíková) se používají pro snížení pH lázně, po určité době mohou však rozpustit část anod za vzniku pokovovacích solí. Kyseliny a zásady jsou po použití hlavními reaktanty při čištění vody.

Voda: Ke galvanickému pokovování je třeba vždy značné množství vody, především k oplachům mezi jednotlivými úkony a po vlastním niklování. V práci nelze kvantifikovat celkové množství vody, potřebné pro niklování, poněvadž oslovené firmy nevedou přesnou evidenci spotřebované vody pro jednotlivé části a fáze výroby. Bude

proto pouze zmapováno vodní hospodářství firem a případné možnosti, jak toto vodní hospodářství firem zlepšit. Z hlediska posouzení sloučenin niklu se provedou indikační rozborů vstupní vody, které budou zaměřeny na pH vody a přítomnost rozpuštěného niklu. Při kvantifikaci je možné určit pouze celkové množství vody spotřebované firmou. To je z hlediska kvantifikace vody potřebné pro samotné niklování a oplachy sice nevhodné, ale toto množství bude využito pro stanovení množství odpadní vody.

Energie: Doplněním k materiálovým vstupům je zmapování vstupů energetických. Na základě dat podniků bude proveden výpočet spotřeby elektrické energie na vlastní pokovení. Organizačně bude zmapováno běžné energetické hospodářství spojené s udržováním ideální teploty pokovovací lázně.

Spotřeba elektrické energie ve formě stejnosměrného proudu lze vypočítat dle průměrného používaného napětí 11 – 15 V a množství elektrického proudu v Ah. Jednoduše zjistíme výkon $P = J \cdot E$, kde J znamená proud v A a E napětí ve V, práce v kW·h se vypočte $W = P \cdot t \cdot 0,001$, kde t je celkový čas v hodinách (KOPEC a kol., 1955).

4.5 Identifikace výstupů chemikálií a jejich kvantifikace

Výstupy z niklování jsou především kapalné a pevné, především vrstva niklu na zboží, dále pevné části při filtraci lázně a kovový nikl vyloučený na jiných předmětech, než na zboží. Zřejmě existují i výstupy do atmosféry ventilací (odsáté kapénky s rozpuštěnou solí).

Oplachová voda (po niklu): Oplachy po niklování se dělí na tzv. ekonomické, které se využívají ke zpětnému doplňování lázně a oplachy konečné, ze kterých odchází znečištěná voda pryč, obvykle na čištění. Ekonomickým i ekologickým cílem je zde vynést do konečné oplachové vody co nejméně užitečných sloučenin z vlastní galvanické lázně. Oslovené firmy si nevedou pravidelné statistiky o koncentraci látek v této odpadní vodě. Proto zjistit koncentraci látek v této vodě je možné pouze orientační analýzou. Je třeba se tedy zaměřit dále a zjistit, jak se nakládá s touto vodou při dalším čištění (např. v neutralizační stanici) a zjistit obsah látek v produktech čištění vody. Bude zjištěna kvalita čistírenského kalu a koncentrace niklu v tomto kalu pro možnost jeho recyklace. Výstupy budou tedy vypočteny jako nikl v odpadní vodě a nikl v galvanickém kalu. Dodané rozborů odpadní vody se vztahují na celkovou produkci odpadní vody ve firmě a na základě těchto rozborů bude posouzeno množství niklu, které odchází kanalizací z firem. Při mapování množství vody bylo opomenuto množství vody vznikající při chemických reakcích a rozpouštění látek obsahujících vodu a zároveň množství vody, které je spotřebováno při chemických reakcích nebo odparem z lázně.

Produkty odcházející do atmosféry: Kvantifikovat tyto produkty s obsahem niklu je velice obtížné, závisí totiž zejména na teplotě a provozu lázně, podmínky se proto výrazně mění v době, kdy lázeň pracuje a zejména v době, kdy je lázeň po směně mimo provoz. Práce se proto omezuje na identifikaci těchto látek na základě posouzení

vstupů a znalostí fyzikálně-chemických dějů v lázni pro podnik PRYM. Podnik K-I-N poskytl rozbor emisí z odsávání vzduchu od niklovací linky. Vypočtený materiálový tok niklu v době provozu se vynásobí celkovou dobou provozu lázně za sledované období za předpokladu práce v běžných osmihodinových směnách.

Pevné produkty: Za určitých podmínek lze dosáhnout poměrně přesného přímého výpočtu vyloučeného niklu. To lze spočítat při znalosti přesných údajů o výrobcích a síly pokovené vrstvy. Problémem je určit sílu vyloučeného povlaku u pokovovaných drobných objektů nepravidelných tvarů, kde je vrstva niklu nestejněměrná vzhledem k rozdílu proudových hustot na jednotlivých částech (OSTRÁ, 2009). Obrázek nestejněměrnosti galvanického pokovení je znázorněn v příloze 3. Firmy, které poskytly data, pokovují zejména drobné různorodé zboží hromadným způsobem, přímé určení síly povlaku pro výpočet celkového vyloučeného niklu je zde nepřesné. Proto se hmotnost vyloučeného niklu stanoví nepřímo podle množství výroby, spotřeby látek a jiných technologických dat.

Pro stanovení vyloučeného niklu se využívá Faradayových zákonů. Vychází se z prvního Faradayova zákona a samotné definice jednotky elektrického množství, které se vyjadřuje jako elektrický proud násobený časem. 1 coulomb (C) je definován jako $1\text{ A} \cdot 1\text{ s} = 1\text{ C}$, přitom 1 ampér (A) je definován jako proud, při jehož působení po dobu 1s se vyloučí 0,001118 g stříbra z vodného roztoku dusičnanu stříbrného. Druhý Faradayův zákon vyjadřuje vztah mezi množstvím látek chemicky přeměněných na elektrodách v různých elektrolytech stejným množstvím proudu. Valence stříbra je 1, atomová váha 108, tedy ekvivalentní váha stříbra je tedy $\frac{108}{1} = 108$, jedná se o 1 gramekvivalent stříbra. Ekvivalentní váha Ni^{2+} je potom $\frac{58,69}{2} = 24,345$. Pokud se veškerý proud spotřebuje na vyloučení kovu, vyloučí se pro 1 C $24,345 \cdot 1,118 = 27,218$ mg Ni^{2+} z vodného roztoku. Běžněji užívanou jednotkou proudového množství v galvanotechnice je ampérhodina (Ah). Po přepočtu vychází množství vyloučeného niklu pro 1 Ah na 1,0950 g (DVOŘÁK a kol., 1966).

Důležitou roli hraje při výpočtu i tzv. katodický výtěžek. Katodický výtěžek značí, jak velký podíl celkového množství elektrického proudu se využije pro vyloučení cílové látky, v našem případě niklu z vodného roztoku látek, tvořících galvanickou lázeň. Katodický výtěžek leskle niklovacích lázní se blíží 95%. Ostatní proud se využije na vyloučení ostatních příměsí z disociovaných sloučenin, mezi které patří především vodík při probíhající elektrolýze roztoků kyselin, u více kyselých niklovacích lázní bývá proto katodický výtěžek nepatrně nižší, obvykle nad 90% (KOPEC a kol. 1955). U mírně kyselých lázní s větším obsahem chloru bývá katodický výtěžek 95 – 98% (KRAUS, 2000).

Pro hospodárnost provozu je nutné posuzovat i anodický výtěžek. Ten bývá většinou vyšší, než 100% z důvodu, že je kov rozpouštěn svévolně v elektrolytu. Při malém výnosu roztoku na zboží může činit v pokovování problémy zvyšující se koncentrace kovu v lázni (KRAUS, 2000).

4.6 Analýza nejistot

Analýzou nejistot se testují nepřesnosti dat výsledků studie. Vyplývá z několika základních možností chybných hodnot (KOČÍ, 2007):

- **Nepřesnosti dat:** Vznikají při měření dat, tedy chybami měření a chybami vzorkování.
- **Chybějící data:** Jedná se o vědomou i nevědomou absenci dat při inventarizaci.
- **Nereprezentativnost dat:** Chybějící data jsou doplněna o hodnoty z podobných procesů.
- **Nejistoty modelů:** Mnoho komplexních modelů je z praktických důvodů zjednodušeno.
- **Nejistoty zvolených předpokladů:** Přijaté předpoklady pro řešení systému mohou být chybné.
- **Časová proměnlivost dat:** Hodnoty se mění v čase a získaná data platí jen pro určitá časová období.
- **Proměnlivost produktového systému:** Každý produktový systém podléhá odchylkám od normálního chování.
- **Chyby:** Těžko jsou při analýze odhalitelné.
- **Odhady nejistot:** Odhady nejistot jsou často nejisté.

5. Výsledky práce

5.1 Zhodnocení materiálových toků niklu ve světě a přes hranice ČR

5.1.1 Materiálové toky přes hranice ČR

Niklové rudy se v ČR netěží. Jediným zdrojem niklu jako materiálu je tedy nikl dovezený ze zahraničí, který je buď surovinou, nebo niklovým výrobkem který se po skončení životnosti stává odpadem. Nikl použitý na výrobek v malé koncentraci celkového materiálu je těžko evidovatelný. Data Českého statistického úřadu rozlišují

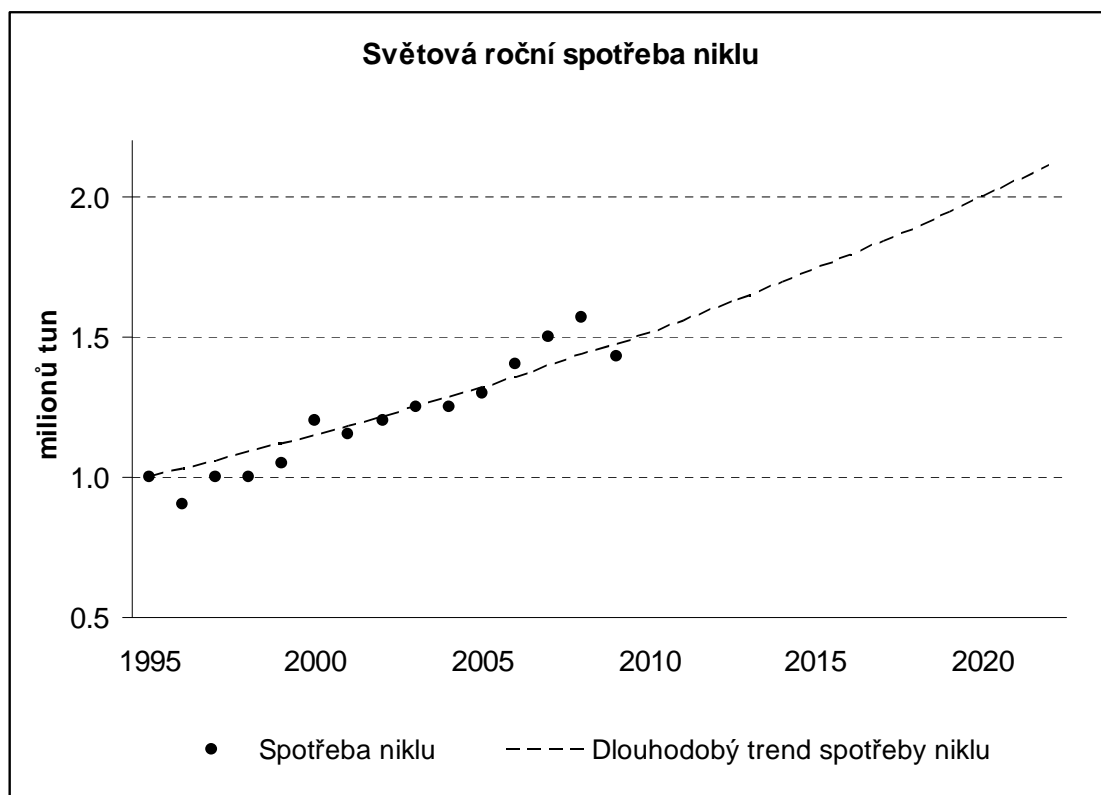
pouze dovoz a vývoz niklu v kategoriích zboží, ve kterých obsah niklu výrazně převažuje nad zbylými látkami. Hodnoty dovozu a vývozu ukazuje tabulka 4. Dovoz niklu do ČR je poměrně ustálený. Neustále ale narůstá nikl z ČR vyvezený. Hlavním typem vyváženého niklu je niklový šrot. Množství vyvezeného niklového šrotu z ČR se v letech 2010 a 2011 přibližovalo celkovému množství dovezeného niklu. Tabulky s bilancí niklu bez niklového šrotu a niklového šrotu jsou v příloze 2.

Tabulka 4: Statistika dovozu a vývozu niklu přes hranice ČR (ČSÚ, 2012).

Rok	2008	2009	2010	2011
Dovoz [kg]	6 207 703	5 373 659	5 691 720	5 974 153
Vývoz [kg]	1 933 568	2 925 217	5 142 221	4 446 072
Bilance (dovoz - vývoz) [kg]	4 274 135	2 448 442	549 499	1 528 081

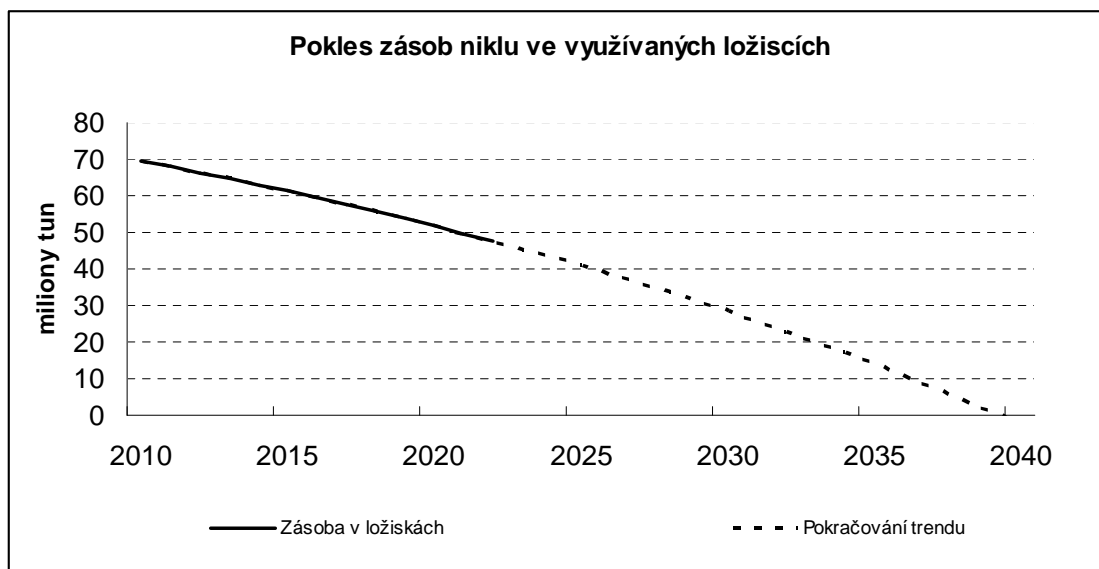
5.1.2 Světová spotřeba niklu a úbytek niklu v současně těžných ložiscích

Světová spotřeba niklu rostla od roku 1995 do roku 2009 průměrně o 2,8% ročně. Při zachování tohoto trendu by přesáhla roční spotřeba niklu za deset let, tedy v roce 2022, 2 miliony tun, jak ukazuje graf na obr. 4. Převážná část světové produkce je využita v nerezových ocelích, které lze recyklovat. Recyklovat lze i ostatní kovové formy, vznikají ale většinou slitiny niklu a jen malý podíl činí čistý nikl. Recyklace niklu z galvanických kalů je komplikovaná a záleží především na vlastnostech těchto kalů. Pokud je postup čištění odpadních vod vhodně uzpůsoben, vzniká galvanický kal, který je možno využít jako zdroj niklu. Graf světové produkce niklu podle zemí je v příloze 11.

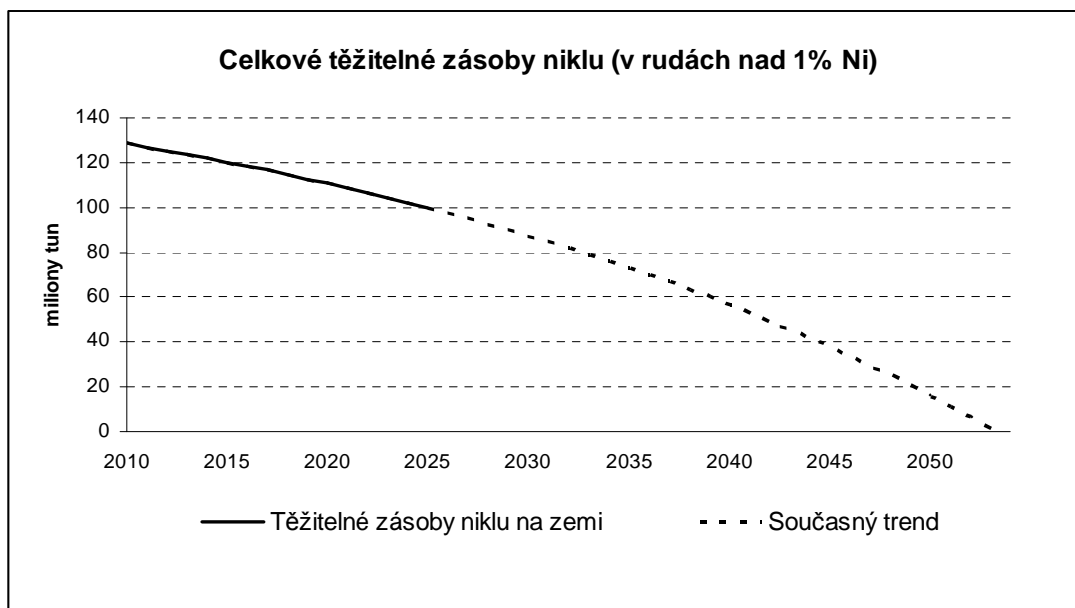


Obr. 4: Světová spotřeba niklu

Teoretický zbytek niklu ve stávajících těžených ložiskách by byl při zachování současného trendu v roce 2022 přibližně necelých 48 milionů tun. Vycházelo se však ze zásob 71 milionů tun, v případě teoretických 130 milionů tun (více v kapitole Metodika), z nichž je 26 milionů tun v Austrálii, zůstane v roce 2022 107 mil. tun. Teoretický úbytek těžitelného niklu podle současných trendů zobrazuje graf na obr. 5. Pro celkové těžitelné zásoby se v roce 2009 odhadovalo množství niklu na 130 milionů tun, jak ukazuje graf na obr. 6. Ve skutečnosti se dá předpokládat, že dojde k nalezení nových využitelných ložisek a otevření nových dolů a lomů na niklové rudy. Trend vývoje spotřeby niklu se také může změnit. Do změny trendu spotřeby niklu může zasáhnout zvýšení recyklace niklu, zásobení novými výrobky z nerezových ocelí a snížení poptávky po niklu obecně. Zvýšení poptávky po niklu však lze očekávat pro rychle vyvíjející se technologie. Nikl je mimo jiné potřebný pro výrobu řady druhů akumulátorů, kterých je při současné orientaci dopravy na elektrický nebo kombinovaný pohon zvýšená spotřeba. To je však jen jedna z mnoha oblastí, kde bude mít nikl v budoucnu nové uplatnění.



Obr. 5: Pokles v současnosti těžných zásob niklu podle let.



Obr. 6: Pokles těžitelných zásob niklu podle let.

5.2 Materiálové toky v konkrétních provozech

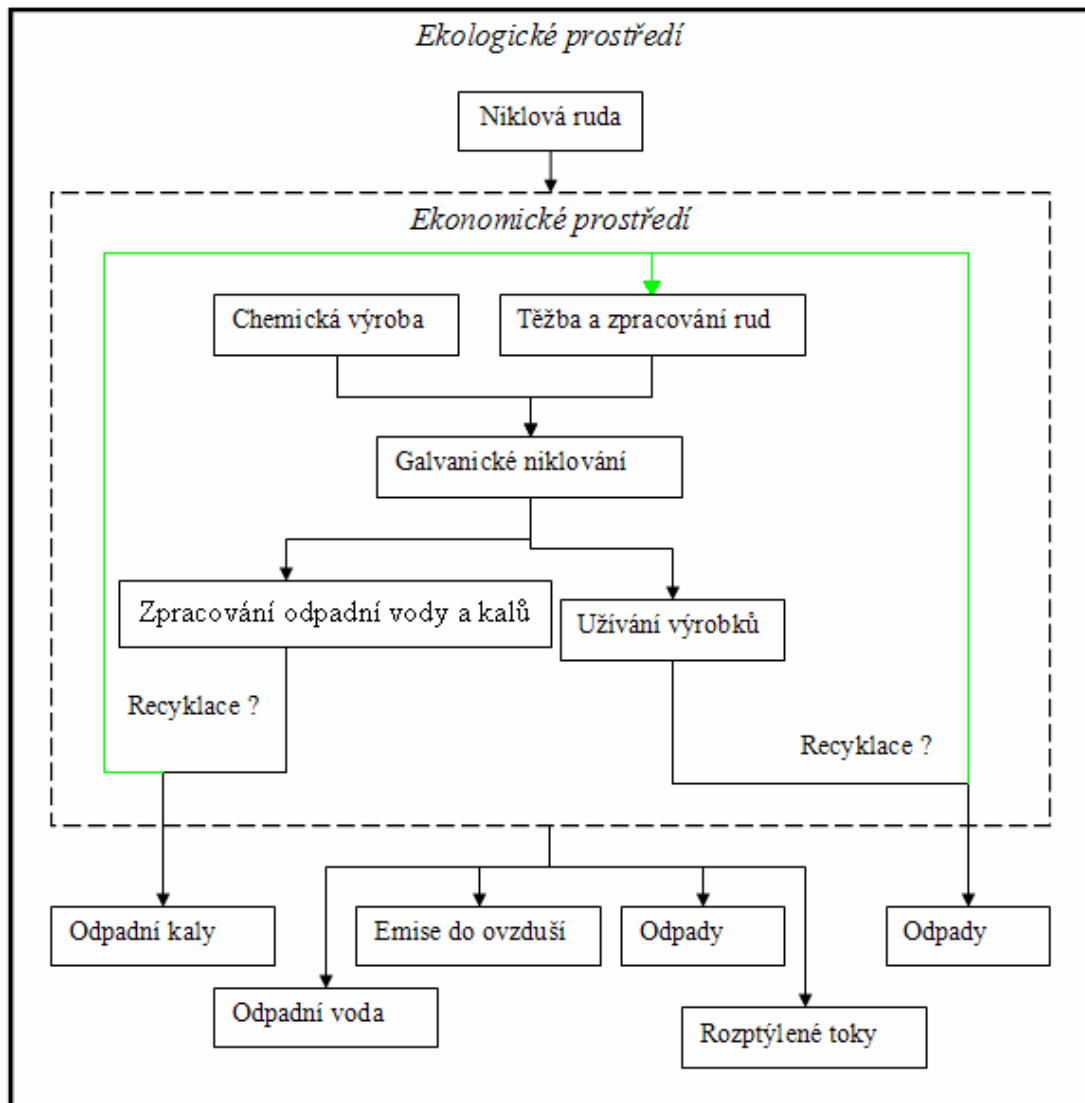
Nalezeny byly základní směry toků látek obsahujících nikl v galvanovných podnicích KOH-I-NOOR a. s. v Praze (dále jen K-I-N), PRYM CONSUMER CZ s.r.o. ve Zlivi u Českých Budějovic (dále jen PRYM) a ASSA ABLOY Rychnov s. r. o. v Rychnově nad Kněžnou (dále jen ASSA ABLOY).

K-I-N v Praze - Vršovicích byla založena v roce 1902 jako Waldes a spol. Od počátku se zabývá firma výrobou drobného kovového zboží. Rozmach této firmy znamenala nově vyvinutá automatizace výroby stiskacích knoflíků (patentek). V galvanovně firmy probíhá kromě niklování kyselého i kyanidového zinkování, kyanidové mědění a mosazení. Automatická niklovací linka je vybavená bubnovým zařízením pro hromadné pokovování drobných kovových předmětů. V galvanovně je i malé zařízení pro vylučování černého niklu.

PRYM, závod ve Zlivi u Českých Budějovic, je pokračovatelem podniku IGLA založeného roku 1946 v Českých Budějovicích. Základním vyráběným zbožím je mnoho druhů jehel, napichovací špendlíky a špendlíky se skleněnou hlavičkou. Firma se dlouhou dobu řadí mezi přední světové výrobce jehel. Od roku 2008 je výroba kompletně přesunuta do nově vzniklého areálu ve Zlivi. V galvanovně firmy je niklovací linka pro hromadné niklování v bubnech.

ASSA ABLOY, závod v Rychnově nad Kněžnou, je výrobcem tradičních produktů prodávaných pod známou značkou FAB. Továrna na železné zboží Fáborský–Šeda byla založena v roce 1911. Od té doby jsou hlavním výrobním sortimentem uzamykatelné dveřní systémy, zámky a dveřní kování. V nové galvanovně firmy je automatická linka pro pokovování v závěsech, která umožňuje předměty v závislosti na nastavení pomědit, poniklovat leskle nebo matně a povrch následně i pochromovat (lázeň s Cr^{3+}).

Celkové základní toky niklu pro galvanické pokovování znázorňuje obr. 7.



Obr. 7: Obecné schéma toků niklu pro galvanické pokovení výrobku.

5.3 Identifikace a kvantifikace materiálových toků niklu při galvanickém pokovování

Kvantifikace materiálových toků proběhla na základě dat v podnicích K-I-N a PRYM.

5.4 K-I-N Praha

5.4.1 Postup výroby

K-I-N Praha provozuje linku na hromadné bubnové poniklování drobného zboží, například různé špendlíky, spínací špendlíky, patentky a druky, náprstky a další. Linka

pracuje v leskle niklovací lázni. Dále je ve výbavě firmy menší zařízení na černé niklování, kde se vytvářejí velmi tenké vrstvy pro změnu vzhledu zboží. Některé výrobky jsou před niklováním poměděny nebo pomosazeny. Na niklovací lince postupuje buben se zbožím před samotným niklováním po přípravných lázních. Schéma niklovací linky je na obr. 8. Zboží je přemísťováno mezi jednotlivými pozicemi automaticky. Lázně jsou promíchávány točením bubnu. Časy ponoření v jednotlivých vanách jsou automatické. Zdraví škodlivé lázně jsou umístěny ve vanách, u kterých je šterbinové odsávání.

1: Na pozici 1 je naplněn buben jinde odmaštěným zbožím, které je beze stop rzi.

4: Na pozici 4 následuje chemické odmaštění. Používá se výrobek Pragolod EFCO 3024 v přibližné koncentraci 3-5% hmotnosti roztoku (obsahuje zásaditý metakřemičitan sodný (pentahydrát, >20%) a kokosový amin (<5%). Přípravek je žíravý. Teplota lázně je udržována na 55-65°C.

5: Na pozici 5 je lázeň pro elektrolytické odmaštění. Zboží je zde anodou a do roztoku a následně na katodu je vylučován podkladový kov. V roztoku je v koncentraci 3-5% hmotnosti použit přípravek Pragolod 68 (obsahuje metakřemičitan sodný >20%, uhličitan sodný >20% a hydroxid sodný >10%). Přípravek je žíravý. Teplota lázně je udržována na 55-65°C.

6,7: Na těchto pozicích je dvoustupňový (dále jen 2°) průtočný oplach. Voda teče protisměrně z druhé komory do první tak, aby bylo zboží dokonale očištěno od zásad.

8: Moření v kyselině probíhá na pozici č. 8. Používá se kyselina chlorovodíková, koncentrace lázně je 15-20% hmotnosti.

9, 10: Tyto pozice slouží k oplachu. Oplach po kyselině je dvoustupňový, neprůtočný. Voda se mění jednou za 1 – 2 dny. První stupeň je v oplachové a druhý stupeň v transportní vaně.

11: Niklovací vana je na pozici 11. Čtyřhranná vana je vybavena na protilehlých stranách koši, ve kterých jsou uloženy niklové anody a připojen pól s kladným nábojem. Do bubnu se zbožím je zaváděn záporný náboj. Na zbylých stranách jsou zavěšená topná tělesa. Nad hranami s anodovými koši jsou umístěny šterbiny pro odsávání vzduchu od povrchu lázně. Kovový nikl se může dostávat na hladinu lázně v podobě velmi drobných částic vynášených spolu s bublinkami plynu vznikajícího na elektrodě. Nikl a jeho soli se do vzduchu může dostat při odsávání výparů v kapénkách lázně. Zboží se nikluje v roztoku s NiSO_4 , NiCl_2 a H_3BO_3 . Dále jsou přítomny leskutvorné přísady Pragogal Ni 1051 (zdraví škodlivý při požití) a Pragogal Ni 163 (převážně sacharin). Čas pokovení je 77 minut, teplota lázně 50 - 60°C, napětí 11 - 15 V, proud je na buben 250A (pro některé součástky jiný, např. napichovací špendlíky 210A). V lázni jsou koncentrace Ni^{2+} 60 – 80 g.l^{-1} , Cl^- 15 – 25 g.l^{-1} (upravuje se pomocí HCl), H_3BO_3 35 – 50 g.l^{-1} , pH 3,8 – 4,5 (upravuje se pomocí H_2SO_4). Niklové anody jsou ve formě čtverečků nebo desek. Předměty, napadané do lázně, se odstraňují magnetem, buben se zbožím nesmí být ponořen v lázni bez proudu. Z lázně je i tak čas od času odstraňováno železo pomocí vyloučení na odpadní železné části, pro toto vyloučení se používá jiné napětí a nízký proud a dlouhá doba (např. mezi směnami), železo může být i sráženo změnou pH lázně a přidáním H_2O_2 za zvyšování teploty až

na 70°C. Filtrace lázně se provádí kontinuálně, po max. 350 hodinách je lázeň filtrována pomocí aktivního uhlí.

12: Na pozici 12 je umístěna vana pro ekonomický oplach. Vodou z tohoto oplachu se doplňuje niklovací lázeň. Tím se částečně vrací vynesené chemikálie zpět do niklovací lázně.

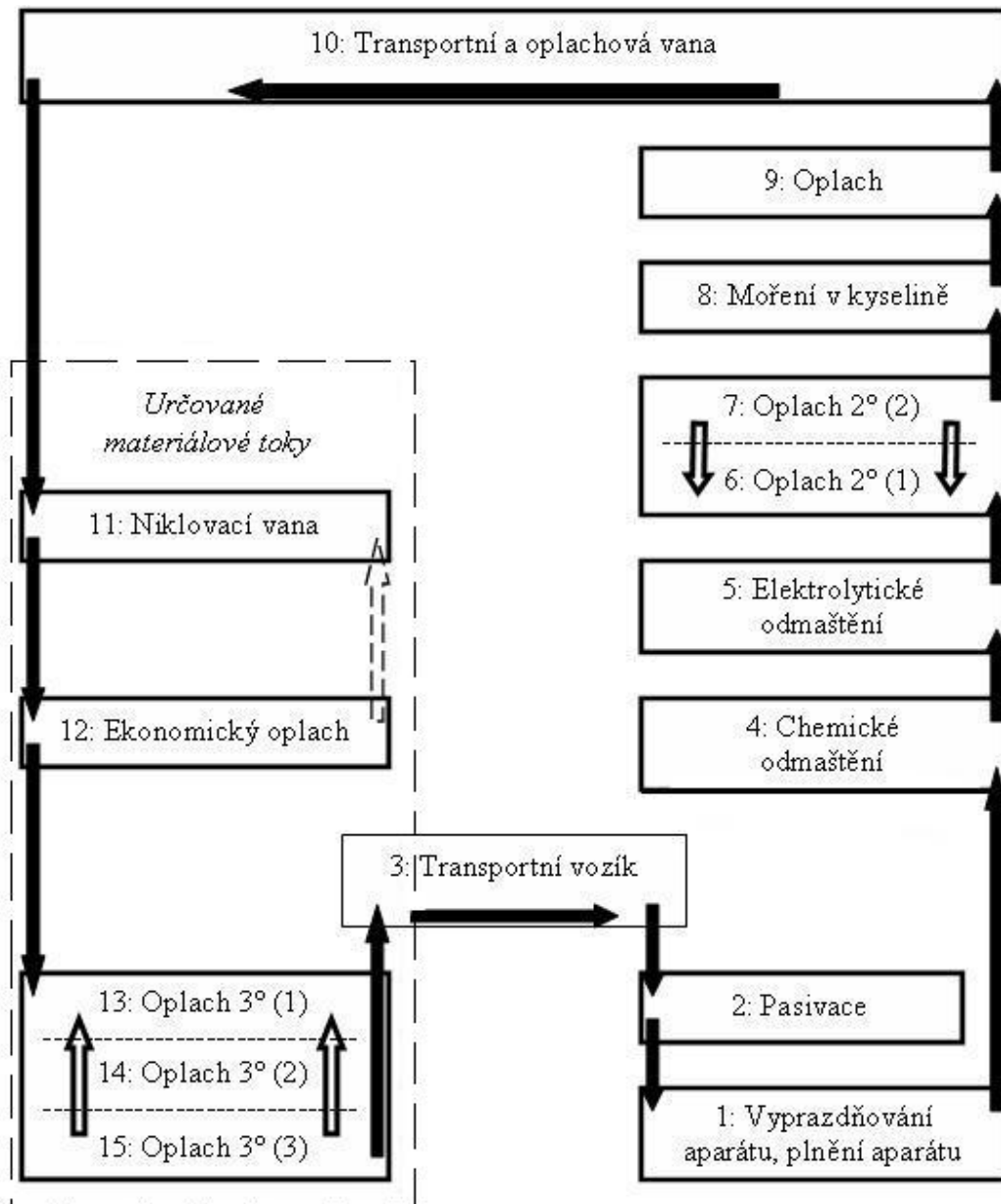
13,14,15: Po ekonomickém oplachu následuje třístupňový (dále jen 3°) průtočný oplach. Voda postupuje mezi třemi komorami vany v opačném směru, než oplachované zboží. Vodivost posledního oplachu je sledována, při jejím zvýšení je nutné vyměnit ekonomický oplach.

3: Na pozici 3 je zboží transportováno zpět na výchozí stranu linky.

2: Na této pozici dochází k pasivaci zboží pomocí vody s přísadami hydrogenvinanu draselného a Aqua ex Lösung. Pasivace probíhá za teploty zvýšené na 65 – 70°C.

1: Na pozici 1 je v bubnu vyměněno pokovené zboží za nepokovené. Pokovené zboží se dále suší ve vyhřívané odstředivce, některé zboží je oplachováno ještě před sušením v 1% roztoku Jaru.

Takt niklovací linky je 11 minut. Na lince pracuje 13 aparátů zároveň, každý buben se zbožím obejde linku za 143 minut a z toho je 77 minut ponořen v jedné z niklovacích van.



Obr. 8: Schéma niklovací linky K-I-N Praha. Plné šipky určují směr pohybu aparátu, prázdné směr proudění vody ve víceetapovém oplachu.

5.4.2 Nakládání s vodami z niklování

Vody z niklovací linky tečou do čistírny odpadních vod. V čistírně odpadních vod jsou od určité fáze zpracovávány společně s vodou z ostatních povrchových úprav, tedy z kyselého i kyanidového zinkování, kyanidového mědění, mosazení a všech přípravných i následných operací, zvláště je zpracovávána např. voda z odmaštění, kalolis je ale jen jeden. Výsledkem čištění je proto směsný kal s proměnlivým obsahem různých kovů a dalších látek a vyčištěná voda. Voda z niklovací lázně tedy spolu s ostatními vodami teče do sběrné nádoby, dále je v průtokovém reaktoru měněno pH

na 8,8 – 10 pomocí HCl nebo vápenného mléka (podle pH přitékající odpadní vody, které měří přístroj). Po změně pH dochází již ke srážení těžkých kovů. Takováto voda přiteče do průtočného čerpiče, kde se odděluje kal, ten je přečerpáván na kalolis. Voda pokračuje z průtočného čerpiče do sedimentační nádrže. Po usazení nečistot teče voda filtrem do egalizační nádrže, kde dochází k vyrovnání průtoku a znečištění vody pomocí míchání. V laboratoři je denně analyzováno pH v reaktoru a v egalizační nádrži.

Výsledkem je vyčištěná voda a směsný kal. Neoddělení kalů vede k proměnlivé koncentraci látek, především jednotlivých kovů, v kalu. Ten musí být odstraňován jako dále nevyužitelný. Jedná se o nebezpečný odpad. Neoddělení procesů čištění vede ke komplikaci čištění, neustálé změny složení a pH přitékající vody si žádá komplikovanou obsluhu čistírny. Odtékající voda je analyzována jednou měsíčně pro kontrolu dodržování kanalizačního řádu. Firma K-I-N Praha používala v minulosti metodu Chemelec pro získávání niklu z odpadních vod z niklování. Od používání metody upustila z důvodu poměrně složité a posléze nákladné obsluhy zařízení.

5.4.3 Materiálové toky – období kvantifikace

V podniku K-I-N Praha byly sledovány materiálové toky vstupních látek obsahujících nikl (včetně niklových anod) a dále obsah niklu v odpadní vodě a kalu. Sledovaným obdobím byly roky 2010 a 2011. Za sledované období zde bylo poniklováno 336 269 kg zboží.

5.4.4 Kvantifikace vstupů

Spotřeba niklu: Celková spotřeba niklu, včetně niklu obsaženého v solích, byla za sledované období 7 410 kg. Podrobně tabulka 5.

Tabulka 5: Spotřeba niklu.

Spotřeba v letech	NiSO ₄ .6H ₂ O [kg]	Ni ²⁺ [kg]	NiCl ₂ . 6H ₂ O (98%) [kg]	Ni ²⁺ [kg]	Ni anody [kg]	Ni celkem [kg]	Ni ²⁺ celkem [kg]
2010	3300.00	737.12	550.00	157.34	2622.50	3527.01	904.51
2011	3525.00	787.37	557.70	135.00	2994.90	3917.27	922.37
Celkem	6825.00	1524.49	1107.70	268.14	5617.40	7410.03	1792.63

Voda odebíraná v podniku: Nepodařilo se zjistit množství vody spotřebované právě pro niklování. Byl odebrán vzorek používané vody z vodovodu a pro indikaci obsahu niklu byl přenechán k analýze. Ve vodě nebylo analyzovatelné množství niklu (pod 0,002 mg/l).

Spotřeba energie: 3,53 – 4,81 kW·h⁻¹ na cca 25 kg, za sledované období let 2010 a 2011 tedy cca 47673 – 64993 kW·h⁻¹, tedy přibližně 10,5 – 14 kW·h⁻¹ na 1 kilogram vyloučeného niklu na výrobcích.

5.4.5 Kvantifikace výstupů

Voda přitékající do podnikové čistírny: Voda z posledního průtočného oplachu obsahuje značné množství niklu. Pro přibližný obsah niklu ve vodě odtékající z oplachu byl odebrán vzorek, který byl předán k analýze. Odebraný vzorek měl při pH 7,51 koncentraci niklu 73,8 mg/l s přesností $\pm 10\%$.

Odpadní voda: Množství vody bylo stanoveno na základě celkové spotřeby vody, která po použití teče na podnikovou čistírnu. Spotřeba vody používané pouze pro niklování není měřena.

Obsah niklu v odpadní vodě byl stanoven podle výsledků kontrolních analýz vody. Podle těchto analýz jsou stanoveny poplatky za případné nedodržení kanalizačního řádu. Vzorek je odebírán sondou jedenkrát za měsíc, umístěnou obvykle na 24 hodin do místa vypouštění vody z čistírny odpadních vod.

Koncentrace niklu v odpadní vodě značně kolísá. Hodnotu koncentrace vypočtené jako vážený průměr (stejně se bere pro výpočet případných poplatků za překročení limitu) uvádí tabulka 6. Průměrná koncentrace vyšla přibližně 2,03 mg.l⁻¹. Celková hmotnost niklu vypuštěného do odpadní vody z podnikové čistírny za sledované dva roky dosahuje hodnoty přibližně 22,97 kg. Více užitečné se však zdají být charakteristiky dat v tabulce 6. Ty poukazují na značnou nestejnorodost koncentrace niklu v odpadní vodě.

Tabulka 6: Odpadní voda.

Spotřeba vody 2010 a 2011 [m ³]	11307
Celkové množství niklu v odpadní vodě [kg]	22,97
Průměrná koncentrace Ni [mg.l ⁻¹]	2,03
Medián koncentrací [mg.l ⁻¹]	0,485
Směrodatná odchylka [mg.l ⁻¹]	3,34
Průměrná odchylka [mg.l ⁻¹]	0,65

Čistírenský kal: Produkce kalu za sledované období činí 62 620 kg. Koncentrace niklu v kalu je nestejnorodě rozložená, podobně jako v odpadní vodě. Proto je obtížné stanovit průměrnou koncentraci nebo celkový obsah niklu v kalu. Vzorky kalu tak vykazují značně rozdílné koncentrace nejen niklu, ale i všech ostatních kovových složek. Niklovací linka totiž v některých obdobích nepracuje pravidelně, doba provozu se střídá s dobou odstavení linky. Za účelem zjištění možného využití kalu k recyklaci kovů byla učiněna analýza kalu vzniklého po běžném dlouhodobém provozu niklovací linky spolu s ostatními pokovovacími linkami. Tato analýza ukazuje koncentraci 3,05% niklu v kalu. Kromě niklu byly značně přítomny i další kovy (podobný obsah mělo železo, méně pak měď a zinek). Pro tento obsah by mělo být v kalu obsaženo za sledované období 1 911 kg niklu. Hodnota je tedy pouze indikační. Vzhledem k tomu, že je kal nevyužitelný, obsah niklu v kalu není dlouhodobě bohužel sledován. Kal je za smluvní ceny odstraňován specializovanou firmou.

Kovový nikl vyloučený na výrobcích: Kovový nikl na výrobcích nelze určit přímo podle hmotnosti, proto je určen nepřímo podle principu Faradayových zákonů. Kovový nikl je vylučován také na katodě v zařízení.

Na většinu produkce se používá anodický elektrický proud 250 A, na některé zboží nižší, např. 210 A na napichovací špendlíky. Také hmotnost zboží vkládaného do bubnu je různá. Proměnou těchto dvou veličin lze měnit sílu a charakter vyloučeného niklového povlaku. Obvyklá vsázka zboží do bubnu se pohybuje kolem 25 kg. Čas ponoru bubnu do elektrolytu nelze na lince měnit a činí přibližně 77 minut (1,2833 hodiny). Vycházíme z výpočtu, že za 1 Ah se z roztoku vyloučí 1,0950 g niklu s nábojem 2+ (více v kapitole Metodika). Z těchto hrubě odhadnutých veličin proběhl výpočet orientačního vykoveného množství niklového povlaku. Na jednu dávku cca 25 kg zboží se tedy vypočte z roztoku při proudu 250A 351,3034g Ni²⁺. To činí za sledované období, kdy se poniklovalo přibližně 337 628 kg zboží, a při katodickém výtěžku 95%, cca 4 507 kg niklu. Jedná se pouze o přibližnou hodnotu se zanedbáním rozdílných proudů nebo rozdílných hmotností vsázek.

Nikl unikající do atmosféry odsávacím zařízením: Podnik K-I-N poskytl analýzu vzduchu odsávaného od niklovací linky a následně bez čištění emitovaného do atmosféry. Měření proběhlo již v roce 2007, od té doby se ale nezměnil způsob odsávání ani nedošlo k zásadním změnám způsobu výroby. Měření emisí proběhlo za plného provozu linky v jednom dni a to třikrát během tří hodin. Výsledky byly přepočteny na hodnoty za tzv. vztažných podmínek, tj. normálního tlaku a teploty. Měření autorizovanou firmou tak ukázalo průměrnou koncentraci 0,00383 mg·m⁻³. Za vztažných podmínek odečte vzduchotechnikou 25 779 m³·h⁻¹ vzduchu. Tok niklu lze tedy vyjádřit jako 98,734 mg·h⁻¹ za provozu linky. Při jedné 8 hodinové směně je pokoveno 30 aparátů zboží, celková doba práce linky byla tedy za sledované období přibližně 3 601 hodin. Celkové množství emitovaného niklu do atmosféry bylo tedy 0,3556 kg z doby, kdy byly niklovací lázně plně zahřáté a linka pracovala. Při uvážení vícehodinových směň by celkové emise za provozu vyšly nižší.

5.4.6 Výsledná bilance

Pokud by byl prokazatelný obsah niklu v galvanickém kalu běžný, je tento obsah nemálo větší, než spotřeba Ni²⁺ v podobě přidávaných solí. Z celkového spotřebovaného niklu by činil podíl niklu v kalu 24%.

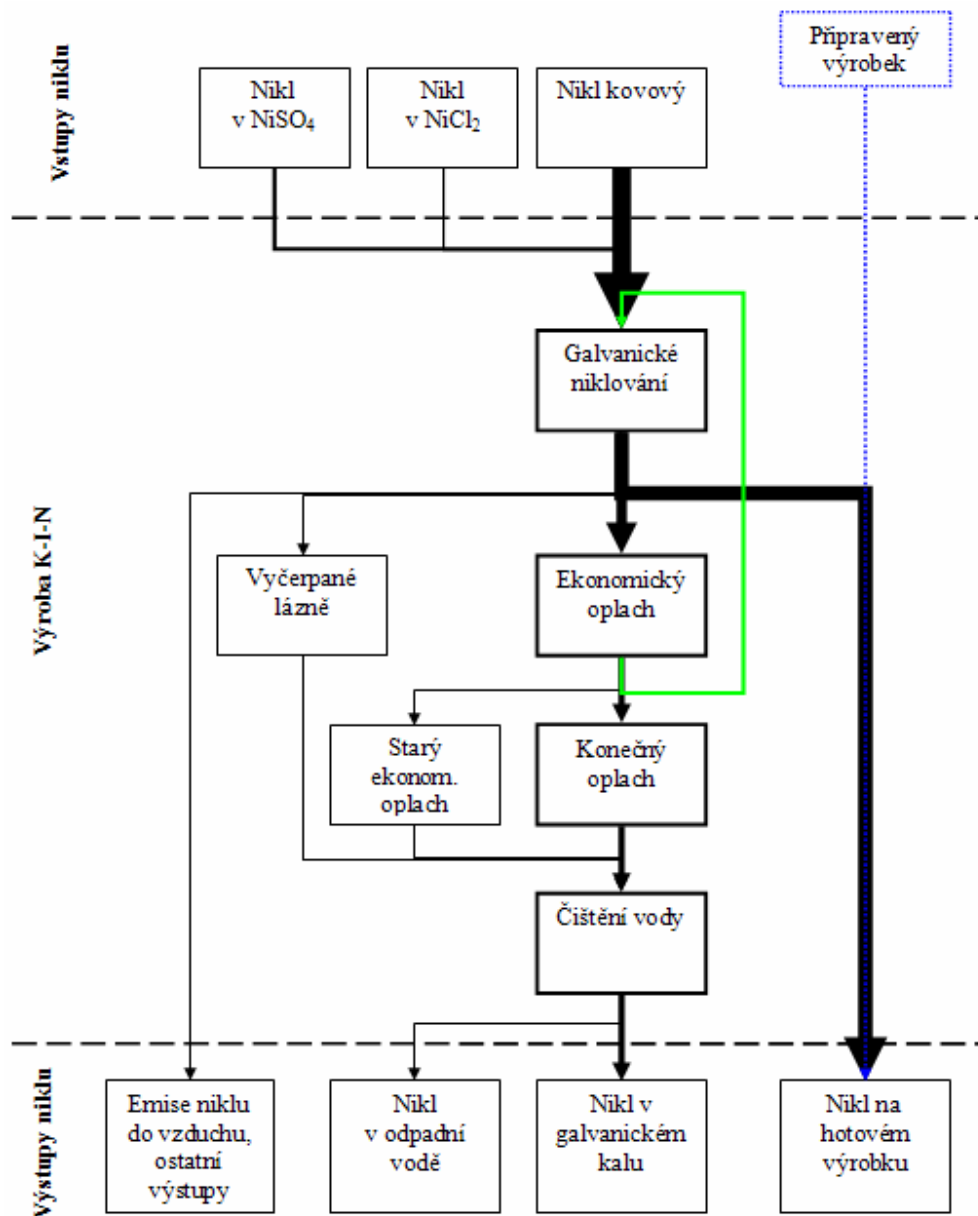
Nikl vypuštěný v odpadní vodě činil za sledované období přibližně 0,75% (rozmezí 0,675 – 0,825%).

Zbylý materiál byl převážně převeden na kovový nikl na výrobcích a orientační podíl vyloučeného kovu činí 60,8% (rozmezí 57,6 – 62,7%). Tento podíl může být větší v případě spíše menších vsázek zboží do bubnu a nebo naopak menší, pokud by vsázky byly velké a proud menší (jaký se používá třeba na napichovací špendlíky a některé jiné zboží).

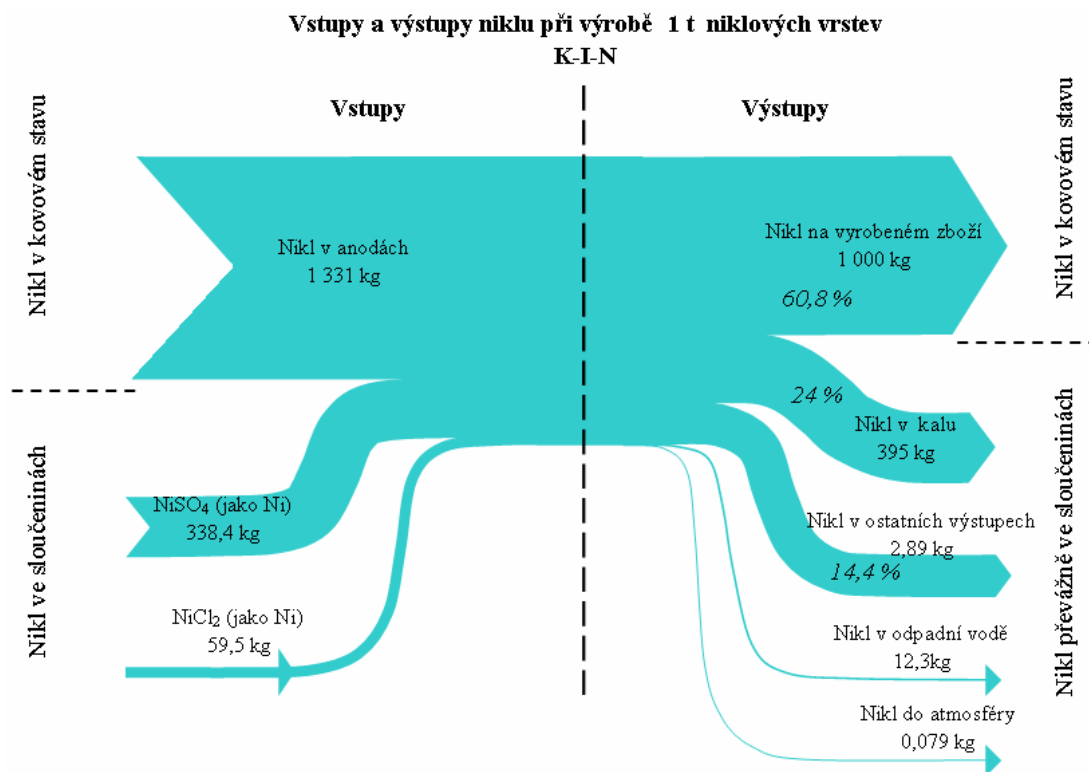
Množství niklu odcházejícího do atmosféry se podařilo určit alespoň orientačně pomocí výpočtu doby práce linky a pomocí měření emisí z roku 2007. Podíl niklu uniklého do atmosféry je velmi malý a činí přibližně 0,0048% (rozmezí 0,0040 – 0,0060%).

Zbývající množství niklu se skládá nekvantifikovaných úniků a ostatních výstupů, včetně nepřesně kvantifikovaných z důvodu nedostatku dat. Toto množství činí přibližně 14,4% z celkové spotřeby niklu.

Celkové schéma toků v provozu K-I-N je patrné z obr. 9. Diagram výstupů niklu z galvanické linky znázorňuje obr. 10.



Obr. 9: Schéma materiálových toků v podniku K-I-N.



Obr. 10: Diagram vstupů a výstupů niklu.

5.4.7 Analýza nejistot

Nepřesnosti dat: U analýzy niklu ve vodném výluhu nebo roztoku je rozšířená nejistota měření odpovídající 95% intervalu spolehlivosti s koeficientem rozšíření $k = 2$ obvykle $\pm 10\%$ (při stanovení niklu metodou s indukčně vázaným plazmatem). Vzorčky vody byly odebírány za vědomí firmy kontrolními orgány vždy na začátku měsíce po dobu 24 hodin. U analýzy množství niklu emitovaného do atmosféry je rozšířená nejistota měření odpovídající 95% intervalu spolehlivosti obvykle $\pm 25\%$ (při stanovení niklu spektrofotometrem).

Chybějící data: K dispozici byl pouze jeden reprezentativně odebraný vzorek kalu. Kalu lze přisoudit značnou část z nekvantifikovaných a ostatních výstupů, ale nelze to věrohodně podložit.

Nereprezentativnost dat: Neznáme přesný katodický výtěžek procesu. Z literatury 90 – 98%, pro výpočet použit 95%.

Nejistoty modelů: Model byl zjednodušen o hmotnost chemicky vázané vody při výpočtu celkového množství vody (vstup) a o hmotnost odpařené vody (výstup) a o další kroky, mající spíše menší vliv na konečný výsledek.

Časová proměnlivost dat: Hodnoty pocházejí z uvedeného období let 2010 až 2011. V jiné době nemusí bilance odpovídat realitě.

Proměnlivost produktového systému: Odchylky systému od normálního chování jsou možné zejména u výpočtem určeného proudového výtěžku.

Podílem z výsledné hodnoty lze vyjádřit nejistotu zejména u výstupů u niklu obsaženého v odpadní vodě $\pm 10\%$ a u vyloučeného kovového niklu $+3,2\%$ a $-5,3\%$.

5.4.8 Spotřeba ostatních chemických látek

Přímo v niklovací lázni je využívána ještě kyselina boritá a lešticí přísady. Kromě toho je lázeň doplňována kyselinou chlorovodíkovou. Tyto látky jsou využívány na různých místech niklovací linky a na ostatní povrchové úpravy a částečně i při čištění vody. Podnik bohužel neviduje tyto látky samostatně ani nestanovuje orientační spotřeby těchto látek pro jednotlivé fáze a typy výroby. Spotřebu evidovaných nebo orientačně určitelných látek na leskle niklovací lince uvádí tabulka 7. Kyseliny tvoří během výroby soli, převážně s těžkými kovy, rozpouštějí nikl a nebo jsou následně neutralizovány v čistírně odpadních vod a vznikají hlavně vápenaté soli.

Tabulka 7: Spotřeba ostatních látek.

Spotřeby látek	Spotřeba [kg]	2010	2011
Evidované	Pragopal Ni 1051	1550.0	1459.7
	Pragopal Ni 163	509.0	532.7
	pragolod 68	1535.0	2575.0
	pragolod EFCO 3024	1750.0	2814.8
Vypočtené podle kg zboží	H3BO3	819.2	846.9
	Hydrogenvinan draselný	316.7	327.4
	Aqua Ex lösung	159.2	164.6
	HCl 31%	21646.3	22377.4

5.5 PRYM Zliv

5.5.1 Postup výroby

Firma provozuje linku na hromadné elektrolytické niklování v bubnech. Základním materiálem je ocel, ta je pokovována přímo niklem. Výrobním artiklem firmy je zejména široká škála jehel. Linka je automatická s taktem cca 20 minut na ponoření v každé fázi, délka dekapování a odhrotování lze nastavit různě.

1: Na pozici 1 je buben plněn zbožím.

2: Po naplnění buben pokračuje na pozici 2, kde probíhá elektrolytické odmaštění.

3: Následuje 2° oplach.

4: Na této pozici je dekapovací lázeň, lze zvýšit délka ponoření, obvykle zároveň s delším následným odhrotováním.

5: Následuje 2° oplach.

6: Zde je odhroťovací lázeň. Podle nastavení lze vynechat nebo určit délku ponoření do této lázně. Přísadou lázně je Engra Conc CZ 1559, která se skládá z 15% hydrofluoridu amonného a z cca 7% kyseliny sírové.

7: Následuje 2° oplach.

8: Zboží je niklováno v jedné z niklovacích van. Niklovací lázně jsou zahřívány a promíchávány točením bubnu. Základem je síran nikelnatý, chlorid nikelnatý a kyselina boritá. Přidávají se leskutvorné a další přísady Pragopal 163, Pragopal 1051 a další (řada přísad Supragal). Ty obsahují malá množství nebezpečných látek, jako je formaldehyd, 2-propinol, methanol a další, jejichž koncentrace je většinou pod 5%. Vany jsou vybaveny anodovými koši s niklovými anodami a jsou vyhřívány topnými tělesy. Vybaveny jsou štěrbinovým odsáváním výparů na hranách vany. Kovový nikl se může dostávat na hladinu lázně v podobě velmi drobných částic vynášených spolu s bublinkami plynu vznikajícího na elektrodě. Nikl a jeho soli se do vzduchu můžou dostat při odsávání výparů v kapénkách lázně.

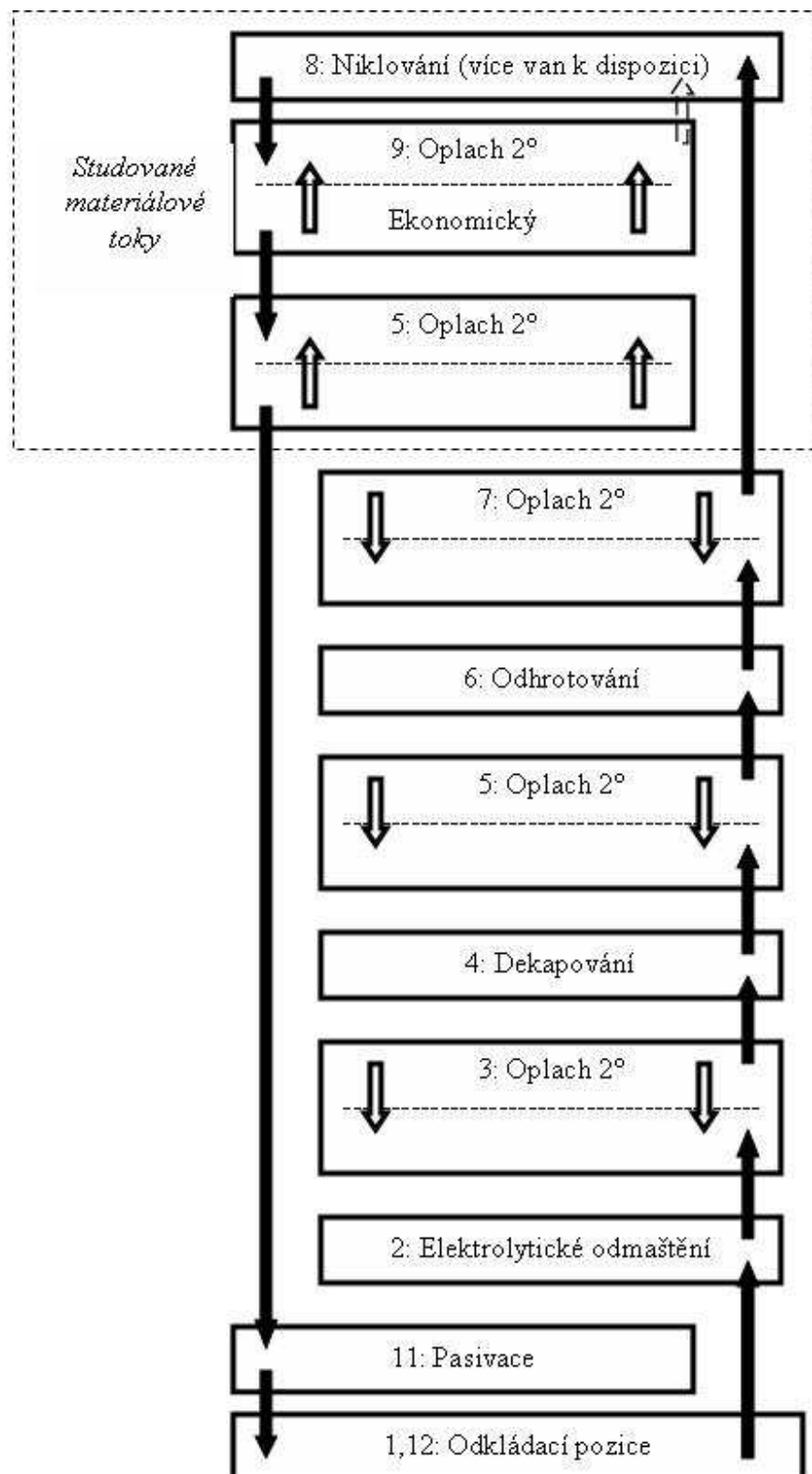
9: Po niklování následuje 2° ekonomický oplach. Vodou z tohoto oplachu je postupně doplňován odpar z horké niklovací lázně.

10: Následuje 2° oplach, který je na fotografii v příloze 6.

11: Pasivace lázně probíhá pomocí Aqua Ex Lösung a hydrogenvinanu draselného.

12: Pozice 12 je totožná s pozicí jedna. Dojde zde k odstavení bubnu a vyjmutí poniklovaného zboží.

Schéma niklovací linky je na obr. 11, fotografie linky je v příloze 4.



Obr. 11: Schéma niklovací linky PRYM Zliv.

5.5.2 Nakládání s vodami z niklování

Vody z niklovací linky tečou do čistírny. V zneškodňovací stanici jsou vody z niklovací linky zpracovávány po celou dobu zvlášť. Princip je podobný jako v K-I-N Praha. Pro zvýšení pH vod se používá vápenné mléko (vápenný hydrát). Mezi další látky, používané v neutralizační stanici patří v menší míře hydroxid sodný a síran železnatý. Po neutralizaci je oddělen kal, který je zbavován vody na kalolisu. Takto získaný kal má koncentraci niklu přesahující 5% a proto je možné ho dále využít ke zpětnému získávání niklu, proto je odvážen firmou WRC na další zpracování. Poplatky za odvezení kalu jsou dány smluvně, při růstu ceny niklu na trhu jsou zanedbatelné.

5.5.3 Materiálové toky

V podniku PRYM Zliv byly sledovány materiálové toky látek pro niklování s důrazem na vstupní niklové anody a nikelnaté vstupní soli a výstup niklu v odpadní vodě a kalu. Sledovaným obdobím byly roky 2009 – 2011. Za toto období zde bylo poniklováno 358 360 kg drobného zboží vrstvou 2-3 μm . Množství zboží podle let je v tabulce 8.

Tabulka 8: Množství poniklovaného zboží

Rok	Množství [kg]
2009	138 320
2010	118 430
2011	101 610
Celkem	358 360

5.5.4 Kvantifikace vstupů

Spotřeba niklu: Celková spotřeba niklu, včetně niklu obsaženého v solích, byla za sledované období 9 500 kg. Podrobně tabulka 9. Niklové anody jsou na fotografii v příloze 5.

Tabulka 9: Spotřeba niklu.

Spotřeba v letech	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) [kg]	Ni^{2+} [kg]	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [kg]	Ni^{2+} [kg]	Ni anody [kg]	Ni celkem [kg]	Ni^{2+} celkem [kg]
2011	450,00	108,93	700,00	156,42	1750,00	2015,35	265,35
2010	325,00	78,67	800,00	178,77	3500,00	3757,44	257,44
2009	500,00	121,03	475,00	106,14	3500,00	3727,18	227,18
Celkem	1275,00	308,64	1975,00	441,33	8750,00	9499,96	749,96

Voda odebíraná v podniku: Byl odebrán vzorek používané vody z vodovodu a pro indikaci obsahu niklu byl přenechán k analýze. Ve zdrojové vodě bylo

analyzovatelné množství niklu $0,0056 \text{ mg.l}^{-1}$ s přesností $\pm 10\%$ při pH 7,89. Spotřeba vody za sledované období byla 17559 m^3 .

Spotřeba energie: $3,3 - 4,5 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$ na cca 17 kg, za sledované období 2009 – 2011 tedy $69\,564 - 94\,860 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$. To činí přibližně $10,6 - 14,4 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$ na 1 kg vyloučeného niklu.

5.5.5 Kvantifikace výstupů

Voda přitékající do podnikové čistírny: Voda z posledního průtočného oplachu obsahuje značné množství niklu. Pro přibližný obsah niklu ve vodě odtékající z oplachu byl odebrán vzorek, který byl předán k analýze. Odebraný vzorek měl při pH 7,64 koncentraci niklu $36,8 \text{ mg/l}$ s přesností $\pm 10\%$.

Odpadní voda: Množství vody bylo stanoveno na základě celkové spotřeby vody pro niklovací linku, která po použití teče na podnikovou čistírnu, část, která zpracovává pouze vodu z niklovací linky. Fotografie stanoviště obsluhy čistírny je v příloze 7. Obsah niklu v odpadní vodě byl stanoven podle výsledků pravidelných rozborů vody z neutralizace po niklování, dodaných podnikem. Koncentrace niklu v odpadní vodě kolísá v poměrně nízkých hodnotách, parametry dat uvádí tabulka 10. Průměrná koncentrace vyšla přibližně $0,0532 \text{ mg.l}^{-1}$. Celková hmotnost niklu vypuštěného do odpadní vody z podnikové čistírny za sledované tři roky by tak dosáhla přibližně $0,9333 \text{ kg}$.

Tabulka 10: Odpadní voda.

Spotřeba vody 2009, 2010 a 2011 [m^3]	17559
Celkové množství niklu v odpadní vodě [kg]	0,9333
Průměrná koncentrace Ni [mg.l^{-1}]	0,0532
Medián koncentrací [mg.l^{-1}]	0,0535
Směrodatná odchylka [mg.l^{-1}]	0,0132
Průměrná odchylka [mg.l^{-1}]	0,0123

Kaly: Produkce kalů byla za sledované období $42\,530 \text{ kg}$. Kal je využíván a proto jsou při dodávce kalu prováděny rozборы firmou WRC (firma zajišťující recyklaci). Důležitá je z hlediska využitelnosti zejména koncentrace v sušině a pak obsah vody. V práci byly počítány průměry koncentrací pro každý rok a celkový obsah niklu v kalech vychází sečtením obsahů niklu v kalech vyprodukovaných za každý rok, tedy po použití částečně váženého průměru $6,836\%$. Průměr prostý koncentrace niklu v kalu za celé období je $6,780\%$. Celkový obsah niklu vyvezeného v kalu je přibližně $2\,907 \text{ kg}$. Podrobnosti uvádějí tabulky 11 a 12. Fotografie kalolisu a galvanického kalu jsou v přílohách 8 a 9.

Tabulka 11: Obsah niklu a množství vyvezeného kalu.

Rok	Množství [kg]	Prům. koncentrace Ni [%]	Obsah Ni [kg]
2009	16 650	7,977	809,39
2010	11 880	6,481	769,92
2011	14 000	5,781	1 328,13
Celkem	42 530	6,836	2 907,44

Tabulka 12: Statistické ukazatele poskytnutých dat ke koncentraci niklu v kalu.

Medián [%]	6,640
Průměrná odchylka [%]	0,898
Směrodatná odchylka [%]	1,150
Průměr [%]	6,779
Vážený průměr [%]	6,836

Vyloučený kovový nikl: Kovový nikl na výrobcích nelze určit přímo podle hmotnosti, proto je určen nepřímo podle principu Faradayových zákonů.

Na většinu produkce jehel se používá anodický elektrický proud přibližně 100 A pro hmotnost vsázky přibližně 17 kg, na některé zboží nižší proud a rozdílná vsázka (např. 60 A a 16 kg), na některé zboží vyšší proud a nižší hmotnost (napichovací špendlíky cca 120 A a 15 kg). Proměnou proudu a vsázky (důležitá je plocha předmětů) lze měnit sílu a charakter vyloučeného niklového povlaku. Obvyklá vsázka zboží do bubnu se pohybuje tedy kolem 17 kg a proud 100 A. Čas ponoru bubnu do elektrolytu nelze na lince měnit a činí přibližně 3 hodiny. Vycházíme z výpočtu, že za 1 Ah se z roztoku vyloučí 1,0950 g niklu s nábojem 2+ (více v kapitole Metodika). Z těchto hrubě odhadnutých veličin proběhl výpočet orientačního vyloučeného množství niklového povlaku. Na jednu dávku cca 17 kg zboží se tedy vypotřebuje z roztoku při proudu 100 A 0,3285 kg Ni²⁺ (bez uvážení katodického výtěžku). To činí za sledované období, kdy se poniklovalo 358 360 kg zboží, při katodickém výtěžku 95% cca 6 578,5 kg niklu. Jedná se pouze o velmi orientační hodnotu se zanedbáním odlišných hmotností vsázek a elektrických proudů. Také katodický výtěžek se může nepatrně měnit.

5.5.6 Výsledná bilance

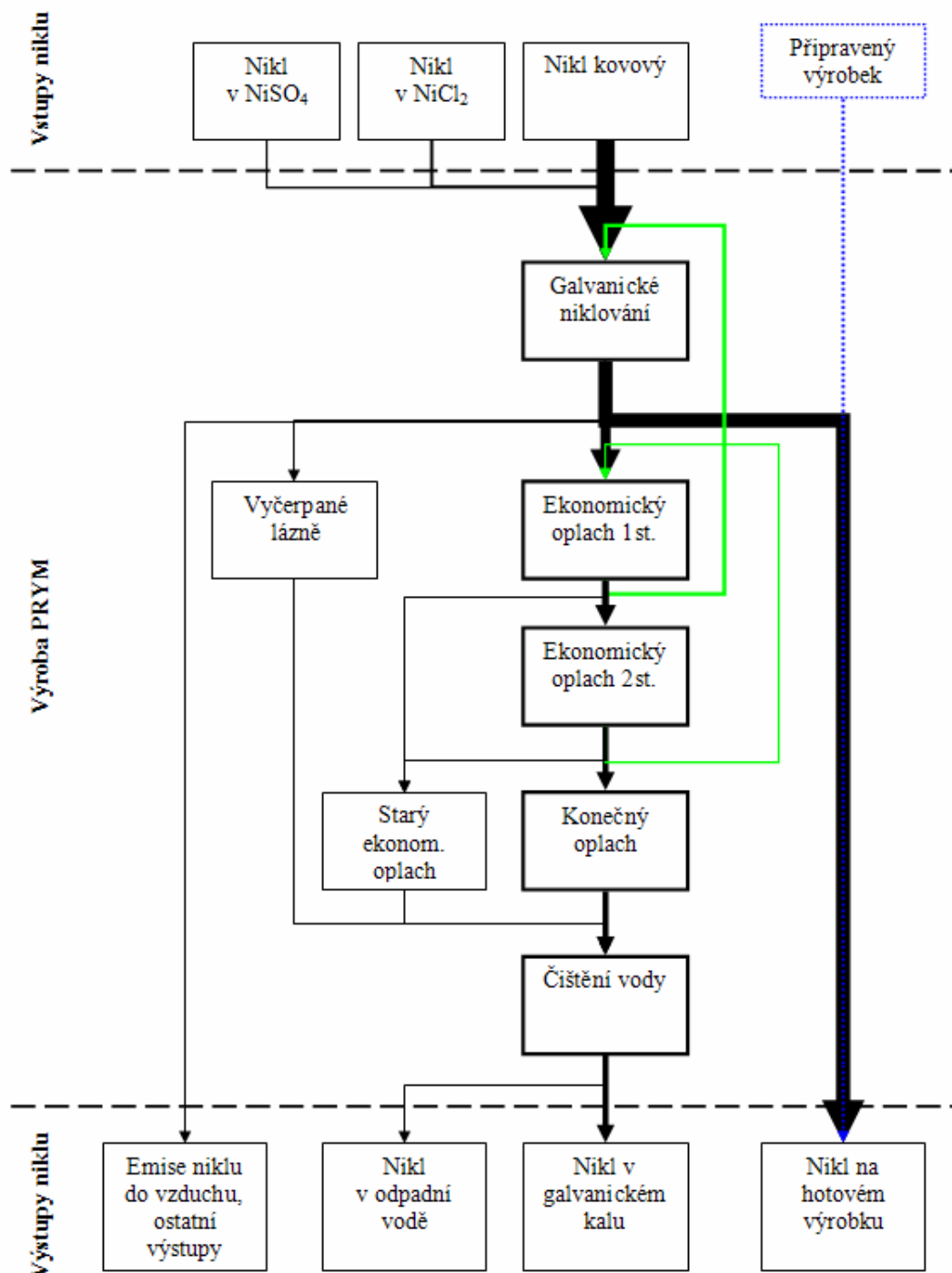
Z celkového spotřebovaného niklu činil podíl niklu v kalu 30,6% (rozmezí 27,54 – 33,7%).

Nikl vypuštěný v odpadní vodě činil za sledované období 0,0098% (rozmezí 0,0088 – 0,0108%).

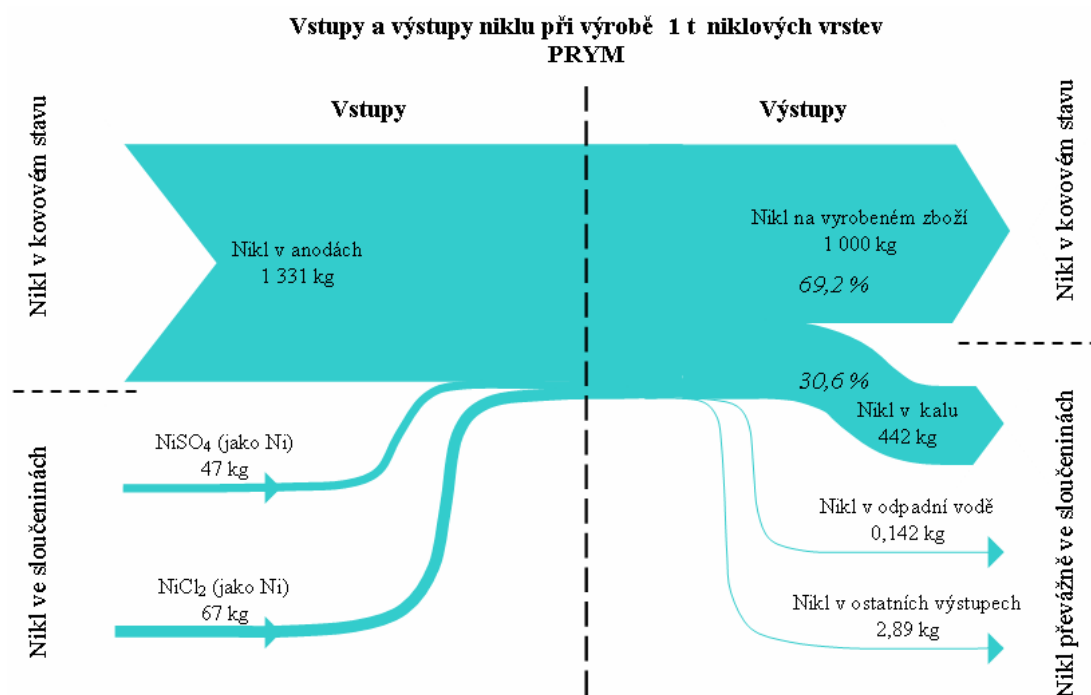
Zbýlý materiál byl převážně převeden na kovový nikl na výrobcích a zařízeních, podle orientačního výpočtu činí cca 69,2% (rozmezí 65,5 - 71,4%).

Množství niklu odcházejícího do atmosféry se nepodařilo určit.

Zbývající množství niklu se skládá z úniků do atmosféry a ostatních výstupů, včetně nepřesně kvantifikovaných. Toto množství činí přibližně 0,2% z celkové spotřeby niklu. Celkové schéma toků niklu v podniku je na obr. 12. Diagram podílu jednotlivých výstupů na celkových vstupech znázorňuje obr. 13.



Obr. 12: Toky niklu v podniku PRYM.



Obr. 13: Diagram vstupů a výstupů niklu v podniku PRYM.

5.5.7 Analýza nejistot

Nepřesnosti dat: U analýzy niklu ve vodném výluhu nebo roztoku je rozšířená nejistota měření odpovídající 95% intervalu spolehlivosti s koeficientem rozšíření $k = 2$ obvykle $\pm 10\%$ (při stanovení niklu metodou s indukčně vázaným plazmatem).

Chybějící data: Neznáme data pro určení množství výstupů do atmosféry.

Nereprezentativnost dat: Neznáme přesný katodický výtěžek procesu. Z literatury 90 – 98%, pro výpočet použit 95%.

Nejistoty modelů: Při určení celkového množství vody byl model zjednodušen o hmotnost chemicky vázané vody (vstup) a o hmotnost odpařené vody (výstup) a o další kroky, mající spíše menší vliv na konečný výsledek.

Časová proměnlivost dat: Hodnoty pocházejí z uvedeného období let 2009 až 2011. V jiné době nemusí bilance odpovídat realitě.

Proměnlivost produktového systému: Odchylky systému od normálního chování jsou možné zejména výpočtem určeného proudového výtěžku.

Podílem z výsledné hodnoty lze vyjádřit nejistotu zejména u výstupů u niklu obsaženého v odpadní vodě $\pm 10\%$ a u vyloučeného kovového niklu $+3,2\%$ a $-5,3\%$. Ve vstupních datech je zanedbán přísun niklu vodou.

5.5.8 Spotřeba ostatních chemických látek

Přímo v niklovací lázni je využívána ještě kyselina boritá a leštící přísady. Kromě toho je lázeň doplňována kyselinou chlorovodíkovou a kyselinou sírovou, tyto látky jsou využívány na různých místech niklovací linky. Podnik bohužel neviduje tyto látky samostatně pro jednotlivé fáze na niklovací lince. Spotřebu evidovaných nebo orientačně určitelných látek na niklovací lince uvádí tabulka 13. Kyseliny tvoří během výroby soli, převážně s těžkými kovy, rozpouštějí nikl a nebo jsou následně neutralizovány v čistírně odpadních vod a vznikají hlavně vápenaté soli. Zbytky nikelnatých solí (SO_4^{2-} a Cl^-) reagují na anodě. Síranový anion se vybije, ale není schopný samostatné existence. Proto vzniká s vodou kyselina sírová a kyslík. Stejně se na anodě uvolňuje chlor, který odchází do odsávání. Na katodě se vylučuje kromě užitečného niklu ještě převážně vodík.

Tabulka 13: Ostatní látky spotřebované při niklování na celé niklovací lince za sledované období, včetně předúprav povrchů [kg].

Kyselina boritá tech	1 275.00
Kyselina sírová chemicky čistá 98%	9 290.00
Hydrogenvinan draselný	400.00
SUPRAGAL 672074	1 200.00
SUPRAGAL 674039	4 760.00
SUPRAGAL 672042 HYPER LUFT	275.00
SUPRAGAL 672021	325.00
PRAGOLOD 60 (SINALOD)	2 875.00
AQUA EX LOESUNG	350.00
Peroxid vodíku 35%	28 785.00
EnGraTech Conc CZ 1559	23 150.00
Pragogal 1051 – lesk	950.00
Pragogal 163 – sacharin	220.00
Pragogal 164 – smáčedlo	20.00
Síran nikelnatý	1 975.00

5.6 World Resources Company

Firma WRC GmbH ve Wurzen u Lipska (dále WRC) je jedním z podniků nadnárodní společnosti World Resources company a se zabývá zpracováním odpadních kalů s obsahem kovů následné využití. Takto lze v tomto podniku zpracovávat odpadní kaly s obsahem mědi, niklu, cínu, kobaltu, zinku a jejich kombinací. Zpracovávání zinkonosného kalu se však v současné době nevyplácí pro malý odbyt na trhu. Kaly jsou využívány hutěmi jako zdrojová surovina pro zpětné získávání obsažených kovů.

Výhodou takovéto recyklace je šetření přírodních zdrojů niklu a snížení environmentálních rizik těžby niklových rud.

Největší nevýhodou takovéto recyklace je nutnost dopravovat kaly na delší vzdálenosti a vyrobené koncentráty zpět do hutí. S tím jsou spojená environmentální

rizika, plynoucí z dopravy obecně, a navíc z dopravy látek s nebezpečným vlivem na životní prostředí v případě úniku.

Jedním z kritérií pro možnost zpracování kalů je koncentrace kovu, nebo kovů v kalu. Pro nikl platí, že se vyplácí zpracovávat galvanický kal s obsahem niklu nad 5% hmotnosti, přičemž je důležitý také obsah niklu v sušině.

Dalším kritériem pro zpracování je obsah nebezpečných látek. Ty nesmí být v kalu obsaženy ve velkých koncentracích, jinak nelze kal zpracovávat v tomto podniku ani následný produkt v metalurgickém průmyslu s ohledem na zdraví a životní prostředí.

5.6.1 Zpracování niklonosných kalů pro další využití

Firma WRC zdarma analyzuje vzorek zaslání kalu a na základě rozboru určí, zda je kal vhodný pro zpracování. Kaly jsou do areálu firmy přiváženy buď v kontejnerech nebo ve velkých pytlích. Firma může kromě lisovaných kalů v určité míře zpracovávat i vhodný kapalný odpad, který se přiváží v sudech.

Každý přivezený odpad je hned u vjezdu analyzován elektronickým ručním detektorem, který je citlivý na některé nebezpečné látky, mohoucí z kalu unikát. Pokud kal vyhovuje těmto vstupním parametrům, následuje odběr vzorků a jejich analýza v laboratoři. Ta probíhá na základě vylouhování kovů ze sušiny kalu pomocí kyseliny sírové. Dále se určují obsahy nebezpečných látek. Na základě těchto analýz je rozhodnuto o dalším zpracování.

Vlastní zpracování kalů má přípravnou fázi, kdy je na základě analýz kalů vytvořena jejich ideální směs.

Další fází je vysušení kalů. To probíhá termicky. Kal je nejprve vysušen a pak je upraven obsah vody na takové množství, které již dokáže zamezit prašnosti výsledného produktu. Výsledkem je tedy koncentrát, který obsahuje 20 – 25% hmotnosti vody.

Dvě starší zařízení využívají k termickému zbavování vody horkou páru. Do reaktoru je umístěn zpracováván kal. Pára o teplotě 450°C je vháněna ke kalu do zařízení, odkud odchází vháněná pára spolu s vypařenou vodou z kalu. Taková pára má teplotu 180°C, prochází přes filtr a je znovu ohřívána na 450°C, přebytečná voda (z páry) odchází na čistírnu odpadních vod.

Novější zařízení je v podniku umístěno od roku 2009 a pracuje pomocí horkého vzduchu. Materiál je doplňován průběžně a zařízení může pracovat nepřetržitě po dlouhou dobu. Na zpracováván kal je vháněn horký vzduch. Vzniká tak z kalu prach, který je doplňován vodou na ideální obsah. Místo této vody může být použit vhodný kapalný odpad. Horký vzduch spolu s párou je odváděn na filtraci (tzv. pračka vzduchu). Vzduch odchází částečně ven ze závodu, velká část ho ale prochází zpět do systému. Po průchodu přes tepelný výměník se vzduch ohřívá a je opět vháněn na neodvodněný kal. Voda odchází z filtrace vzduchu na čistírnu odpadních vod.

Podniková čistírna odpadních vod zpracovává odpadní vodu z výroby. Voda teče do sběrné nádoby, následuje oxidace. Používá se FeSO_4 , H_2SO_4 a H_2O_2 kvůli organickým příměsím. Používáno bylo na zkoušku i UV záření, které se neosvědčilo. Taková voda putuje na úpravu pH (pomocí vápenného mléka) na přibližně pH 9. Rozpuštěné těžké kovy se tak srážejí. Po sedimentaci jsou odděleny kaly, ty jsou

5.6.3 Uzavírání materiálového toku niklu pomocí recyklace kalu

Výsledný koncentrát je surovinou pro hutě, které ho zpracovávají podobně, jako přírodní rudy. Produktem může být opět kovový nikl nebo při postupech uvedených v rešeršní části i síran nikelnatý, který je na galvanické niklování využíván jako základní surovina. Při navázání na informace o kálech produkovaných firmou PRYM Zliv lze vyvodit, že z kalu s průměrnou hmotnostní koncentrací niklu 6,836 a průměrným obsahem sušiny 30,106% hmotnosti lze vytvořit produkt o podílu sušiny 75 – 80% a koncentrací niklu 17,0 – 18,2% niklu. Při zpracování přírodní rudy se běžně používají rudy s obsahem niklu 1 – 5%, které se navíc musejí dobývat.

Podnik PRYM Zliv vyprodukoval za sledované období 42 530 kg kalu s obsahem niklu, který by posloužil pro výrobu 16 005 kg 18,2% až 17 072 kg 17,0% koncentrátu, pokud by nebyl v podniku WRC míchán s jinými odpady. Recyklací tohoto kalu se tak teoreticky ušetřilo cca 58 000 kg 5% až 291 300 kg 1% niklonosné rudné horniny.

Firma WRC má v Evropě jediné zpracovatelské centrum v Německu, další evropské pobočky slouží pouze ke sběru kalů. Kaly převážejí ve velké míře automobily. Díky pobočkám lze alespoň stále častěji využívat k převozu kalů šetrnější vlakovou dopravu.

5.7 Shrnutí materiálových toků chemických látek při niklování

Do galvanického niklování vstupují mnohé chemické látky většinou ve formě vodných roztoků, kyselin nebo rozpustných solí, kovového niklu a solí niklu, elektrická energie, tepelná energie. Další energie je třeba pro provoz linky. Velmi náročná je tato výroba na vodu, především kvůli využívání průtočných oplachů. Z galvanického niklování vystupují převážně výrobky s kovovým povlakem niklu a odpadní voda. Odpadní voda obsahuje kromě značného množství nikelnatých solí i mnohé další látky a kyseliny, které jsou při neutralizaci v čistící stanici pomocí zásad převáděny na soli. Vzniká tak vyčištěná odpadní voda s různými obsahy látek (dle kvality čištění vody) a velké množství kalu. Kromě využitelného niklu jsou v kalu mnohé další látky, které v současné době využívat nelze, jsou to převážně vysrážené soli. I ve vyčištěné odpadní vodě je mnoho solí, které jsou obvykle dobře rozpustné. Tyto soli jsou obvykle méně sledovány, pokud neobsahují nebezpečné látky (jedná se zejména CaCl_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl a další). Prvky obsažené v těchto solích svůj materiálový tok neuzavírají. Na elektrodách vznikají unikající plyny (vodík, kyslík, chlor).

Ačkoli nedošlo k podrobné kvantifikaci množství spotřeby vody, je zřejmá její značná celková spotřeba. V podnicích PRYM a K-I-N se používá zejména pitná vodovodní voda, WRC při zpracování kalů doplňuje pitnou vodu o vodu z nádrže na sběr dešťové vody a může si dovolit recyklaci vyčištěné vody, podnik ASSA ABLOY používá technologickou vodu.

Nedošlo také ke kvantifikaci celkové elektrické energie. Největší rezervy ve využívání elektrické energie lze spatřit ve vyhřívání lázní topnými tělesy.

Nedošlo ke kvantifikaci látek vypuštěných do atmosféry u podniku PRYM. Lze pouze konstatovat, že toto množství výrazně snižují pračky vzduch praním pomocí

rozprašených kapének vody. Tyto pračky jsou např. ve firmě ASSA ALBLOY nebo ve firmě WRC a jsou používány zejména kvůli jiným látkám, z kovů např. proti úletům iontů chromu. Do atmosféry uniká zřejmě převážně chlor, kyselé roztoky a roztoky zmíněných solí ve vodných kapénkách odsáváním od povrchu lázní.

5.8 Identifikace rizik plynoucích z galvanického niklování

Z hlediska vstupních látek je možné nebezpečí úniku používaných látek do životního prostředí během dopravy a během manipulace při nehodách, nebo při nevhodném skladování. Jedná se především o soli niklu, kyseliny a další toxické či žíravé látky, které mohou být používány pro přípravu povrchů.

Při samotném pokovování jsou emitovány sloučeniny niklu a další látky kyselého charakteru z galvanické lázně v kapánkách roztoku do vzduchu, který může při nedostatečném odsávání pracoviště a dlouhodobé expozici způsobovat potíže formou chronického působení na dýchací systém. Může též vzniknout přecitlivělost na nikl spojená s kožním onemocněním. Vdechované sloučeniny mohou způsobovat rakovinu. V případě, že je odsávání pracoviště dostatečné dochází k emisím vlhkého vzduchu kyselého charakteru, který navíc obsahuje různé koncentrace niklu, který pak přispívá k celkové imisní koncentraci těžkých kovů, které mají charakteristické vlivy na životní prostředí. Při vyšším obsahu niklu v odpadní vodě, která je vypouštěná do povrchových odpadních vod může za určitých podmínek dojít k oslabení ekologické stability vodních ekosystémů pod výpustí a při dlouhodobém vypouštění i lokální kontaminaci dnových sedimentů.

6. Návrh vhodných opatření pro zmírnění environmentálních rizik při galvanickém niklování

6.1 Vodní hospodářství

Galvanické niklování je náročné na vodu, zejména na průtočné oplachy zboží mezi přípravnými kroky, před niklováním a po niklování. Na provozech je navíc často používána voda pitná. Pro snižování nároků na vodu nelze uvažovat o výhodném opětovném využití vody po vyčištění. Ta totiž obsahuje značné množství rozpustných solí, které by mohly mít nepříznivý vliv při jejich vnášení na jednotlivé lázně, zejména na niklovací lázeň. Jedním z teoreticky možných opatření je používat vodu z konečného průtočného oplachu po niklování na oplach před niklováním (obvykle po moření v kyselině). Tento oplach bývá buď průtočný a nebo neprůtočný, ale často měněný. Tímto opatřením by se teoreticky mohly z oplachu do lázně přenášet navíc pouze látky, které byly z lázně vyneseny. Proto by bylo vhodné tento postup zvážit a případně vyzkoušet u provozů, kde je nutno snížit náklady na vodu nebo je omezený zdroj vody. Znamenalo by to zde navíc umístit vyrovnávací nádrž na tuto vodu s čerpadlem a přepadem do čistírny odpadních vod, v případě neprůtočného oplachu před niklováním by stačilo tuto vodu přečerpat mezi oplachovými vanami v době nečinnosti linky, například mezi směny.

6.2 Spotřeba energie

Z hlediska přísunu elektrické energie je náročné vyhřívání lázní. Existují sice i lázně pracující studeně, ty ovšem často nevyklučují požadované povrchy, především lesklé. Proto je většina lázní vyhřívána na teplotu přes 50°C. Ve firmě K-I-N Praha je snaha nahromadit více výrobků určených k niklování před nahříváním a spuštěním linky, která pak pracuje v delším časovém intervalu (více po sobě jdoucích směn). Nedochozí tak k opakovanému nahřívání vychladlých lázní. Pokud toto řešení neohrožuje jiné ekonomické zájmy firmy, jako je rychlost výroby od zadání zakázky a podobné, lze toto řešení jen doporučit. Další možností by byla izolace lázně, aby neztrácela teplotu. Ta by vedla i ke stejnoměrnému rozdělení tepla po celém prostoru vany, to je ale již nyní vyřešeno mícháním lázně. Navíc toto řešení by muselo být proveditelné v souladu s ostatním vybavením linky (odsáváním, typem van a způsobem noření pokovovaných objektů do lázně).

6.3 Ekonomické oplachy

Ty mají za úkol snížit celkový výnos rozpuštěných cenných látek z galvanických lázní a současně snížit náročnost čištění Polachové vody. Lze zvolit jednostupňový nebo vícešupňový ekonomický oplach. Vodou s vynesnými látkami je z tohoto oplachu doplňován úbytek (odpar) galvanické lázně. Doporučením tedy je volit vícešupňový ekonomický oplach zejména u niklování tvarově komplikovaného a druhově pestrého zboží, např. v podniku K-I-N.

6.4 Anodický a katodický výtěžek

U mírně kyselých a leskle niklovacích lázní nečiní problém poměrně vysoký katodický výtěžek, přesto je užitečné udržovat kyselou lázeň na co nejvyšším pH, které ještě umožňuje vylučovat povrchy o požadované kvalitě, protože výtěžek anodický, který se skládá ze samovolného rozpouštění anod v kyselině a rozpouštění vyvolaného průchodem elektrického proudu, je ztelně vyšší při použití kyselějšího roztoku než při použití mírně kyselého elektrolytu.

6.5 Čištění vody a dělení kalů

Při čištění vody je vhodné v galvanovnách odpadní vodu dělit a mísit případně až v průběhu čištění, kdy může být alkalická voda použita na neutralizaci vody kyselé. V žádném případě však nelze v současnosti doporučit míšení odpadních vod obsahujících větší množství druhů kovů během úpravy během čištění vody. Čištění vody by mělo být ukončeno výstupem vody o požadované kvalitě, pokud možno v co nejstálější podobě v průběhu času bez velkých výkyvů. Cílová koncentrace látek pak závisí na dalším nakládání s vodou (např. kanalizačním řádu a požadavky obecní čistírny odpadních vod v případě vypouštění do obecní kanalizace). Dělení galvanického kalu podle skladby kovů je v současnosti stěžejní z důvodu uzavírání materiálových toků niklu a ostatních kovů. Bohužel tím neodpadá nutnost odstraňovat nakonec značné množství balastních nevyužitelných látek v kalu. Kal také nesmí obsahovat příliš dalších nebezpečných látek. Při projektování zneškodňování stanice a kalolisů by mělo být dbáno na to, aby vznikl kal o značné koncentraci sušiny a vysoké

koncentraci recyklovaného kovu v sušině. Sníží se tím náročnost dopravy i recyklace na energii a tím dojde ke zmírnění dopadů na životní prostředí i při cyklickém uzavírání materiálových toků.

6.6 Recyklace niklu z odpadní vody

Kromě recyklace niklu z kalu lze nikl recyklovat přímo z odpadní vody pomocí speciálního elektrolyzáru pracujícího na principu metody Chemelec. Tuto metodu by bylo vhodné zdokonalit tak, aby byl získaný nikl použitelný bez nutnosti odstraňovat jej z katodických desek, například používáním vhodných katod, které mohou být následně použity jako náhrady anod. Tato metoda, jak je uvedeno v rešerši, potřebuje upravené vody z niklování a navíc je méně účinná u vody z leskle niklovacích lázní.

6.7 Evidence celkového proudového množství, analýzy kalu a odpadní vody

V podnicích, které poskytly data, probíhá interní evidence dostatečná k tomu, aby bylo vypočteno celkové proudové množství. Tyto hodnoty mohou sloužit k výpočtu teoretického celkového výtěžku niklu z lázní. Pokud budou doplněny pravidelnými rozbory kalu a případně analýzami vody, vyjde téměř úplná bilance. Pokud bude bilance vypočtena navíc i při každé mírné změně technologie, lze vyzorovat účinnost jednotlivých postupů a vybrat jeden vhodný postup, který může v konečném důsledku znamenat i úsporu nákladů firmy. Podniky vyvážející kal za účelem recyklace obsažených kovů mají tu výhodu, že nákladné rozbory kalu provádí recyklační firma a ta je může výrobci niklových povlaků po dohodě poskytnout. Pro tato data by měla v podnicích vzniknout taková databáze, aby bylo možné z ní tuto bilanci snadno spočítat.

Uvažovat o takové databázi má smysl i z pohledu případného využití kontrolními orgány. Pokud by výrobce poskytl neveřejná data o celkovém proudovém množství, způsobu niklování, a spotřebě surovin obsahujících nikl, lze při dostatečně častých rozbořích vody a galvanických kalů provést výpočet a v případě hrubých nesrovnalostí odhalit nedodržení pravidel pro zacházení se znečištěnou vodou nebo nebezpečnými odpady. Kontrolní orgán by musel garantovat, že vnitropodniková data nebudou zneužita.

6.8 Doprava a skladování kalů

Doprava kalů za účelem odstranění a zejména recyklace může být značnou zátěží pro životní prostředí. Pomínou-li se rizika havárií a úniku nebezpečného odpadu do přírodních zdrojů, znamená často zhoršování imisní situace kolem dopravních tepen a většinou nadměrné využívání neobnovitelných zdrojů energie. Kromě snižování celkového množství kalů je také důležitá vhodně rozmístěná síť jejich zpracovatelů tak, aby alespoň došlo ke snížení obsahu vody, než bude kal dopraven na místo využití. Vhodné je také další rozšiřování sítě shromažďovacích center, z nich mohou být dopravovány kaly ve větších zásilkách s využitím šetrnější vlakové dopravy. Během dopravy a skladování je vhodné galvanické kaly chránit proti dešti, povodním a dalším vlivům, které mohou způsobit únik látek do životního prostředí.

6.9 Umístování záměrů galvanického pokovení niklem

Při umístování nových záměrů s větší výrobní kapacitou a při povolování nových záměrů je vhodné dodržovat několik zásad. Na tyto zásady by měly dbát státní orgány, například při zjišťovacím řízení procesu EIA.

- Záměry lze umístit jen tam, kde je dostatečný zdroj vody.
- Při vypouštění odpadní vody ze záměru do obecní kanalizace je nutností vhodně dimenzovaná čistírna odpadních vod z veřejné kanalizace, přičemž je třeba brát v úvahu i kvalitu a těsnost kanalizace. Nemusí stačit proto pouze dnes běžné stanovení smluvních limitů a poplatků za zvýšené náklady čištění vody v případě jejich překročení.
- Zejména při vypouštění vody z podnikové čistírny přímo do povrchové nebo podpovrchové vody není vhodné umístit niklovací provozy do oblastí, kde je přirozeně nebo kvůli antropogenním vlivům voda kyselějšího charakteru. Také tam, kde je voda měkká, není vhodné vypouštět vodu s větším obsahem niklu. Případné vyšší koncentrace niklu v odpadní vodě mohou potom ohrozit ekologickou rovnováhu především v malých horských a podhorských vodních tocích, zejména pokud činí vypouštěná voda značný díl celkového průtoku. Přitom koncentrace niklu dané zákonnými nebo smluvními limity (v případě vypouštění veřejnou kanalizací do čistírny) jsou nastaveny tak, že ve zmíněných nevhodných podmínkách mohou zařízení výrazně negativně ovlivnit biotu v povrchových vodách.
- Posouzení kumulace s ostatními vlivy by v případě galvanoven měla zahrnovat mimo jiné i povrchové úpravy jinými kovy. Na nepříznivé vlivy niklu působí synergicky např. měď, která je často využívána jako podkladový materiál před pokovení niklem.

7. Diskuze

Výsledky pohybu niklu přes hranice ČR jsou bohužel ochuzeny o výrobky obsahující nikl jen v malém podílu celkové hmoty, kterými jsou např. nerezové oceli nebo poniklované výrobky, ale také chemické sloučeniny obsahující nikl a nebo odpady s výrazným podílem niklu, kterými jsou například galvanické kaly. Zjistit proto kompletní toky niklu na makro-úrovni je obtížné. V USA byla provedena studie materiálových toků niklu pro strategii recyklace a 26% hmotnosti niklu se vůbec nepodařilo najít (U. S. Geological Survey, 2009). ČR však převyšuje dovoz pouze vývozem niklu v kategoriích niklového šrotu.

Z celosvětového hlediska jsou zdroje niklu a jeho sloučenin poměrně chudé a v budoucnu bude nutné zcela jistě vynakládat značné prostředky a množství energie proto, aby niklu na trhu nebyl nedostatek. Přitom nelze předvídat, jakým způsobem se změní současný trend zvyšující se spotřeby niklu ve světě. Na snížení závislosti na přírodních zdrojích by mohla mít vliv zvýšená recyklace niklu, jeho sloučenin a kovových slitin, v odpadech je ho již zřejmě značné množství. Na zvýšení spotřeby

může mít vliv vědecko technický rozvoj, včetně světové orientace na elektřinu jako uchovatelný zdroj energie, nikl je součástí mnoha akumulátorů.

Sloučeniny niklu včetně niklu v kovovém stavu mají toxické účinky na organismy, vždy však závisí na druhu a vitalitě jedince a zejména na podmínkách, ve kterých k expozici došlo. Tyto toxické účinky niklu lze rozdělit na akutní a chronické. Z hlediska chronických účinků se jedná o látky s bezprahovým působením, které mohou způsobit rakovinné bujení jak u člověka, tak u ostatních organismů. U některých organismů bylo již takové působení prokázáno i u expozice niklu ve formě kovového prášku. Přesto je nikl jednou z látek, která má široké uplatnění v moderních technologiích a je strategickou surovinou budoucnosti. Některé studie ukazují, že limitní hodnoty pro povrchové vody dané legislativou, mohou být za určitých okolností nedostatečně přísné.

K analýze materiálových toků se dá přistupovat z hlediska zkoumání toxických úniků systému nebo s cílem nalezení možností šetřit přírodní zdroje. Na rozdíl od metodiky pro posuzování materiálových toků na makro-úrovni, kde je pracováno s různými indikátory (v ČR se tomu věnuje Centrum pro otázky životního prostředí na Karlově univerzitě), je v této práci analyzována jedna fáze konkrétní výroby, která je ale hojně zastoupená. Ke kvantifikaci je využito známých materiálových toků a dostupných podnikových dat a je proveden rozbor vstupů a výstupů z fáze výroby niklového povlaku. Tato práce tedy pracuje pouze s tokem niklu. Pro kompletní posouzení všech vlivů niklování je třeba znát všechny vstupy a výstupy systému (HALADA, 2005). Zde lze tedy vyjádřit pouze dílčí dopady a opatření mohou být navržena pouze s opatrností, aby nebyly dopady přeneseny jinam. Kompletní materiálové toky se ale velmi těžko zjišťují. Je ale třeba brát v potaz, že výsledek je užitečný jen tehdy, pokud lze na základě výsledných vstupů kvantifikovat spotřebu přírodních zdrojů a na základě výstupů kvantifikovat již konečné materiály, které končí v přírodním prostředí. Při studiu materiálových toků a navazujících disciplín musíme začínat na zemi, vzlétnout můžeme, jak vysoko chceme, ale skončit musíme vždy zase na zemi (HALADA, 2005). Jedním z kvantifikovaných výstupů je niklová vrstva na výrobku. Je však třeba si uvědomit, že i kovový nikl se může během svého životního cyklu dostat z výrobku do životního prostředí ve formě rozpuštěné látky.

Z hlediska zdravotních rizik proběhl výzkum uvolňování niklu z domovních vodovodních instalací, který ukazuje na zdravotní rizika niklu rozpuštěného ve vodě dlouho stojící v nových vodovodních instalacích. Ve vodě se přes noc rozpustí značné množství niklu a výsledná koncentrace může být nebezpečná. Současně je ale třeba připomenout, že Světová zdravotnická organizace (WHO) doporučuje zvýšit limit niklu v pitné vodě až na 0,07 mg/l. Takový limit by v ČR přesahoval např. i současné limity pro povrchové vody, které jsou 0,05 mg/l niklu v povrchové vodě, pokud je využívána jako zdroj pitné vody tak 0,02 mg/l (KOŽÍŠEK a kol., 2010).

Únikem niklu z výrobků, ať už pokovených nebo vyrobených ze slitin niklu, např. nerezových ocelí, se zabývá mnoho norem. Z důvodu vysokého podílu lidí přecitlivělých na nikl tak musí být testovány některé výrobky na toto uvolňování v tzv. solných komorách, které testují korozi niklu z kovového materiálu, nebo v solném roztoku napodobujícím pot.

Výpočet v praktické části práce byl zaměřen na šetření zdrojů surovin a na zmírnění uvolňování nebezpečných nikelnatých sloučenin do životního prostředí ve dvou vybraných podnicích v ČR. Dva podniky poskytly data o spotřebě chemických látek, koncentraci niklu v kalech a ve vypouštěné vodě. Dále musely podniky uvolnit ke zveřejnění část dat o postupech pokovování. Tato práce je veřejně dostupná a podniky nemohly z pochopitelných důvodů uvolnit údaje o přesných množstvích produkce a detaily výroby jednotlivých druhů výrobků, proto se pro tuto práci musíme spokojit s orientačními a nejčastěji používanými hodnotami, které sloužily mimo jiné pro výpočet proudového množství. V podniku K-I-N nebylo k dispozici větší množství uspokojivých rozborů kalu, výpočet bilance v tomto podniku proto tratí zejména na tomto faktu. Přesto zde bylo zjištěno, že orientačně spočítaný podíl niklu převedeného na poniklované zboží je nižší, než v případě výsledné bilance v podniku PRYM. To může být z části dáno přítomností pouze 1° ekonomického oplachu, z části to může být způsobeno širší škálou pokovovaného zboží různých tvarů, které zadržují více roztoku při vyzvednutí bubny z lázně a ten je přenášen do roztoku ekonomického a pak dále. Podnik PRYM používá lázeň s vyšším obsahem chloridu. Výrazným nedostatkem podniku K-I-N je čištění odpadní vody, ze kterého odchází do kanalizace občas poměrně velké množství niklu, který může být doplňován dalšími těžkými kovy z ostatní výroby, a zejména absence oddělování čištěné vody tak, aby v závěru čištění vznikala kal s vyšším obsahem niklu samostatně, nyní se jedná o směs kalů ze zinkování, mědění a niklování, což je z hlediska případné recyklace kalů nežádoucí jev a kal tak musí být nákladně odstraňován jako nebezpečný odpad. Lze se domnívat, že oddělení těchto vod by se v dlouhodobém horizontu mohlo vyplatit i finančně.

Podnik PRYM provozuje modernější galvanickou linku a zejména čistírnu odpadních vod, kde je čištění vody z niklování odděleno. Nikl vysrážený ve vzniklém kalu lze recyklovat. Výsledky bilance jsou tak uspokojivé, i když pro výpočet výstupu kovového niklu byly použity nejčastěji používané hodnoty pro pokovení jehel.

Na základě výpočtu bilance v podniku PRYM lze usoudit, že při znalosti neveřejných přesných dat galvanoven lze na základě pravidelných rozborů kalu a vody vysledovat případné závažné nedostatky či úniky niklu z výroby, kromě samotných úspor v podniku by tohoto teoreticky mohly využít v budoucnu i kontrolní orgány.

Suroviny z galvanických kalů jako náhrady rud kovů vyrábí firma WRC. Princip výroby spočívá ve vysoušení kalů, čímž se zvýší jejich koncentrace a sníží mimo jiné náklady na dopravu kalu do zpracovávajících hutí. Výpočet změn v koncentraci galvanického kalu, jehož původcem je PRYM, lze usoudit, že výsledný produkt je vysoce koncentrovaný ve srovnání s přírodními surovinami a jeho využitím lze dosáhnout ušetření značné části energie a zároveň ušetřit část přírodních zásob niklu na Zemi. Při neoddělování kalů a jejich následném odstraňování je naopak znehodnocena více než ¼ niklu použitého pro výrobu niklových vrstev hromadným způsobem.

Bohužel se nepodařilo přesněji kvantifikovat podíl látek obsahujících nikl vypuštěných do atmosféry. Ten se sice jeví jako minimální vůči celkovým bilancím, má však negativní vliv na životní prostředí v bezprostředním okolí výroby i v malých množstvích.

Z hlediska ochrany životního prostředí a zdraví je nutné nakládat s nebezpečnými látkami, vodou z niklování a galvanickými kaly podle legislativních pravidel a podle doporučení formulovaných v předchozí kapitole.

Šetření niklem by mělo být jednou z hlavních priorit podniků. Nikl je poměrně nákladnou surovinou, konečná cena niklu upraveného na vhodné anody pro galvanické pokovování se pohybuje v současnosti kolem 400 Kč/kg i více. Vzhledem k úbytku niklu v těžných ložiscích se jeho cena může v budoucnu zvýšit.

Bylo by vhodné prostudovat uzavírání materiálových toků jednotlivých druhů poniklovaných výrobků po skončení jejich životnosti. Tato práce ve svém rozsahu nemůže zhodnotit již následné nakládání s výrobky po použití. Jedním z důvodů je druhová pestrost poniklovaných výrobků, jimž se tato práce věnuje. Nežádoucí efekt u výrobků hromadně niklovaných, pro jejichž výrobu byly bilance spočítány, je jejich malá hmotnost, ekonomicky se tedy zřejmě uživatelům často nevyplácí je třídít a recyklovat ani jako základní materiál, natož recyklovat jejich tenký niklový povlak samotný. Obtížná recyklace galvanických kalů, byť se jedná až o druhý nejvýznamnější produkt, může celkovým množstvím recyklovaného niklu převyšovat skutečně recyklované množství niklu na výrobcích pro denní použití.

Jedním z míst, kde se provádí kompletní recyklace niklu v různých formách včetně zpracovaných a nezpracovaných galvanických kalů je UmicoreGroup v městské části Hoboken belgického Antverpen. Čistý recyklovaný kovový nikl je zde výsledkem konečné rafinace. Je jedním z největších podniků na světě, zabývající se kompletní recyklací neželezných kovů (VANBELLEN, 2010).

8. Závěr

Česká republika nemá své využitelné přírodní zdroje niklu a tak dovoz převažuje nad vývozem. Vývozu niklu z ČR vévodí niklový šrot.

Nikl je surovinou strategickou a zároveň deficitní. To vede k vysoké ceně niklu na trhu a ta má pozitivní vliv na celkovou ochotu recyklovat tento prvek, leč použití prvku recyklaci komplikuje. Galvanické pokovování spolu s chemickým pokovováním spotřebuje v současnosti poměrně malý podíl vyrobeného niklu, specifika tohoto oboru ale vedou ke značně rozšířeným možnostem znečištění vody. Problematika recyklace niklu není doposud uspokojivě vyřešena a to vede k neustále velké světové spotřebě tohoto kovu. Nikl se těží na několika málo místech na světě z chudých rud, přibližně třetina světové produkce pochází ze dvou měst Norilsk a Sudbury. Světová produkce niklu se v současnosti pohybuje kolem 1,5 milionu tun a neustále stoupá. V budoucnu bude nutno proto otevřít nové niklové doly.

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi látky s nebezpečnými vlastnostmi buď pro zdraví lidí nebo pro životní prostředí. Evropská legislativa proto nutí výrobce chemických látek, obsahujících nikl uvádět obsahy sloučenin v bezpečnostních listech chemických přípravků. I malé koncentrace niklu v odpadní vodě mohou způsobit jeho ukládání na určitých místech, kde je navázán v komplexních látkách a ukládán po dobu mnoha let. Takto nahromaděný nikl se může náhle uvolnit například z dnových usazenin při zvýšení průtoku v korytě toku a zhoršit tím kvalitu vody i dlouho po jeho vypuštění.

Galvanické pokovování je poměrně rozšířenou chemickou výrobou. Různě velké podniky se zaměřením na povrchové úpravy jsou na mnoha místech v ČR i ve světě, všude tam, kde je přítomna výroba zejména kovového zboží, vyžadujícího kvalitní protikorozní ochranu nebo lesklý a v případě černého niklového povlaku i jiný (černý lesk, černý mat a odstíny hnědé) vzhled. Dále se pokovuje i zboží z nekovových materiálů. To vede k rozšíření environmentálních rizik používání nebezpečných látek do různých výrob.

Vypočtené bilance ukazují, že v případě hromadného lesklého niklování v bubnech je využito na výrobek jen asi 60 – 70% vstupního niklu. Zbylý kov odchází převážně do galvanického kalu při čištění vod z niklování. Právě kvalita čištění vody a separace niklových kalů od ostatních je klíčová v uzavírání materiálových toků niklu a při zábraně úniku niklu do životního prostředí, zejména s odpadní vodou. V práci se nepodařilo uspokojivě kvantifikovat podíl niklu vypuštěný do atmosféry. Je možné též používat k recyklaci niklu přímo z odtékající vody v elektrolyzáru typu Chemelec. Tato varianta se nejeví vhodná pro menší provozy z důvodu vysokých nároků na obsluhu.

Recyklací galvanického kalu lze ušetřit velké množství přírodní rudy. Nevýhodou recyklace jsou negativní dopady na životní prostředí z dopravy, přesto při ní dochází ke značné úspoře energie a negativních vlivů na životní prostředí při těžbě.

Přehled literatury a použitých zdrojů

- BABICH, H., STOZKY, G., 1983: Temperature, pH, salinity, hardness, and particulates mediate nickel toxicity to eubacteria, an actinomycete, and yeasts in lake, simulated estuarine, and sea waters. *Aquatic Toxicology* 3, s.195-208.
- BIRGE, W.J., BLACK, J.A., 1980: Aquatic toxicology of nickel. In: World Health Organization, 1991: Environmental health criteria 108 – Nickel, online: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>, cit. 2. 2. 2012. ISBN 92-4-157108-X.
- BRADLEY, K., 2011: Nickel applications & uses, Shanghai, online: <http://www.nickelinstitute.org/~Media/Files/Presentations/NickelApplicationsandUsesShanghai0511.pdf>, cit. 12. 1. 2012.
- CENEK, M., JINDRA, J., JON, M., KAZELLE, J., KOZUMPÍK, J., VRBA, J., 2003: Akumulátory – od principu k praxi. FCC Public, 248 s. ISBN 80-86534-03-0.
- CENIA, Ministerstvo životního prostředí, 2011: IRZ – Nikl a jeho sloučeniny (jako Ni). Online: http://www.irz.cz/repository/latky/nikl_a_jeho_slouceniny.pdf, cit. 15.12.2011.
- CENIA, Ministerstvo životního prostředí, 2009: IRZ – Příručka pro ohlašování. 112 s. ISBN 978-80-7212-514-2.
- COTTON, F. A. a WILKINSON, G., 1973: Anorganická chemie. Academia, Praha, 1102 s.
- DVOŘÁK, J., KORYTA, J., BOHÁČOVÁ, V., 1966: Elektrochemie. Academia, 321 s.
- European communities, 2008: European Union Risk Assessment Report – Nickel. Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, 1715 s. Online: http://esis.jrc.ec.europa.eu/doc/existing-chemicals/risk_assessment/REPORT/nickelreport311.pdf, cit. 1. 2. 2012.
- GREENWOOD, N., EARNSHAW, A., JURSIK, F., 1993: Chemie prvků. Informatorium, Praha, 793 s. ISBN 80-854-2738-9.
- HALADA, K., 2005: Industrial Ecology and Input-Output. Economics: an Introduction. *Economics System Research*, svazek 17, č. 4, s. 349 – 364.

- HAVELKA, J. a ROHOŽNÍK, L., 1990: Ložiska rud. SNTL, Praha, 389 s. ISBN 80-03-00506-X
- HOLEČEK, S., STOLAŘ, P., ŠERÁK, J., 1999: Kovové konstrukční materiály II. Vydavatelství VŠCHT, Praha, s. 115 – 259. ISBN 80-708-0350-9.
- HYRŠLOVÁ, J., VANĚČEK, V., 2002: Manažerské účetnictví pro potřeby environmentálního řízení (environmentální manažerské účetnictví). Online: http://www.enviweb.cz/download/ea/kniha_ema_2002.pdf, 103 s., cit. 19.4.2012.
- Chemelec s.r.o., 1996: Operation Manual for Chemelec Unit. Chemelec s.r.o., 37 s.
- IKB - Deutsche Industrie Bank, 2006: Oborová zpráva IKB - Trhy se surovinami, online: http://www.ikb-leasing.cz/de/Informationen/veroeffentlichungen/daten/rohstoffe/IKB_Rohstoffe_CZ.pdf, cit. 15. 1. 2012.
- JANDOVÁ, J., LENCOVÁ, S., 1998: Recyklace zinku z odpadních galvanických kalů. Odpady Praha 98, Sborník přednášek, s. 44-47, SOP ČR.
- JELÍNEK, L., PARŠCHOVÁ, H., PAIDAR, M., MIŠTOVÁ, E., 2009: Destilační a separační metody v úpravě vody. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 172 s. ISBN 978-80-7080-705-7.
- KEPÁK, F., 2005: Průmyslové odpady 1. část. Fakulta životního prostředí UJEP Ústí nad Labem, 200 s. ISBN 80-7044-709-5.
- KLIKORKA, J., HÁJEK, B., VOTÍNSKÝ J., 1989: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha, 592 s.
- KOPEC, R., MAŠTALÍŘ, R., MUDROCH, O., 1955: Přehled galvanotechniky. Vydavatelstvo ROH – Práce, 470 s.
- KOŽÍŠEK, F., JELIGOVÁ, H., NĚMCOVÁ, V., 2010: Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitné vodě. Hygiena 2010 55, s. 40 – 45.
- KRAUS, V., 2000: Povrchy a jejich úpravy. Západočeská univerzita v Plzni, 218 s. ISBN 80-7082-668-1.
- Nickel Institut, 2008: Nickel Producing Industries, online: <http://www.nipera.org/HealthScience/ProductionAndUse/NickelProducingIndustries.aspx>, cit. 2. 3. 2012.

- Nickel Institut 2012a: Nickel Using Industries, online: <http://www.nipera.org/HealthScience/ProductionAndUse/NickelUsingIndustries.aspx>, cit. 2. 3. 2012.
- Nickel Institut 2012b: Summary of The Toxicity Of Nickel Compounds, online: <http://www.nipera.org/HealthScience/AboutThisGuide/SummaryToxicityNickelCompounds.aspx>, cit. 2. 3. 2012.
- OSTRÁ, V., 2009. Pokovování plastů. Povrcháři 9, s. 4 – 6. Online: http://povrchari.cz/kestazeni/200909_povrchari.pdf, cit. 19. 4. 2012.
- REMTOVÁ, K., 2003: Čistší produkce. Ministerstvo životního prostředí, Praha, 27 s. ISBN 80-7212-260-6.
- SEDLÁČEK, V., 1957: Neželezné kovy: Hutnické výrobky a jejich použití. SNTL, Praha, 219 s.
- SHY Z., 1986: Acute nickel carbonyl poisoning: a report of 179 cases. British Journal of Industrial Medicine 43: 422-424. Online: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1007675/pdf/brjindmed00170-0062.pdf>, cit. 12. 1. 2012.
- SOUDEK, P., PETROVÁ, Š., BENEŠOVÁ, D., KOTYZA, J., VANĚK, T., 2008: Fytoremediace a možnost zvýšení jejich účinnosti. Chemické listy 102: s. 346 – 352.
- TULKA, J., 2005: Povrchové úpravy materiálů. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, 135 s. ISBN 80-214-3062-1.
- U. S. Geological Survey, 2009: Nickel Recycling in the United States in 2004, Flow studies for recycling metal commodities in the United States. Online: http://pubs.usgs.gov/circ/circ1196-Z/pdf/circ1196-Z_v1-1.pdf, cit. 20. 4. 2012.
- U. S. Geological Survey, 2010: Mineral commodity summaries – Nickel, online: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2010-nicke.pdf>, cit. 5. 2. 2012.
- VANBELLEN, F., 2010: Cupital Markets Event on Recycling. Umicore Group, 24 s.
- WEBSTER, J. D., PARKER, T. F., ALFREY, A. C., SMYTHE, W.R., KUBO, H., NEAL, G., HULL, A. R., 1980: Acute nickel intoxication by dialysis – Abstrakt, online: <http://www.annals.org/content/92/5/631.short>, cit. 2. 3. 2012.

- WILLIAMS, S. L., AULENBACH, D. B., CLESCERI, N. L., 1974: Sources and distribution of trace metals in aquatic environments. In: RUBIN, A. J.: Aqueous-environmental chemistry of metals. Ann Argot Science Publishers, Inc., Michigan, s. 77 – 127. ISBN 0-250-40060-X.
- World Health Organization, 1991: Environmental health criteria 108 – Nickel, online: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc108.htm>, cit. 2. 2. 2012. ISBN 92-4-157108-X
- YAFFA, J., 2007: For One Business, Polluted Clouds Have Silvery Linings. N. Y. Times, 12. 7. 2007. Online: http://www.nytimes.com/2007/07/12/world/europe/12norilsk.html?_r=1&ref=world.

Citované internetové zdroje:

- CAS, 2012: CAS Registry and CAS Registry Numbers. Online: <http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/regsyst.html>, cit. 20. 4. 2012.
- Celní správa ČR, 2012: Chemické látky a přípravky. Online: <http://www.celnisprava.cz/cz/dalsi-kompetence/ochrana-spolecnosti-a-zivotniho-prostredi/Stranky/chemicke-latky-a-pripravky.aspx>, cit. 20.4.2012.
- ČSÚ, 2012: Veřejná databáze. Online: <http://vdb.czso.cz/vdbvo/uvod.jsp>, cit. 18. 3. 2012.
- GaBi Software, 2012: GaBi Software. Online: <http://www.gabi-software.com/ce-eu-english/software/gabi-software/>, cit. 4.3.2012.
- CHLAP – Registr chemických látek a přípravků. Online: <https://snzr.ksrzis.cz/snzr/ozn/>, cit. 8. 9. 2011.

SimaPro, 2012: About SimaPro. Online: <http://www.simapro.co.uk/aboutsimapro.html>, cit. 4. 3. 2012.

Citované právní předpisy:

- Basilejská úmluva o kontrole pohybu nebezpečných odpadů přes hranice států a jejich zneškodňování, Basilej 1989.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1013/2006 o přepravě odpadů, v platném znění.

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, v platném znění.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2150/2002 o statistice odpadů, pokud jde o prováděcí pravomoci svěřené Komisi, v platném znění.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 166/2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek a kterým se mění směrnice Rady 91/689/EHS a 96/61/ES, v platném znění.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 440/2008, kterým se stanoví zkušební metody podle nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek, v platném znění.
- Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, v platném znění.
- Nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí, v platném znění.
- Nařízení vlády č. 197/2003 Sb., o plánu odpadového hospodářství České republiky, v platném znění.
- Nařízení vlády č. 350/2002 Sb., kterým se stanoví imisní limity a podmínky a způsob sledování, posuzování, hodnocení a řízení kvality ovzduší, v platném znění.
- Nařízení vlády 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, v platném znění.
- Rozhodnutí Komise č. 2000/532/EC, kterým se nahrazuje rozhodnutí 94/3/ES, kterým se stanoví seznam odpadů podle čl. 1 písm. a) směrnice Rady 75/442/EHS o odpadech, a rozhodnutí Rady 94/904/ES, kterým se stanoví seznam nebezpečných odpadů ve smyslu čl. 1 odst. 4 směrnice Rady 91/689/EHS o nebezpečných odpadech, v platném znění.
- Směrnice Rady 67/548/EHS o sblížení právních a správních předpisů týkajících se klasifikace, balení a označování nebezpečných látek, v platném znění.
- Směrnice Rady č. 75/442/EHS o odpadech, zrušena.
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 98/2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic, v platném znění.

- Vyhláška č. 13/1994 Sb., Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, v platném znění.
- Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, v platném znění.
- Vyhláška č. 265/2010 Sb. o poskytování informací o některých nebezpečných chemických přípravcích (zrušena).
- Vyhláška č. 381/2001 Sb., Vyhláška Ministerstva životního prostředí, kterou se stanoví Katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů), v platném znění.
- Vyhláška č. 376/2001 Sb., Vyhláška Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zdravotnictví o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů, v platném znění.
- Vyhláška č. 386/2001 Sb., Vyhláška Ministerstva životního prostředí o podrobnostech nakládání s odpady, v platném znění.
- Vyhláška 428/2004 Sb., o získání odborné způsobilosti k nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, v platném znění.
- Zákon č. 25/2008 o integrovaném registru znečišťování životního prostředí a integrovaném systému plnění ohlašovacích povinností v oblasti životního prostředí a o změně některých zákonů, v platném znění.
- Zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), v platném znění.
- Zákon č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o posuzování vlivů na životní prostředí), v platném znění.
- Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, v platném znění.
- Zákon č. 154/2010 Sb., kterým se mění zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů, v platném znění.

- Zákon č. 258/2000 Sb. o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, v platném znění.
- Zákon č. 350/2011 o chemických látkách a směsích a o změně některých zákonů (chemický zákon), v současnosti již neplatný.
- Zákon č. č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých zákonů, v platném znění.

Přílohy

Příloha 1: Klasifikace základních složek niklovacích lázní (CHLAP, 2011).

Klasifikace: Síran nikelnatý (CHLAP, 2011).

Název látky	Síran nikelnatý heptahydrát
Číslo CAS	10101-98-1
Číslo ES	232-104-9
Indexové číslo	028-009-00-5
Klasifikace látky	Carc. Cat. 3, Podezření na karcinogenitu; T, Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním; Xn, Zdraví škodlivý při požití; N, Nebezpečný pro životní prostředí
Příslušné věty	R22-40-42/43-50/53 Zdraví škodlivý při požití. Podezření na karcinogenní účinky. Může vyvolat senzibilizaci při vdechování a při styku s kůží. Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nevratné účinky ve vodním prostředí.

Klasifikace: Chlorid nikelnatý (CHLAP, 2011).

Název látky	Chlorid nikelnatý hexahydrát
Číslo CAS	7791-20-0
Číslo ES	231-743-0
Indexové číslo	028-011-00-6
Klasifikace látky	Carc. Cat. 1, Karcinogenita, kategorie 1A; Muta. Cat.3, Podezření na mutagenní účinky; T, Toxický při požití; Repr. Cat.2, Toxický pro reprodukci; Xi, Dráždivý; N, Nebezpečný pro životní prostředí
Příslušné věty	R49-68-61-23/25-48/23-38-42/43-50/53 Může vyvolat rakovinu při vdechování. Možné nebezpečí nevratných účinků. Může poškodit plod v těle matky. Toxický též při vdechování a při požití. Nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním. Dráždí kůži. Může vyvolat senzibilizaci při vdechování a při styku s kůží. Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.

Klasifikace: Kyselina sírová (CHLAP, 2011).

Název látky	Kyselina sírová
Číslo CAS	7664-93-9
Číslo ES	231-639-5
Indexové číslo	016-020-00-8
Klasifikace látky	C, Žíravý
Příslušné věty	R34: Způsobuje poleptání.

Klasifikace: Kyselina chlorovodíková

Název látky	Kyselina chlorovodíková, Kyselina solná
Číslo CAS	7647-01-0
Číslo ES	231-595-7
Indexové číslo	017-002-01-X
Klasifikace látky	C, Žíravý
Příslušné věty	R34-37: Způsobuje poleptání. Dráždí dýchací orgány.

Klasifikace: Kyselina boritá

Název látky	Kyselina boritá
Číslo CAS	10043-35-3
Číslo ES	233-139-2
Indexové číslo	005-007-00-2
Klasifikace látky	T, Toxický; Repr. kat. 2, Možná toxicita pro reprodukci
Příslušné věty	R60-61: Může poškodit reprodukční schopnost. Může poškodit plod v těle matky.

Příloha 2: Toky niklu přes hranice ČR kromě kovového šrotu a toky niklového šrotu přes hranice ČR (ČSÚ, 2012).

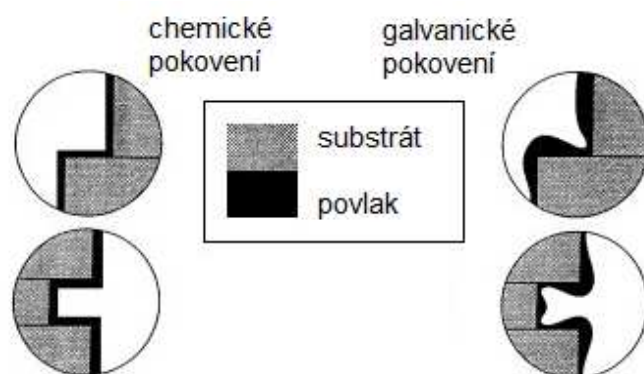
Toky niklu přes hranice ČR bez niklového šrotu (ČSÚ, 2012).

Rok	2008	2009	2010	2011
Dovoz [t]	5 734	3 906	4 435	5 796
Vývoz [t]	1 158	505	496	620
Bilance (dovoz mínus vývoz) [t]	4 577	3 401	3 939	5 176

Toky niklového šrotu přes hranice ČR (ČSÚ, 2012).

Rok	2008	2009	2010	2011
Dovoz [t]	473	1 468	1 257	178
Vývoz [t]	776	2 420	4 647	3 826
Bilance (dovoz mínus vývoz) [t]	-303	-952	-3 390	-3 648

Příloha 3: Nerovnoměrnost galvanicky vyloučených vrstev (OSTRÁ, 2009).



Příloha 4: Fotografie niklovací linky v podniku PRYM.



Příloha 5: Niklové destičky v anodových koších ponořených do lázně.



Příloha 6: Buben se zbožím ve dvoustupňovém oplachu v podniku PRYM.



Příloha 7: Zázemí obsluhy zneškodňovací stanice v podniku PRYM.



Příloha 8: Kalolis.



Příloha 9: Galvanický kal s obsahem niklu.



Příloha 11: Vývoj těžby niklu podle zemí (U. S. Geological Survey, 2009).

