

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ-TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA**

**Hornicko-geologická fakulta**  
Institut environmentálního inženýrství



**Možnosti získávání kovů z elektronického odpadu  
loužením**

**Possibilities of Metals Obtaining from Electronic Waste by Leaching**

Diplomová práce

Autor:

Bc. Tereza Grabovská

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Hornicko-geologická fakulta  
Institut environmentálního inženýrství

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Tereza Grabovská**

Studijní program: N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor: 3904T022 Zpracování a zneškodňování odpadů

Téma: Možnosti získávání kovů z elektronického odpadu loužením  
Possibilities of Metals Obtaining from Electronic Waste by Leaching

Zásady pro vypracování:

Osnova:

- 1)Úvod
- 2)Charakteristika elektroodpadu, možnosti recyklace elektronického odpadu
- 3)Bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*
- 4)Praktická část – výtěžnost kovů bakteriálním loužením
- 5)Vyhodnocení praktické části
- 6)Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

- KRIŠTOFOVÁ, Dana. Recyklace ušlechtilých kovů. 1. vyd. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2001. 110 s. ISBN 80-7078-939-5.
- BROŽOVÁ, Silvie. Elektroodpad - analýza a možnosti využití. Vyd. 1. Ostrava, 2008, 99 s. ISBN 978-80-248-1867-2.
- KRIŠTOFOVÁ, Dana. Kovy a Životní prostředí: Environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu. 1. vyd. Ostrava: VSB- Technická univerzita Ostrava, 2005. 64 s. ISBN 80-248-0740-8.
- AFZAL GHAURI. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. 2007, s. 180-188. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.04.007.
- MARŠÁLEK, Jaroslav. *Thiobacillus ferrooxidans* a jeho kultivace v procesu biologického loužení rud. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1979.

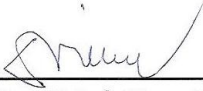
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2012

Datum odevzdání: 30.04.2013



  
prof. Ing. Vojtech Dirner, CSc.  
vedoucí institutu

  
prof. Ing. Vladimír Slivka, CSc., dr.h.c.  
děkan fakulty

## Prohlášení

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracovala samostatně a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

- Byla jsem seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.

- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).

- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.

- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>

- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne 22. 4. 2013

  
.....  
Bc. Tereza Grabovská

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu práce, panu Ing. Jaroslavu Závadovi, Ph.D., za cenné rady, připomínky a komentáře, ochotu a obětavost při zpracování mé diplomové práce.

Rovněž bych chtěla poděkovat panu Ing. Karlu Lachovi, CSc. za ochotu, cenné připomínky a zejména provedení analýzy vzorků.

Anotace:

Předložená diplomová práce se zabývá získáváním kovů z desek plošných spojů loužením v bakteriální kultuře *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Na úvod je seznámení s elektroodpadem, dále popisují metody recyklace a zpracování elektroodpadu. V dalších kapitolách popisují průběh bakteriálního loužení a experimenty jiných autorů. Seznámení s druhem bakterie *A. ferrooxidans*. V praktické části je uveden pokus, který jsem prováděla a jeho následné vyhodnocení.

Klíčová slova: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, elektroodpad, deska s plošnými spoji, měď

Summary:

This thesis is engaged obtaining of metals from leaching of printed circuit boards sources in bacterial culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. At the beginning of the introduction to Electrical and Electronic Equipment, and describes methods of recycling and treatment of WEEE. In the following chapters I describe the course of bacterial leaching experiments and other authors. Introduction to the kind of bacterium *A. ferrooxidans*. The practical part includes the experiments which I realized and subsequent evaluation.

Keywords: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, WEEE, printed circuit boards, copper

## Seznam použitých zkratk

AAS	Atomový absorpční spektrometr
AT.F.	Acidithiobacillus ferrooxidans
ATP	Adenosintrifosfát
EEZ	Elektrická a elektronická zařízení
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
OEEZ	Odpad z elektrických a elektronických zařízení
PCB	Polychlorované bifenyly či desky s plošnými spoji
VŠB-TUO	Vysoká škola báňská – technická univerzita Ostrava

## Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Elektroodpad</b> .....	<b>2</b>
2.1	Složení elektroodpadu.....	2
2.2	Kovy v elektronickém odpadu.....	5
2.2.1	Měď – Cu.....	6
2.2.2	Cín – Sn.....	8
2.3	Metody zpracování elektroodpadu.....	9
2.3.1	Mechanické metody.....	10
2.3.2	Pyrometalurgické metody.....	11
2.3.3	Hydrometalurgické zpracování elektroodpadu.....	12
<b>3</b>	<b>Biohydrometalurgické zpracování elektroodpadu</b> .....	<b>14</b>
3.1	Biohydrometalurgie.....	14
3.2	Mechanismus oxidace mikroorganismy.....	16
3.2.1	Přímé bakteriální loužení.....	16
3.2.2	Nepřímé bakteriální loužení.....	17
3.3	Faktory ovlivňující bakteriální loužení kovů.....	19
3.3.1	Živiny.....	19
3.3.2	Přístup O <sub>2</sub> a CO <sub>2</sub> .....	19
3.3.3	Vliv pH.....	20
3.3.4	Vliv teploty.....	20
3.3.5	Minerální substráty.....	20
3.3.6	Vliv poměru tuhé a kapalné fáze.....	21
3.4	Výhody a nevýhody bakteriálního loužení.....	21
3.5	Biohydrometalurgie v praxi.....	21

<b>4</b>	<b>Charakteristika bakterií druhu <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i></b> .....	<b>32</b>
4.1	Fyziologie a biochemie .....	32
4.2	Morfologie.....	33
4.3	Podmínky pro život bakteriální kultury <i>A.ferrooxidans</i> .....	35
<b>5</b>	<b>Praktická část</b> .....	<b>37</b>
5.1	Příprava vzorku .....	37
5.2	Příprava loužicího roztoku .....	39
5.3	Proces loužení .....	40
5.4	Analýza vzorků .....	43
5.4.1	Výsledky analýzy.....	45
5.5	Vyhodnocení výsledků.....	46
<b>6</b>	<b>Závěr</b> .....	<b>53</b>
	<b>Literatura</b> .....	<b>55</b>
	<b>Seznam obrázků</b> .....	<b>60</b>
	<b>Seznam tabulek</b> .....	<b>61</b>
	<b>Seznam grafů</b> .....	<b>62</b>



# 1 Úvod

V dnešní době si život bez elektrických a elektronických zařízení nedokážeme představit. Tato zařízení jsou všude kolem nás a jejich množství rapidně stoupá. Dnes to již není pouze potřeba a ulehčení v každodenním životě, nýbrž se dá říct, že i móda. Stále novější mobilní telefony, výkonnější notebooky a jiná elektronika. Řada z nás jde tzv. s módou a měnit převážně mobily po krátké době je zcela běžné. S tímto je ale spjata celá řada otázek, kam s tímto rychle rostoucím odpadem, jak jej ekonomicky a ekologicky zlikvidovat a v neposlední řadě nejlépe opětovně využít.

Řada elektronických zařízení obsahuje části, které jsou ručně demontovatelné a dají se z nich dalším zpracováním vytěsnit různé kovy, které by sloužily pro výrobu nových zařízení. Pro příklad můžeme uvést grafické a zvukové karty z PC, součásti uvnitř mobilních telefonů a také desky s plošnými spoji. Tento postup šetří přírodní zdroj a jejich těžbu, a tímto má pozitivní dopad na životní prostředí. Ukládáním elektroodpadu na skládky přicházíme nejen o cenné a dále využitelné kovy, ale uvolněné kovy do půdy a ovzduší mají na životní prostředí pro změnu negativní dopad. Otázkou však zůstává, jak ekonomicky a nejšetrněji k životnímu prostředí tyto kovy z elektroodpadu nazpět získat. Pomalu se rozvíjející obor biohydrometalurgie, jejímž principem je loužení v bakteriální kultuře, je jednou z možných, k životnímu prostředí šetrných metod získávání kovů.

Cílem mé diplomové práce je ověřit, zda je jedna bakteriální kultura rodu *Acidithiobacillus* schopná ovlivnit výtěžnost kovů z elektronického odpadu a zda je tato metoda účinná. Loužení proběhne za přesně daných optimálních podmínek a bude využita vysoká koncentrace elektronického odpadu na objem. Pro účely mé práce je právě zmiňovaná deska s plošnými spoji předmětem mého experimentu na množství vytěžených kovů, konkrétně mědi, cínu, zlata, stříbra, paládia a olova.

## 2 Elektroodpad

Odpad z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ), též elektroodpad, můžeme definovat jako směs různých kovů, jejich slitin a sloučenin, plastů, keramiky, skla, dřeva či papíru. Složení tohoto odpadu závisí zejména na jeho stáří, druhu zařízení či jeho velikosti. Díky neustálému vývoji a také módnímu trendu je to nejrychleji rostoucí odpad.

### 2.1 Složení elektroodpadu

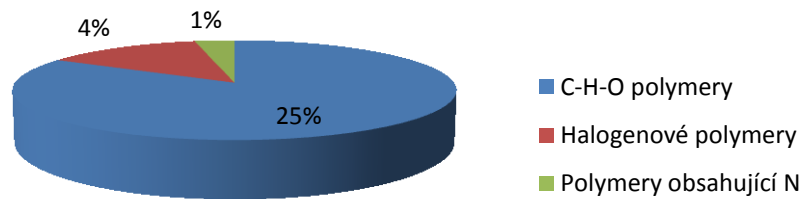
V dnešní době jsou z elektrického a elektronického šrotu recyklovány železné kovy (železo, litina, oceli), neželezné kovy (Cu, Al, Pb, Sn, Ni, Zn), vzácné kovy (Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ga, In) a čisté homogenní plasty, pryž a sklo.

Vzhledem k obsahu toxických složek, vyžaduje intenzivnější pozornost tento elektroodpad [1]

- a) Kondenzátory s obsahem PCB
- b) Baterie (rtuťové, lithiové, olověné, nikl-kadmiové)
- c) Desky s tištěnými spoji, vybavené součástkami s obsahem škodlivých látek
- d) Skleněný odpad z obrazovek a další olovnatá skla
- e) Fyzikálně inertní skla podobná obrazovkám
- f) Výbojky, fluorescenční elektronky, zářivky a žárovky s obsahem rtuti ve formě odpadního skla a střepů nebo fyzikálně inertní formě
- g) Součástky obsahující rtuť
- h) Elektrická a elektronická zařízení a součástky s ekologicky významným množstvím škodlivých látek (chladicí oleje, chladicí a klimatizační zařízení, nebo systémy s chlor-fluor-uhlovodíky, aj.)
- i) Karbonizované kabely, elektrický a elektronický šrot určený pro drcení (včetně drcených desek tištěných spojů), popílky s obsahem ušlechtilých kovů pocházející ze spalování desek tištěných spojů

Toxické látky v elektroodpadu obsažené, mají negativní dopad právě na životní prostředí a to díky jejich prosakování do půd či uvolňování do ovzduší. Z tohoto důvodu je stále větší prioritou recyklace těchto zařízení a zamezení tak ukládání na skládky.

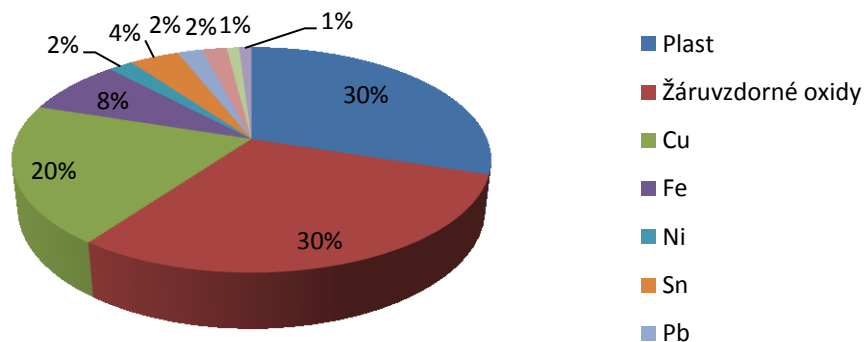
Elektronický odpad je složen zvláště z plastů ( $\approx 30\%$ ), žáruvzdorných oxidů ( $\approx 30\%$ ) a kovů ( $\approx 40\%$ ). Plastická část je vyrobena především z C-H-O polymerů jako polyethylen, polypropylen, polyester aj. a tvoří  $> 25\%$ . Zbývá část jsou plasty halogenidové ( $< 5\%$ ) a nitrogenové polymery ( $< 1\%$ ). [1]



Obrázek 1: Složení plastů v elektroodpadu [1]

Hlavní složkou žáruvzdorných oxidů je křemík (15%).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (6%), oxidy alkalických zemin (6%) a zhruba 3% tvoří ostatní příměsi jako je slída.

Kovy, které jsou v odpadu obsaženy, můžeme rozdělit do dvou skupin, a to základní a ušlechtilé. 39% v odpadu tvoří kovy základní, mezi které řadíme Cu (20%), Fe (8%), Ni (2%), Sn (4%), Pb (2%) a Zn (1%). Mezi ušlechtilé kovy patří se svým obsahem  $\approx 0,1\%$  Au,  $\approx 0,2\%$  Ag a  $\approx 0,005\%$  Pd. Níže graficky znázorněno složení. [1]



Obrázek 2: Složení elektronického odpadu [1]

Získáním těchto kovů a opětovným využitím při výrobě nových zařízení, šetříme energii, která byla důležitá při zpracování surovin z přírodních materiálů [2]. Nejčastěji je recyklováno železo, měď, hliník, měkké a tvrdé plasty a sklo. Při výrobě nových elektrozařízení je použito celé řady kovů, jako Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Sn a řada dalších. [1]

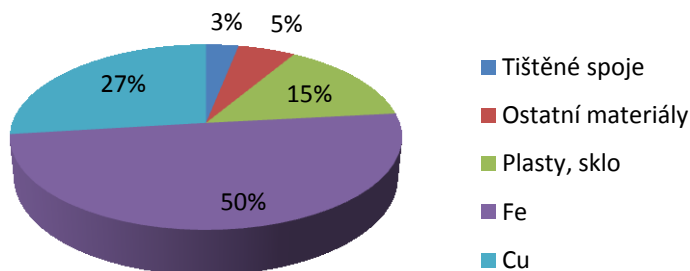
Složení elektronického systému závisí na řadě faktorů, zejména na zemi původu, výrobci, velikosti a stáří zařízení. Pro představu níže uvádím v tabulce průměrné materiálové složení elektronických jednotek. [1]

Tabulka 1: Průměrné materiálové složení elektronických součástek [1]

Elektronická jednotka	Železo a jeho slitiny	Neželezné kovy	Plasty	Sklo	Elektro součástky	Ostatní
<b>Elektronika a přístroje do domácnosti (hm. %)</b>						
<b>Osobní počítače</b>	32	18	23	15	12	-
<b>Televizní přijímače</b>	9,9	3	9,5	56,9	8	12,7
<b>Autorádia</b>	52	8,3	6,9	-	31	1,8
<b>Reproduktory</b>	2,5	2,5	31	-	1,5	62,5
<b>Kávovary</b>	7,4	6	61,6	16,2	7,9	0,9
<b>Fény</b>	50,5	1	14,8	-	20,9	12,8

#### Osobní PC

Samotný vyřazený počítač obsahuje Fe (48%), Cu (26,1%), plasty a sklo (14,2%), polovodičové součástky a ostatní materiály (5,3%), Al a ušlechtilá ocel (3,4%), materiál s obsahem ušlechtilých kovů – **tištěné spoje** (3%).



Obrázek 3: Složení odpadu tvořeného pouze počítači [1]

Níže je uvedena tabulka jednotlivých kovů, jaké procento zaujímají v tištěných spojích.

Tabulka 2: Obsah jednotlivých kovů v tištěných spojích [1]

Kov	Obsah (kg/t)
<b>Měď</b>	120
<b>Nikl</b>	12
<b>Olovo</b>	10
<b>Cín</b>	9
<b>Železo</b>	5
<b>Zinek</b>	3
<b>Stříbro</b>	1,8-3,0
<b>Zlato</b>	0,2-0,45
<b>Paládium</b>	0,3-0,4

## 2.2 Kovy v elektronickém odpadu

Získávání kovů z druhotných surovin a snižování ekologické zátěže cestou recyklace je proces značně složitý. Primární suroviny pro výrobu ušlechtilých kovů se dnes v české republice netěží, takže jediným jeho zdrojem jsou druhotné suroviny. [22]

Jednotlivé kovy:

**Sb** - malé množství antimonu je obsaženo v samozhášecích přísadách, a to ve formě chloridu antimonitého nebo oxidu antimonitého.

**As** – ve formě arzenidu galia se v malém množství nachází uvnitř světelných diod (LED)

**Fe, Al** – využívá se pro výrobu rámu a krytů pro konstrukční účely

**Be** – malý obsah berylia ve formě slitiny s mědí (obvykle 98 % Cu a 2 % Be) může být přítomno ve zdírkách starších základních desek

**Cd** – kadmium se nachází v některých součástkách s PCB, jako jsou rezistory a povrchově montované čipy, infračervené detektory a polovodiče. Malý obsah nalezneme rovněž v plátovaných kontaktech, spínačích či při konstrukci počítače.

**Cu** – měď využívající se jako hlavní vodící prvek uvnitř elektronických zařízení, nalezneme ji v PCB součástech, kabelech a elektromagnetech, obrazovkách a v paměti počítače. Procentuální zastoupení mědi v kabelech je v rozmezí 20 – 45 %.

**Cr** – chrom se používá jako přísada zvyšující tvrdost nebo jako protikorozní přísada v ocelových krytech a také jako dekorační kov při konečných pracích.

**Pb** – ve skleněné matici každé čelní desky obrazovky a kónusu je přibližně obsaženo 2 – 3 % olova v nerozpustné formě tj. asi 27 % z celkového složení obrazovky. Olovo je obsaženo rovněž mezi komponenty k deskám tištěných spojů a ke svařování spojů.

**Hg** – rtuť se nachází v malých lampách zajišťující prosvětlování ve světelných diodách, rtuť může být také v malém množství baterií a deskách s tištěnými spoji.

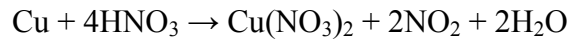
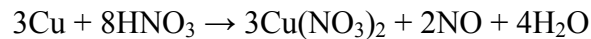
**Au, Pt, Ag** – ušlechtilé kovy jako například zlato, platina a stříbro se využívají jako vodivý materiál především v konektorech. 85% spotřeby zlata jde do výroby šperků, 10% představuje průmyslové využití, 3% na výrobu mincí a 2% stomatologie. Stříbro se využívá z 37% v průmyslu, 29% ve fotografickém průmyslu, 28% výroba šperků a 6% je použito na výrobu mincí. [1, 36]

### 2.2.1 Měď – Cu

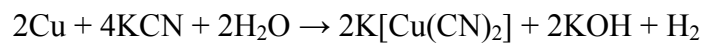
Měď (chemická značka Cu, latinsky Cuprum) je ušlechtilý kovový prvek načervenalé barvy, používaný člověkem již od starověku. V období Římské říše se měď těžila hlavně na Kypru, proto dostala název cyprium (kov Kypru), později se zkrátil na cuprum. [33] Měď je nezbytný stopový prvek, který je součástí mnoha proteinů a účastní se různých biologických procesů nezbytných pro udržení života. Současně může být v nadměrnějším množství toxická. Nejvýraznějším chronickým výsledkem je poškození jater. [23]

Měď je červený, houževnatý a měkký kov. Na vlhkém vzduchu se její povrch pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů typické zelené barvy. Má velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivost, dobře se mechanicky zpracovává a je odolná proti atmosférické korozi. Je základní součástí řady velmi důležitých slitin a mimořádně důležitý pro elektrotechniku. Měď je v zemské kůře přítomna poměrně vzácně. Odhaduje se, že její obsah činí 55 – 70 ppm (mg/kg). [24] V přírodě se nachází především v nerostech, kterých je kolem 600. Například chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , malachit  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ , azurit  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ , cubanit a mnoho dalších. [21]

Výborně se rozpouští ve zředěné  $\text{HNO}_3$  za vývoje  $\text{NO}$ , v koncentrované  $\text{HNO}_3$  za vývoje  $\text{NO}_2$ , v koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$  za vzniku  $\text{SO}_2$ . V neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští: [21]



V roztocích alkalických kyanidů se rozpouští za vývoje vodíku:



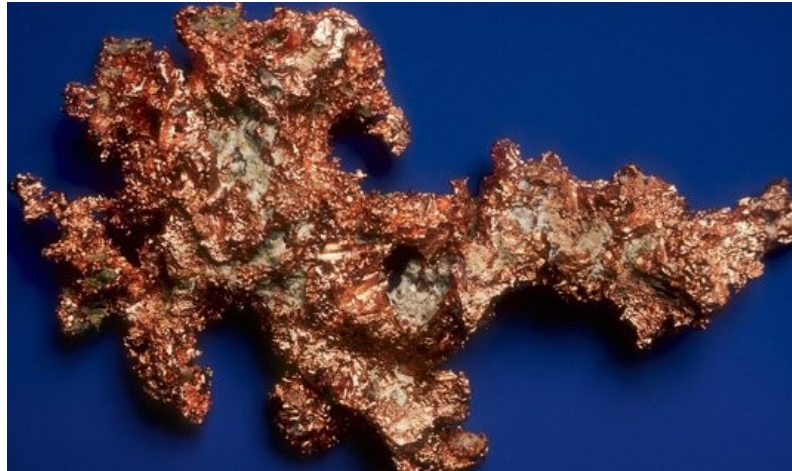
Výhody mědi: [25]

- 100% recyklovatelná, a to nekonečně
- Recyklace mědi snižuje spotřebu energie až o 85% ve srovnání s primární
- Recyklace mědi snižuje těžbu přírodních zdrojů
- Recyklace mědi zmírňuje problémy spojené s nakládáním s odpady
- Jeden z mála materiálů, který nepodléhá rozkladu nebo ztrátě chemických vlastností během recyklace
- Extrémní odolnost a trvanlivost

Přibližně 20 % vyrobené mědi se od 80.tých let minulého století získává biologickým loužením (*bioleaching*) sulfidických rud covellinu a chalkosinu. Na rudu se působí vyluhovacím roztokem s obsahem acidofilních chemolitotrofních bakterií rodu *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* a dalších. Chemolitotrofní bakterie získávají energii oxidací anorganických sloučenin. [21]

Hlavním producentem a exportérem mědi je Chile, kde se ročně vytěží 5,5 milionu tun mědi (zhruba třetina světové těžby). Dalšími významnými exportéry jsou Peru, Indonésie, Austrálie a Kanada. Roste také produkce z takzvaných frontier markets v čele se Zambií, Kazachstánem a Mongolskem. Většina mědi proudí do Asie (Čína, Indie, Japonsko a Korea). [26].

Nejvyšší spotřeba mědi je v elektrotechnickém průmyslu a to 54%. Poté ve stavebnictví 15%, strojírenství 13%, doprava 11% a ostatní využití 7%. [35]



Obrázek 4: Přírodní forma mědi (Cu) (autor: profimedia.cz) [26]

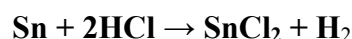
### 2.2.2 Cín – Sn

Cín, chemická značka Sn (lat. Stannum), patří mezi kovy, které jsou známy lidstvu již od starověku především jako součást slitiny zvané bronz. Má velmi nízký bod tání a je dobře kujný a odolný vůči korozi. Nachází využití při výrobě slitin (bronz, pájky, ložiskový kov), v potravinářství při dlouhodobém uchovávání potravin (pocínování konzerv, cínové fólie) a při výrobě uměleckých předmětů. [32]

Je to stříbrobílý lesklý kov, není příliš tvrdý, ale je značně tažný. Lze jej válcovat na velmi tenké fólie. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenství:  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$ . Hlavní cínovou rudou je kasiterit neboli cínovec, chemicky oxid cínčitý  $\text{SnO}_2$ , který obsahuje 78,62 % cínu. Další, ale vzácná cínová ruda, je například stannin  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$ . [32]

#### Reakce cínu: [25]

1. Cín se při reakci s horkou koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou (HCl) oxiduje na chlorid cínatý.

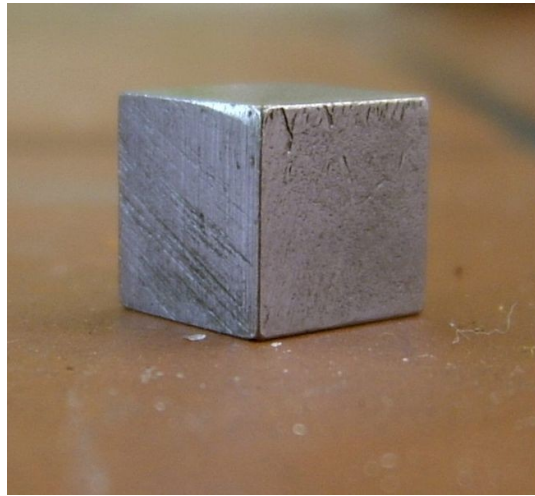


2. Cín se při reakci s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oxiduje na síran cínatý.





3. Cín se při reakci se zředěnou kyselinou dusičnou ( $\text{HNO}_3$ ) oxiduje na dusičnan cínatý.



Obrázek 5: Kostka cínu [27]

Použití cínu: [24]

- povrchová úprava méně odolných kovů
- Sn je odolný vzduchu, vodě, zředěným kyselinám i zásadám
- bílý plech (= konzervy)
- slitiny: bronzы = Sn + Cu, ložiskové kovy = Sn + Sb + Cu + Pb, **pájky = Sn + Pb**, liteřina = Sn + Sb + Pb

### 2.3 Metody zpracování elektroodpadu

Převážná část složení z vyřazených EEZ je znovu využitelná, použitelná pro výrobu nových výrobků a šetří tak vstupní suroviny. Z tohoto důvodu je důležitý zpětný odběr těchto zařízení a následná recyklace. Ukládáním tohoto odpadu na skládky přicházíme zejména o ušlechtilé kovy, zlato, platinu aj, ale také jiné kovy, jako měď, cín apod. Tyto kovy jsou opět použitelné pro nové výrobky a jejich znovuzískání z odpadu šetří přírodní zdroje a jejich těžbu. Dle mého dotazníkového průzkumu, který jsem provedla v rámci bakalářské práce, mělo 74% dotazovaných ve svém okolí sběrnou elektroodpadu. [34]

Tento odpad zpracováváme několika metodami a to konkrétně mechanickými metodami, které jsou prvotním zpracováním elektroodpadu. Kovy, obsažené v elektroodpadu, získáváme zpět pomocí metod pyrometalurgických

a hydrometalurgických. Jednou z čím dál častěji aplikovaných technologií je metoda biohydrometalurgická, neboli bakteriální loužení, které si více přiblížíme v samostatné kapitole č. 3.

### 2.3.1 Mechanické metody

Principem této metody je zmenšení velikosti elektroodpadu a jeho rozřídění. U elektronického odpadu je důležité ručně či částečně mechanizovaně, demontovat součásti s obsahem cenných kovů, tzn. transformátory, chladicí tělesa, baterie, kabely, vodivé desky, cívky, kondenzátory, motory a také části s obsahem nebezpečných látek, např. kondenzátory s PCB, rtuťové spínače apod.

Separovaný odpad má své další využití u zpracovatelských firem, které je použijí pro výroby nových výrobků. Např. kovový šrot je dodáván do oceláren a kovohutí, plasty se nadrtí a využijí se pro nové výrobky aj.

Využívá se těchto technologií:

- Ruční demontáž
- Drcení, mletí, třídění
- Separace jednotlivých složek
- Rafinace

Mechanickým metodám předchází ruční demontáž, kdy se z vyřazených EEZ demontují jednotlivé části, které jsou vykupovány společnostmi. Ty z nich těží drahé kovy a využijí je pro výrobu nových produktů. Tato metoda je nenahraditelná v případě zpracování televizních obrazovek. Ta se musí nepoškozená upevnit do stroje, který obrazovku rozpůlí na dvě části. Je zbavena nebezpečné vrstvy luminoforu a čisté sklo předáno do skláren.

#### **Mechanická demontáž**

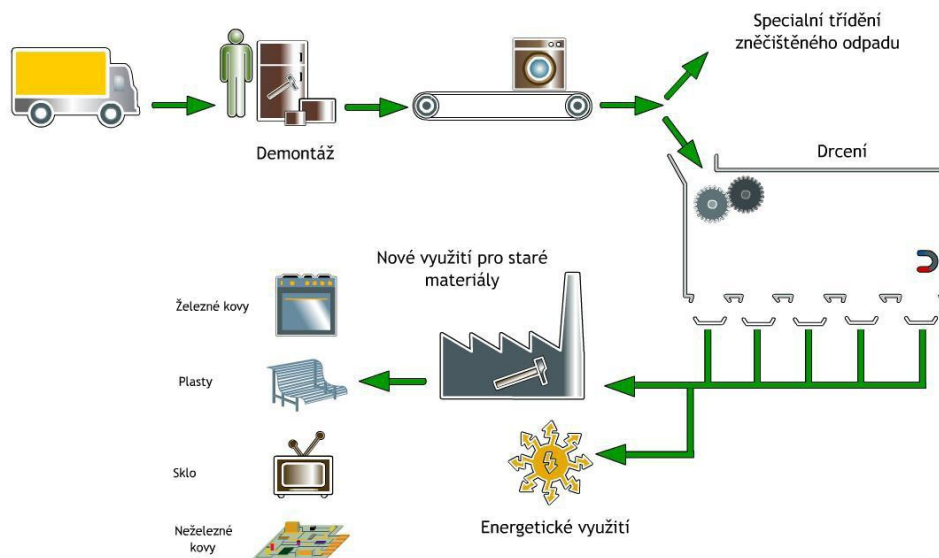
Využívá se drtičů, mlýnů a třidičů a to různých kapacit a hrubostí frakcí. Čím větší kapacita drtiče, tím samozřejmě větší množství zpracovaného elektrošrotu.

## Separace jednotlivých složek

Rozdrcený materiál je následně tříděn na jednotlivé frakce, dle požadavků konečného odběratele a požadované ceně. Využívá se např. elektromagnetické, magnetické separace či separace vzduchem na oddělení plastů od kovů.

## Rafinace

Nežádoucí nečistoty z finálních produktů jsou odstraňovány pomocí klasických rafinačních technologií.



Obrázek 6: Obecné schéma recyklační linky [7]

### 2.3.2 Pyrometalurgické metody

Tyto metody využívají procesů pyrolýzy, tavení v plazmové, obloukové nebo šachtové peci, struskování, spékání a reakcí s plynnou fází za vysokých teplot. Případné plastické hmoty či jiné organické složky, odstraníme jejich spálením v tavenině kovů nebo v peci. Toto je obvyklý způsob jejich odstranění. [3]

Elektrotechnické součástky jako jsou konektory, tištěné spoje nebo integrované obvody se mísí v peci s roztaveným olovem. Plasty vyhoří, železo a část barevných kovů

plavou na povrchu taveniny a odtud se stahují. Do roztaveného olova přechází většina ušlechtilých kovů. Tavenina se následně prohání vzduchem, většina olova a obecných kovů se zoxiduje a odstraní jako struska. Zbývá část olova obohacená o drahé kovy se podrobí rafinaci. [3]

Dalším způsobem recyklace elektroodpadu je jeho termické spálení v pyrolýzním bubnu (rotační peci). Šnekovým podavačem se rozmělněné komponenty dávají do pece spolu s koksem. Ve Venturiho pračkách se s pomocí přísady vápenného mléka provádí čištění plynu. Pevné produkty procesu jsou složeny ze směsi železa, neželezných kovů, skelných vláken s koksem a keramiky. [3]

Výhodou těchto tavicích dějů je schopnost zpracovat všechny druhy elektroodpadu. Nevýhodou je poněkud špatná ekologická šetrnost, neboť vzniká struska s obsahem těžkých kovů a odplyny z hoření plastů. Dalšími nevýhodami jsou:

- Keramické a skleněné složky zvětšují množství strusky v pecích, čímž zároveň rostou ztráty ušlechtilých i základních kovů
- Vysoký obsah mědi v odpadu zvyšuje množství tuhých emisí, které snižují recyklaci kovu přímou cestou
- Plasty a jiné izolační materiály bývají zdrojem znečištění životního prostředí při jejich odstraňování (neplatí pro vysokou pec a šachtovou pec s dospalováním). [3]

### 2.3.3 Hydrometalurgické zpracování elektroodpadu

Hlavní technologií je loužení roztříděného materiálu vhodným vyluhovacím činidlem. Získané výluhy jsou zpracovány na kov těmito metodami:

- elektrolýzou výluhu
- cementací
- tlakovou redukcí

Dalším možným zpracováním čistého výluhu na chemický koncentrát jsou metody:

- destilačním a chemické srážení
- absorpce
- krystalizace
- iontová výměna
- chemickým srážením
- extrakce

Výhodou je možnost zpracovávat chudé i bohaté materiály na obsah kovů (od g/t až do 10kg/t). Procesy probíhají za nízkých teplot. Hydrometalurgickými metodami získáme větší výtěžnost ušlechtilých kovů, na rozdíl od pyrometalurgických metod. Velmi podstatnou výhodou jsou nižší provozní náklady a spotřeba energie a hlavně lepší možnost ochrany životního prostředí.

Mezi nevýhody metody řadíme především nízkou životnost zařízení vlivem používání agresivních chemikálií. Ke svému chodu využívá drahé konstrukční materiály, kterými jsou titan, sklo a antikorozi ocel. Vznikají silně zasolené odpadní vody s obsahem  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a do okolního prostředí unikají látky  $\text{NO}_x$  a  $\text{SO}_2$ . Velké objemy loužicích činidel. A podstatnou nevýhodou je také neschopnost okamžitě reagovat na změnu složení zpracovávaného materiálu. [1,3]

Do oblasti hydrometalurgie můžeme zařadit nový vědní obor – **biohydrometalurgii**, které se věnují v samostatné kapitole č. 3.

### 3 Biohydrometalurgické zpracování elektroodpadu

Jak už bylo zmíněno, tato metoda zpracování elektroodpadu patří do metod z oblasti hydrometalurgického zpracování. Metalurgie sama o sobě má počátek už před mnoha lety, kdy se lidé snažili získat z rud kovy.

Vyvinula se tzv. biotechnologie, technologie, která využívá látkové přeměny mikroorganismů a dalo by se říct, že sama příroda a člověk nevědomky využíval důsledky těchto procesů. Biotechnologie zahrnuje poznatky z několika vědních oborů, jako mikrobiologie, biochemie, chemie a jiných průmyslových odvětví. [6]

Biotechnologie se vyvíjela v těchto etapách: [6]

1. Etapa byla již ve starověku v roce 1886, kdy člověk začal mikroorganismy využívat a je toto nazváno termínem tzv. Prabiotechnologie. V tomto období byly objeveny bakterie, a právě zmíněný rok 1886 byl v oblasti biotechnologií přelomový díky vědci Luise Pasteura, který dokázal např., že etanolové, mléčné a máselné kvašení způsobují mikroorganismy.
2. Etapa v období let 1886-1940 má zásluhu ve vývoji technologií na výrobu čistých produktů – etanolu, kyseliny citrónové, acetonu apod.
3. Etapa, která byla opět přelomovou a to v letech 1940-1960: byl objeven penicilin a technologické postupy na výrobu antibiotik se dále rozvíjely
4. Etapa v letech 1960 – 1975 má zásluhu v oblasti objevů vakcín a enzymů
5. Etapa se řadí od roku 1975 až do současnosti a zahrnuje rozvoj genetického inženýrství, proteinové chemie kultivace buněčných tkání apod.

#### 3.1 Biohydrometalurgie

Vědci Colmer a Hinkl, kteří poprvé v roce 1947 izolovali z důlních vod bakterii *Thiobacillus ferrooxidans*, položili základ vzniku nového vědního oboru **biohydrometalurgie**. Jedná se o proces rozpouštění kovů bakteriemi, nazývané též bioloužení či bakteriální loužení a setkáme se s tímto procesem všude tam, kde se mikroorganismy nachází a mají vhodné podmínky pro svůj růst. [5]

Rozvoj právě zmíněného bakteriálního loužení nastal v průběhu 50.tých a 60.tých let. V rámci tehdejšího ČSSR byl zahájen výzkum až v 60.tých letech, kdy rovněž byla v provozu jedna linka biologického loužení mědi na závodě Smolník (ŽB Spišská Nová Ves). Metoda bioloužení se řadí mezi metody perspektivní a stále se rozvíjí. Právě thiónové bakterie, jako *Thiobacillus ferrooxidans*, mají zásluhu na proces loužení a jejich aktivní přítomnost je důležitá pro správný a účinný proces loužení. [5]

### **Bakteriální loužení**

Bioloužení zaujímá stále významnější pozici a je častěji této metody využíváno převážně v laboratorním měřítku. Tuto metodu můžeme zařadit mezi ekonomickou alternativu, méně náročnou technologii, na což je v dnešní době kladen velký důraz.

Tato metoda spočívá v biokatalytickém urychlování oxidačních procesů v důsledku čehož se těžce rozpustné sulfidy oxidují na snadno rozpustné sírany. Jednoduše řečeno, je to způsob, jak můžeme pomocí mikroorganismů izolovat z prvotních i druhotných surovin významné kovy. Mikroorganismy, které se používají pro bakteriální loužení, můžeme rozdělit na: [3]

**a) Autotrofní (chemolitotrofní) organismy** – energii získávají chemickou přeměnou anorganických látek (např.  $\text{NH}_3$ , S,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ , sloučeniny Fe atd.). Jsou také schopny fotosyntézou vázat světelnou energii v chemickou (zelené rostliny, řasy..).

K autotrofním bakteriím patří například zástupci rodu *Acidithiobacillus*.

**b) Heterotrofní organismy** – pro svůj růst využívají organické látky, jako jsou organické kyseliny, uhlovodíky, proteiny apod. K těmto zástupcům patří například parazitické mikroorganismy, plísně a kvasinky.

**c) Mixotrofní organismy** - typ výživy některých rostlin, které jsou nebo mohou být současně nebo střídavě autotrofní (tj. fotosyntetizují) i heterotrofní (tj. přijímají organické látky z prostředí), např. masožravé rostliny, zelení bičíkovci, některé řasy. [3]

Bakteriální rozpouštění sulfidů kovů zprostředkovávají bakterie z rodu *Acidithiobacillus*, a to zvláště *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*, bakterie *Leptospirillum ferrooxidans* a bakterie rodu *Sulfolobus* aj. energii pro svůj růst a přežití získávají především z oxidace síry a železa, které je obsaženo ve zpracovávané surovině. [4]

### 3.2 Mechanismus oxidace mikroorganismy

V současnosti jsou procesy biogenní katalýzy oxidace minerálních surovin založeny převážně na aktivitě bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*. Tyto bakterie přeměňují těžce rozpustné kovové sírany.

Bakteriální loužení sulfidických minerálů se uskutečňuje pomocí dvou mechanismů – přímé a nepřímé oxidace.

#### 3.2.1 Přímé bakteriální loužení

Při přímém bakteriálním loužení dochází k přímému kontaktu mezi bakterií a povrchem sulfidického minerálu. Během biochemické reakce bakterie zprostředkovávají přeměnu nerozpustných sulfidů kovů na rozpustné sírany. Oxidace na síran se uskutečňuje v několika enzymaticky katalyzovaných krocích. Podmínkou je, aby byl povrch minerálu před oxidací ve vodním prostředí disociován a takto uvolněný sulfidový anion mohl vstoupit do metabolismu bakterie: [3]



Enzymatické systémy bakterií zachytí sulfidový iont a oxidují jej na síran.

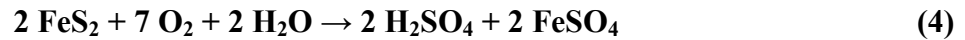


Tímto se posune rovnováha disociace ve směru rozpustného síranu, což umožňuje další disociaci nerozpustného sulfidu. Podmínkou reakce je přísun kyslíku.





Pro příklad uvedeme oxidace pyritu, který je během přímého bakteriálního loužení oxidován na síran železitý dle rovnice:

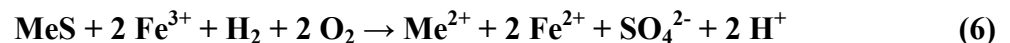


Oxidace železnatého kationtu kyslíkem je exotermická reakce. Při hodnotách pH nad 5,5, se jedná o velmi rychlou reakci. S poklesem pH v průběhu loužení klesá i rychlost oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  a to s každým poklesem pH o jednotku klesne rychlost oxidace 100x. Dostane-li se pH na hodnoty 2-3,5, není již rychlost kyselosti prostředí dále ovlivňována. Přesto však *Acidithiobacillus ferrooxidans* svým katalytickým účinkem několikanásobně zvyšuje rychlost oxidace právě i v kyselém prostředí. [3]

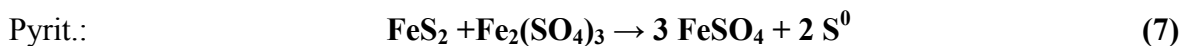
### 3.2.2 Nepřímé bakteriální loužení

K nepřímé extrakci kovů z rudy dochází při interakci minerálu s meziprodukty nebo koncovými produkty metabolismu mikroorganismů. Podstatou nepřímého loužení je oxidace substrátu síranem železitým za vzniku síranu extrahovaného kovu, síranu železnatého a u sulfidů taky elementární síry. [3]

Bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* opakovaně oxidují dvojmocné železo na trojmocné, které pak působí jako oxidační činidlo. Tyto přeměny probíhají čistě chemicky při aerobních i anaerobních podmínkách dle následujících rovnic:



**Me = Fe, Cu, Zn, Sb, Pb aj.**

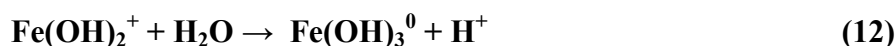


Zdrojem  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bývá nejčastěji pyrit. Ten se oxiduje ve dvou stupních:



Nejlépe dochází k oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  v prostředí kyseliny sírové ( $\text{pH} = 1,5 - 5,0$ ). Při oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  pomocí *Acidithiobacillus ferrooxidans* se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  spotřebovává, jak je zřejmé i z rovnice výše uvedeně.

Zvyšováním  $\text{pH}$  extrakčního roztoku vznikají různé hydrokomplexy železa:



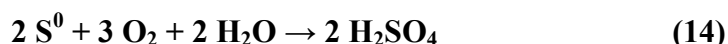
Dále vznikají amorfni sraženiny neurčitého složení, které potom přecházejí na hydratované oxidy  $\text{Fe}^{3+}$  např. goethit- $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ . V prostředí kyseliny sírové vzniká při  $\text{pH} = 1,6$  pufovaný systém, vhodný k tvorbě nerozpustných komplexů se síranovým aniontem např.  $\text{FeSO}_4^+$ ;  $\text{FeOHSO}_4^0$ ;  $\text{FeHSO}_4^{2+}$ ; případně nerozpustné produkty jarozitového typu:



Monovalentní K v jarozitu může být podle složení loužícího roztoku nahrazen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

Sraženiny trojmocného železa zabraňují kontaktu loužícího roztoku s povrchem minerálu, omezují aktivitu bakterií a při loužení hald nebo in-situ snižují propustnost horniny. Tvorbě sraženin je možno zabránit udržováním nízkého  $\text{pH}$  loužícího roztoku a nízké koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  v roztoku. Při loužení v nádržích nebo tancích se jarozit používá jako nosič bakterií. Bakterie na něm rostou rychleji než v roztoku. Na tomto principu pracuje BACFOX (BACterial Film Oxidation) v Jihoafrické republice. [3]

Elementární síra se oxiduje bakteriemi *Acidithiobacillus thiooxidans* nebo *Acidithiobacillus ferrooxidans* podle následující rovnice:



Vzniklá  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpouští oxidické minerály a současně udržuje kyselé prostředí, vhodné pro růst bakterií. [3]

### 3.3 Faktory ovlivňující bakteriální loužení kovů

Efektivita bioloužení závisí zejména na míře účinnosti mikroorganismů a na mineralogickém a chemickém složení suroviny, na kterou bakteriální loužení použijeme. Podmínky loužení se musí shodovat s optimálními podmínkami pro růst bakterií, jedině v tomhle případě může být dosaženo maximálních výtěžků. [4]

Faktory, které činnost bakterií ovlivňují, můžeme rozdělit do následujících skupin:

#### 1. Fyzikálně – chemické faktory

- pH prostředí, teplota, koncentrace  $O_2$  a  $CO_2$ , oxidačně-redukční potenciál

#### 2. Biologické faktory

- Koncentrace mikroorganismů a jejich nárůst, mineralogické složení živné půdy, adaptace kultury, použití směsi kultur

#### 3. Technologické faktory

- Poměr tuhé a kapalné fáze v suspenzi, doba loužení, způsob aerace, způsob promíchávání suspenze, zrnitost louženého materiálu

#### 3.3.1 Živiny

Jelikož využíváme pro extrakci kovů ze sulfidických surovin chemolitotrofní bakterie, pro jejich růst vyžadujeme pouze přítomnost anorganických sloučenin. Tyto živiny získáme z okolního životního prostředí či ze vstupního materiálu určeného k loužení. Abychom zajistili optimální podmínky pro růst, mohou být do reakční směsi přidány sloučeniny síry a železa společně s amonnými, fosforečnými a hořečnatými solemi. [4]

#### 3.3.2 Přístup $O_2$ a $CO_2$

Pro bezproblémový růst a vysokou aktivitu loužících bakterií v reakční směsi je nezbytnou podmínkou dostatečné zásobování kyslíkem. V laboratoři tohoto docílíme mícháním či třepáním na příslušném zařízení. V případě loužení na haldě může být zajištění potřebného množství kyslíku bakteriím obtížné. I přesto, že je oxid uhličitý jediným požadovaným zdrojem uhlíku, není v laboratorních či průmyslových bioloužení zásobování  $CO_2$  nezbytně nutné.

### 3.3.3 Vliv pH

Úprava hodnot pH během loužení je nutnou podmínkou pro růst bakterií a má rozhodující vliv na konečný výsledek, s ohledem na výtěžnost extrahovaných kovů. Optimální hodnota pH pro oxidaci železnatých iontů a síry je hodnota v rozmezí pH 2,0-2,5. Skutečné hodnoty se ale mohou lišit, dle různých studií. Pokud se hodnota pH dostane pod 2,0, může toto zpomalit aktivitu bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans*, ale mohou se i zadaptovat na toto kyselé prostředí postupným přidáváním kyseliny. [4] Hodnota pH vyšší než 6,0 oxidaci železa zastavuje, pH kolem 8,0 poškozuje buňky a pH vyšší než 9,0 bakterie zcela zabíjí. [5]

Studie Meruaneho a Vargase [12] ukázaly, že oxidace železnatého iontu je při pH větším než 3,0 potlačena. Toto je částečně spojené právě s tvorbou sraženiny oxidu železitého, které brání transportním procesům na povrch buňky. Při pH nad 5,0 má chemická oxidace přednost před bakteriální oxidací oxidu železitého. Bakteriální oxidace má přednost při hodnotě pH nižší než 0,5. [12]

### 3.3.4 Vliv teploty

Pro oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  a síry bakteriemi *Acidithiobacillus ferrooxidans* je optimální teplota uváděna mezi 28 – 30 °C. Nižší teplota zapříčiňuje snížení rychlosti extrakce kovů, ale rozpouštění Cu, Co, Ni a Zn bylo pozorováno i při 4 °C. Při teplotě 40°C dochází k zastavení rozmnožování a při teplotě 50°C a více bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* umírají. Při teplotách 50 až 80 °C mohou být pro extrakci kovů využity termofilní bakterie. V důlních vodách se vyskytují při teplotě 2-4 °C, ale jsou neaktivní. [4, 6]

### 3.3.5 Minerální substráty

Pro bakteriální loužení je důležité mineralogické složení loužené suroviny. Je-li vysoký obsah uhličitanů v rudě nebo velkém podílu hlušiny, roste pH v loužicím prostředí a může dojít ke zpomalení nebo úplnému zastavení bakteriální činnosti. Snížit pH můžeme přidáním kyseliny.

Rychlost loužení závisí také na celkovém povrchu suroviny. Čím menší velikost zrna, tím vyšší výtěžky kovů ve výluzích. Optimální velikost je uváděna 42  $\mu\text{m}$ .

### 3.3.6 Vliv poměru tuhé a kapalné fáze

Vlivem hustoty suspenze na výsledek loužicího procesu se zabývali Höne a Beyer. Ideálního výsledku můžeme dosáhnout při 5, 10, 20 % suspenzi. Pokud se suspenze zvýší nad 20 %, zvýší se viskozita suspenze, proces se prodlouží a výsledky budou negativní. Při vysoké hustotě dochází k ucpávání makro pór struktury a vytvoří se usazeniny  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  nebo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 3.4 Výhody a nevýhody bakteriálního loužení

Výhodou bioloužení je menší dopad na okolní životní prostředí ve srovnání s extrakčními metodami, neboť je méně náročné na spotřebu energie a jednak neprodukuje emise  $\text{SO}_2$ .

Jsou zde ale také nevýhody, které mohou celkové náklady na provoz zvýšit. Jednou z nich je pomalá reakční rychlost v porovnání s pyro- nebo hydrometalurgickými způsoby extrakce kovů. Ne všechny rudy mohou být podrobeny bakteriálního loužení. [4]

### 3.5 Biohydrometalurgie v praxi

Metodou biohydrometalurgie se zabývalo již mnoho autorů, kteří bioloužení prováděli za různých podmínek a s pomocí různých mikroorganismů. Výtěžnost jednotlivých kovů byla různá v závislosti na daných podmínkách či použitých koncentracích. Pro průmyslové využití se zatím tato metoda nevyužívá ve velkém měřítku.

#### **Bakteriální loužení elektronického odpadu v mírně teplomilných acidofilních bakteriích**

Autor Sadia Ilyas a spol. (2007) rovněž provedli bioloužení v acidofilních chemolithotrofních a acidofilních heterotrofních bakteriích, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* a neidentifikované acidofilní heterotroph (kód A1TSB). Ke svému experimentu použili elektronický odpad rozemletý na jemný prášek velikosti 50-150  $\mu\text{m}$ . Pro stanovení obsahu kovů v elektrošrotu bylo použito množství 1,0 g, které bylo rozpuštěno ve 100 ml roztoku  $\text{HNO}_3^+ 3\text{HCl}$  a pod varem po dobu 1 hodiny. Roztok se následně po vychladnutí doplnil destilovanou vodou na objem 100 ml a koncentrace jednotlivých iontů byla stanovena metodou AAS. [15]

Pro loužení bylo použito vzorku praného a nepraného. Praný vzorek se připravil tak, že 10 g vzorku elektroodpadu bylo promyto ve 100 ml roztoku NaCl, po dobu 10 minut se roztok míchal a nechal stát až do usazení těžší části na dně. [15]

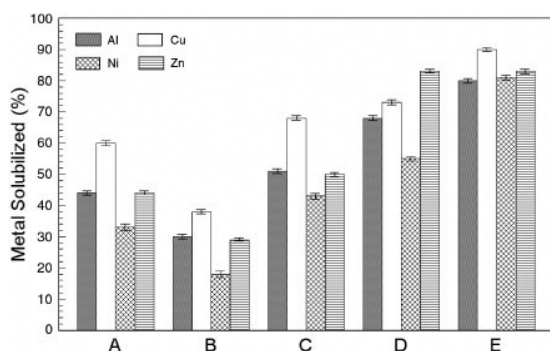
### ***Bakteriální loužení nemytého elektronického odpadu***

Experiment byl proveden ve 250 ml Erlenmeyerovy baňky obsahující 100 ml roztoku Fe-TSB média, které má pH 2,0. Baňky se sterilizovali v autoklávu při teplotě 121°C a tlaku 15 psi po dobu 15 min. Následně byl do každé baňky přidán 1,0 g sterilizovaného neupravovaného elektronického odpadu. pH v každé baňce bylo denně. Do baňky se naočkovalo 1,0 ml inokula ( $1 \cdot 10^7$  buněk / ml), upravených buněk *S. thermosulfidooxidans* sterilně. Loužení probíhalo za stálého míchání při teplotě 45°C. [15]

### ***Bakteriální loužení mytého elektronického odpadu***

V tomto kroku postupovali autoři stejně jako v případě nemytého vzorku. V jednom experimentu přidali do roztoku elementární síru a v druhém experimentu použili směšnou kulturu *S. thermosulfidooxidans* a acidofilní heterotrofní (A1TSB). [15]

Jak je patrné z obrázku č. 7, nejvyšší vyluhovatelnosti kovů má bezesporu promytý vzorek se speciálně uzpůsobenou smíšenou kulturou *S. thermosulfidooxidans* a A1TSB. Hodnoty při tomto experimentu dosáhly 89% mědi, 81% niklu, 79% hliníku a 83% zinku. [15]



Obrázek 7: Procento rozpuštěných kovů za 18 dní loužení v různých podmínkách [15]

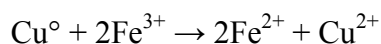
A: nemytý vzorek upravenými buňkami *S. thermosulfidooxidans*, B: nemytý vzorek s nepřizpůsobenými buňkami *S. thermosulfidooxidans*, C: promytý vzorek s přizpůsobenou kulturou *S. thermosulfidooxidans*, D: promytý vzorek s obsahem síry a přizpůsobenými buňkami *S. thermosulfidooxidans*, E: promytý vzorek se speciálně uzpůsobenou smíšenou kulturou *S. thermosulfidooxidans* a A1TSB.

**Loužení mědi z desek s plošnými spoji pomocí bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans***

Autor Tao Yang a spol. svůj experiment založil na zhodnocení vlivu bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* na loužení kovů z desek s plošnými spoji. Zdrojem živin bylo medium 9K a pH upravili pomocí kyseliny sírové na hodnotu 2,0. Inkubace bakteriální kultury proběhla ve 100 ml živného média 9K, ve 300 ml Erlenmayerovy baňky za stálého míchání a optimální teploty 30°C. Množství bakteriální kultury ve 100 ml média 9K bylo 1 ml. Aby autoři získali kulturu *A. ferrooxidans* adaptovanou na přítomnost kovů, přidali při inkubaci v daném množství roztoky 1M  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ . Tyto roztoky byly připraveny rozpuštěním soli daného kovu v destilované vodě. K experimentu byly využity desky s plošnými spoji o velikosti <0,5 mm. [20]

Dle svých studií autoři zjistili, že čím vyšší obsah  $\text{Fe}^{3+}$ , tím se rychlost loužení zvyšuje. Z počátečních obsahů  $\text{Fe}^{2+}$  3 g/l, 5 g/l, 7 g/l a 9 g/l v živném médiu s kulturou *A. ferrooxidans* (10 ml bakteriální kultury a 90 ml media 9K) došlo po 12 hodinách ke snížení koncentrace iontů  $\text{Fe}^{3+}$  na 0,64 g/l, 1,06 g/l, 1,24 g/l a 2,13 g/l a měď se do roztoku uvolnila (34,53 %, 47,88 %, 59,10 % a 79,75 %). Po 4 dnech se dokonce koncentrace vyloužené mědi ve všech roztocích zvýšila na **99 % dostupné Cu**, celkově za dobu **5 dní**.

Z tohoto vyplývá, že iont  $\text{Fe}^{3+}$ , který je produkován bakteriemi *A. ferrooxidans*, má zásadní vliv na množství uvolněné mědi do roztoku. Cu je iontem  $\text{Fe}^{3+}$  oxidována na  $\text{Cu}^{2+}$  a tím uvolněna do roztoku, čímž dochází k poklesu koncentrace iontu  $\text{Fe}^{3+}$  v loužicím roztoku. Po vyluhování mědi se opět koncentrace iontu  $\text{Fe}^{3+}$  v roztoku začala zvyšovat. Uvolnění Cu do roztoku proběhlo dle rovnice: [20]



V případě cyklického procesu dochází k obnově iontu  $\text{Fe}^{2+}$  na ionty  $\text{Fe}^{3+}$  pomocí *A. ferrooxidans* a loužení mědi pokračuje. [20]

### Bakteriální loužení kovů z elektronického odpadu pomocí kolon

Autoři Sadia Ilyas, Chi Run a spol. (2010) [8] prováděli bioloužení elektronického šrotu vybranými, acidofilními mírně termofilními kmeny, bakterie *Sulfobacillus thermosulfido-oxidans* a *Thermoplasma acidophilum*. Bakterie byly kultivovány pomocí speciálních živných médií, kdy se pH roztoku se upravilo na hodnotu 2,0 kyselinou sírovou a autoklávovalo se při teplotě 121°C a tlaku 15 psi po dobu 15 minut. Směsnou kulturu mírně termofilních bakterií přizpůsobili na přítomnost kovových iontů ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ). [8]

K loužení bylo využito desek s plošnými spoji, které byly podrceny na velikost 100 až 120  $\mu\text{m}$ . Podrcený odpad promyli v roztoku NaCl za stálého míchání po dobu 10 minut. Těžší část usazená na dně se promyla, vysušila do konstantní hmotnosti a použila pro bakteriální loužení. [8]

Loužení proběhlo ve dvou kolonách, které vodní plášť ohříval na stálou teplotu 45°C a pH udržováno na hodnotě 2,0 upravené pomocí kyseliny sírové. Následně odebrané vzorky byly přefiltrovány přes filtrační papír, aby se odstranily pevné částice. Koncentrace rozpuštěných kovových iontů ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Zn}^{2+}$ ) byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrometrie (Varian AA-400). [8]

Výsledek těchto studií ukazuje, že pomocí směsné bakteriální kultury *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* a *Thermoplasma acidophilum* lze získat Zn (80%), Al (64%), Cu (86%) a Ni (74%). Pomocí volně žijících směsi bakterií na kovy nepřizpůsobenou, byla přítomnost iontů kovů Zn (53%), Al (44%), Cu (60%) a Ni (39%). Výsledky použití pouze bakterie *S.thermosulfidooxidans* jsou Zn (47%), Al (40%), Cu (53%) a Ni (30%) a v případě bakterie *T.acidophilum* se do roztoku uvolnilo Zn (38%), Al (32%), Cu (28%) a Ni (25%). Největší výtěžnost byla za použití směsné kultury mírně termofilních bakterií. [8]



**Bakteriální loužení měděné rudy čistou kulturou *Acidithiobacillus ferrooxidans* a smíšenou kulturou s heterotrofní bakterií *Acidiphilium sp. DX1-1* v kolonách**

Autoři Yu Yang a kol. [11] porovnávali vliv čisté kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* GF a směsné kultury s *Acidiphilium sp. DX1-1* v bioloužení měděné rudy. Poměry mezi autotrofní a heterotrofní bakterií byly 1.20:1 a 2.14:1. pH roztoku se neustále zvyšovalo, což naznačuje, že se kyselina během bioloužení neustále spotřebovává. Extrakce mědi dosáhla pomocí čisté kultury 14,87% a pomocí smíšené kultury dosáhla 20,11%, a to za dobu 117 dní. Z této doby prvních 15 dní probíhalo kyselé loužení a následujících 102 dní probíhalo bioloužení. [11]

**Bakteriální loužení kovů z elektronického odpadu a jeho potenciál pro komerční využití**

V nejnovější studii autora Sadia Ilyas a kol. (2013) [16] zkoumali, jaký vliv má přidání další zdroj energie ( $\text{FeS}^2$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{FeS}^2 + \text{S}^0$ ) za použití různých konsorcií mírně termofilních bakterií. Na šrotu o koncentracích 10%, přizpůsobené konsorcium *Thermosulfidooxidans Sulfobacillus* a *Thermoplasma acidophilum* získalo přibližně 85% Cu, 75% Al, 80% Ni a 80% Zn z předupraveného elektronického odpadu s  $\text{FeS}^2$  a  $\text{S}^0$  (1%). Nicméně konsorcium *S.thermosulfidooxidans* a *Sulfobacillus acidophilus* obsahující  $\text{FeS}^{2+}$   $\text{S}^0$  extrahuje 90% Cu, 80% Al, 82% Ni a 85% Zn. Výsledky této studie jsou významné pro zavedení tohoto postupu pro průmyslové využití. [16]

V předchozí studii (Ilyas 2007 a Ilyas 2010) autoři zkoumali vliv předúpravy (např. mytí), pH růstového média, velikost částic, hustota buničiny a potenciál přizpůsobit konsorcia mírně termofilní bakterie (autotrofní a heterotrofní) k extrakci kovů z odpadu v malém měřítku (za stálého míchání a kolon). Tato práce je zaměřena na použití dodatečné předpravy a zkoumání účinku dalších energetických zdrojů. [16]

Pro potřeby experimentu byl nadrcený odpad promytý nasyceným roztokem NaCl a umístěn do kolony a třepací baňky. Konsorcia mírně termofilních bakterií: Konsorcia *S. thermosulfidooxidans* s *T. acidophilum* a *S.thermosulfidooxidans* s *S.acidophilus* byly kultivovány při teplotě 45°C v Erlenmayerových baňkách s použitím živného média 9K. [16]

Experimenty v baňce se stálým mícháním byly prováděny v 250 ml baňkách s médiem 9 K (100 ml) a promytý elektronický odpad (10% w / v), s a bez zdroje energie (např.  $\text{FeS}^2$  na 1,0% w / v,  $\text{S}^0$  1,0% w / v a  $\text{FeS}^2 + \text{S}^0$  1,0% w / v). Všechny experimentální baňky byly naočkovány směsnými ionty přizpůsobeného konsorcia ( $1 \cdot 10^7$  buněk/ml) po dobu bioloužení. [16]

Kolony, ve kterých probíhal další experiment, byly plně prané vsázky (10 kg), která byla smíchána se sterilizovaným  $\text{FeS}^2 + \text{S}^0$  (2 kg). Obsah sloupce se promyl sterilní vodou (pH 2, udržovalo se s kyselinou sírovou) dva dny před inokulací s mikrobiálním konsorciem. [16]

Výsledky této analýzy ukazují, že v koncentraci 10% elektronického odpadu, přizpůsobené konsorcium *S.thermosulfidooxidans* a *S. acidophilus* může získat 82% Ni, 90% Cu, 80% Al a 85% Zn za stálého míchání v baňce po 12 dnech ve  $\text{FeS}^2 + \text{S}^0$  obsažené během loužení v porovnání s konsorciem *S. thermosulfidooxidans* a *T.acidophilum*, kdy bylo získáno přibližně 85% Cu, 75% Al, 80% Ni a 80% Zn z předupraveného elektronického odpadu za stejných podmínek za 18 dní. Během bioloužení v kolonách se vyluhovalo s upraveným konsorciem *S. thermosulfidooxidans* a *S. acidophilus* za 165 dnů přibližně 74% Zn, Al, 85% Cu, 78% Ni 68%. [16]

Jedním ze zajímavých zjištění v případě Pb a Sn loužení bylo to, že v průběhu prvních 46 dnů bylo zjištěno pouze 10% Pb, 3% Sn a pak došlo k výraznému poklesu. 125. den byl obsah Pb 5,3% a Ag již ve výluhu nebylo zjištěno. Podle předchozí studie výzkumníků (Brandl 2001) Pb a Sn nebyly zjištěny ve výluhu, tyto kovy byly vysráženy, ale pozdější indikace Pb mohla být vlivem snížení pH výluhu. [16]

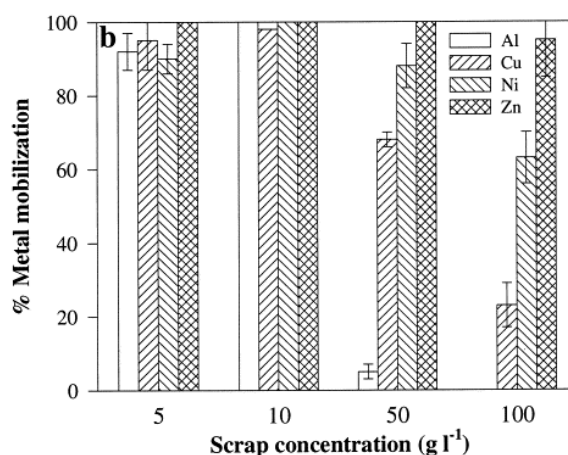
### **Výtěžnost kovů pomocí bakterie rodu *Acidithiobacillus ferrooxidans* a houbami**

Autoři Brandl, Bosshard a Wegmann [13] svůj výzkum postavili na působení bakterií (*Thiobacillus thiooxidans*, *T. ferrooxidans*) a hub (*Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*) na elektronický odpad a schopnost uvolnit do roztoku obsažené kovy, a to konkrétně desek s plošnými spoji. Uvedené bakterie a houby byly pěstovány v přítomnosti elektronického odpadu. [13]

Pro bakteriální loužení byla použita frakce o velikosti  $<0,5$  mm. Bakteriální kultura a plísně využitě k loužení byly kultivovány za nesterilních podmínek v Erlenmayerově baňce při teplotě  $30^{\circ}\text{C}$  a za stálého míchání na rotační třepače při 150 ot./min. [13]

Směsná kultura bakterií *Thiobacillus thiooxidans*, *T. ferrooxidans* byly pěstovány po dobu 7 dní v živném médiu a následně probíhalo loužení po dobu 10 dní při teplotě  $30^{\circ}\text{C}$  za přítomnosti prachu z elektroodpadu a za stálého míchání. Jak vyplývá z obrázku č. 8, při koncentraci elektrošrotu  $5-10\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  byly schopny bakterie *Thiobacillus* vyluhovat do roztoku více než 90% Al, Cu, Ni, Zn. Při koncentraci  $10\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  se dokonce v případě Al, Ni a Zn dosáhlo 100% a Cu jen těsně pod toto procento, cca 99%.

Při vyšších koncentracích elektronického odpadu se rapidně snížilo množství hliníku a mědi, téměř 0% a 20%, niklu se uvolnilo 60% a zinku 95%. Ve všech kulturách nebylo zjištěno množství Pb a Sn. Olovo bylo vysráženo v podobě  $\text{PbSO}_4$  a cín v podobě SnO. [13]



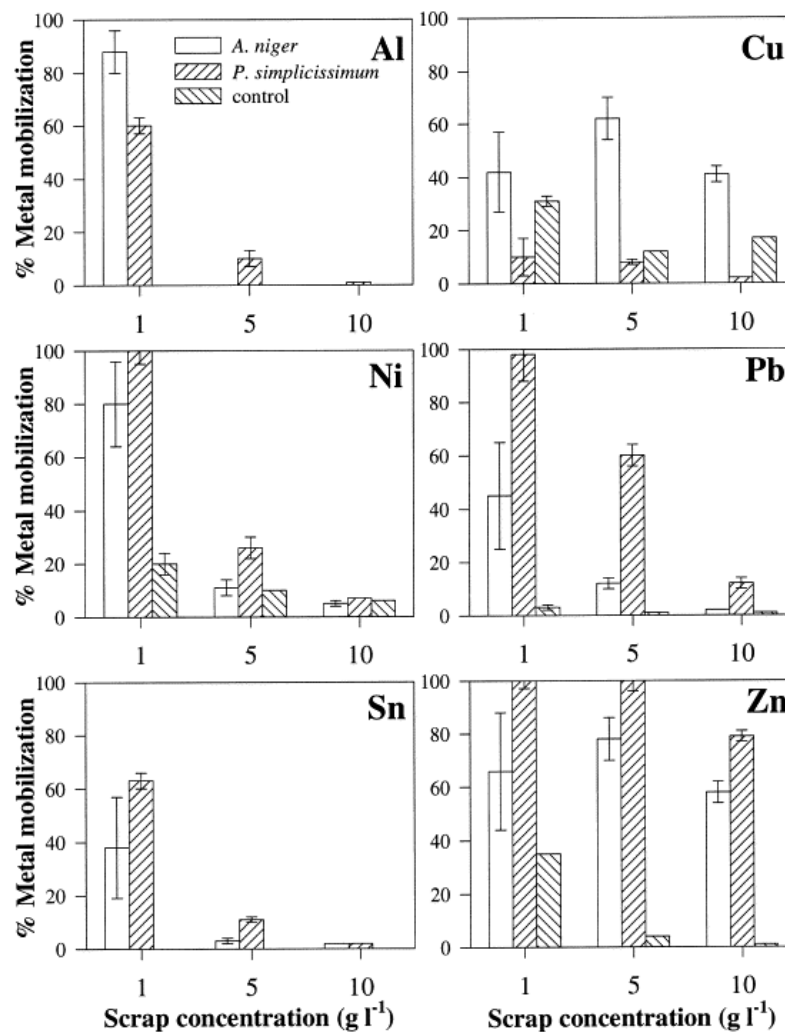
Obrázek 8: Procenta uvolněných kovů do roztoku v závislosti na koncentraci elektrošrotu pomocí bakterií [13]

### Vyluhování kovů plísněmi

Autoři použili pro vyluhování kovů kmeny *A. niger* a *P. simplicissimum*. Počáteční experimenty ukázaly, že při koncentraci  $>10\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  šrotu v médiu, se mikrobiální růst potlačil. Nicméně po delší době přizpůsobování v délce nejméně 6 týdnů houby rostly i na koncentraci  $100\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Látky, které mikrobiální růst potlačily, se nepodařilo identifikovat. [13]

Loužení probíhalo 21 dní při teplotě 30°C a při různých koncentracích elektrošrotu. Jak je patrné z obrázku č. 9, kmen *P.simplicissimum* má schopnost uvolnit více kovů do roztoku ve srovnání s kmenem *A. niger*, který má pro změnu větší schopnost vyloužit měď.

Oba kmeny hub byly schopny vyluhovat 65% Cu a Sn, a více než 95% pak Al, Ni, Pb, Zn. Při koncentraci 1 a 5 g·l<sup>-1</sup> elektrošrotu kmen *P.simplicissimum* vyloužil 100% obsahu Zn a při koncentraci 1 g·l<sup>-1</sup> 100% Ni. [13]



Obrázek 9: Procenta uvolněných kovů do roztoku v závislosti na koncentraci elektrošrotu pomocí plísní [13]

**Bakteriální loužení elektronického odpadu pomocí *Acidithiobacillus ferrooxidans***

Blažek V. provedl ve své diplomové práci bakteriální a chemické loužení elektronického odpadu, konkrétně desek s plošnými spoji a jeho cílem bylo ověřit uplatnění tohoto loužení při získávání kovů z elektrošrotu. Loužení probíhalo za statických podmínek, bez přístupu vzduchu, okolní teplota byla 25°C a pH upraveno na hodnotu 2,0. [14]

Autor provedl experiment v Erlenmayerových baňkách objemu 1000 ml a v každé baňce bylo jiné složení loužicího roztoku. V jedné baňce byl roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a destilované vody, v druhé baňce loužení probíhalo v roztoku bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a destilované vody, třetí baňka byla naplněna bakteriální kulturou AT. F., živným médiem 9K, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a destilovanou vodou a čtvrtá baňka obsahovala pouze živné médium 9K, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a destilovanou vodu. Loužení probíhalo celkem 7 týdnů. [14]

Výsledky experimentu ukázaly, že po 7 týdnech loužení se uvolnilo nejvýše 6,22% mědi a to loužením v roztoku s médiem 9K spolu s bakteriální kulturou AT.F. Překvapivým výsledkem bylo i loužení v samotném živném médiu, které uvolnilo do roztoku celých 6,02% mědi. Zatímco množství vyluhované mědi za přítomnosti média a bakterie rostlo, výtěžnost cínu s přibývajícím délkou loužení klesala. Po 7 týdnech bylo procento výtěžnosti na hraně měřitelnosti <0,0002% a v baňce s pouze živným médiem 9K hodnota 0,003%. Výtěžnost mědi za přítomnosti H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> byla po 7 týdnech 0,14% a cínu 0,003%. Výtěžnost mědi a cínu pomocí roztoku kyseliny sírové a čisté bakteriální kultury byla po 3 týdnech 0,07% a 0,02%. Po 7 týdnech se hodnota vyšplhala na 0,72% mědi a <0,0002% cínu. Výtěžnosti těchto kovů při použití čistého roztoku destilované vody a kyseliny sírové byly 0,14% mědi a 0,03% cínu.[14]

### **Bioloužení zlata a mědi z mobilních telefonů pomocí kyanogenních bakterií**

Autoři Tran D. Chi a spol. využili bakterii *Chromobacterium violaceum* (*C. violaceum*) k výluhu zlata a mědi z odpadních mobilních telefonů a desek s plošnými spoji (PCB), které obsahují ~ 34,5% Cu a 0,025% Au v YP médiu (výtažek z kvasnic a polypeptone s glycinem). Bioloužení bylo provedeno v inkubátoru s mícháním (150 otáček za minutu) při 30°C a s hustotou buničiny 15 g·l<sup>-1</sup> při hodnotě pH v rozmezí 8-11. Měď a zlato z odpadních mobilních telefonů PCB mohou být získány z kyanidu obsaženého v YP médiích bakterie *C. violaceum*. Přidáním 0,004% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se zlepšilo množství vyluhované mědi z 11,4% na 24,6% při pH 10,0 a množství zlata se jen nepatrně zvýšilo z 10,8% na 11,31% při pH 11,0. [18]

### **Bakteriální loužení stříbra, zlata a platiny z pevných odpadů pomocí mikroorganismů produkujících HCN**

V přítomnosti kyanidu, kovy (např. Fe, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au aj.) tvoří dobře definované kyanidové komplexy, které vykazují často velmi dobrou rozpustnost ve vodě a vysokou chemickou stabilitu. Tento princip je průmyslově používán hlavně v důlních provozech, kde je zlato z chudých rud převedeno na ve vodě rozpustné sloučeniny přidáním kyanidu "z láhve". Dicyanoaurate se následně vyplaví z pevných nerostných zdrojů a zpět např. metodou cementování s práškovým zinkem. Co se týče biologického vzniku kyanidu, je kyanid tvořen řadou bakterií a sekundárních metabolitů, např. *Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas fluorescens*, nebo *P. aeruginosa*, mnoho z nich patří do půdní mikroflóry. [17]

Cílem studie Helmuta Brandla bylo zhodnotit potenciál kyanogenních mikroorganismů, jako jsou *C. violaceum*, *P. fluorescens* a *P. plecoglossicida* rozpouštějící kovy z kovových látek, zejména biologické uvolnění stříbra, zlata a platiny, jako kyanidové komplexy, které byly identifikovány podle vysokotlaké kapalinové chromatografie. Bakteriální kultury byly inkubovány v médiích daného složení. Pěstování kultury proběhlo v Erlenmayerových baňkách při teplotě 30°C na rotační třepačce při 150 otáčkách za minutu. Hodnota pH byla upravena na 7,2. [17]

Vyloužené zlato se uvolnilo do roztoku v podobě komplexu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . K loužení byla využita bakterie *C. violaceum* a *P. fluorescens*. Působením bakterie *C. violaceum* se uvolnilo celkově 68,5% zlata a během loužení se hodnota pH zvýšila na hodnoty 9,0-9,5. Při loužení zlata je možná překážka v podobě obsahu mědi v elektronickém odpadu, neboť reaguje s kyanidem a zpomaluje či zcela zastavuje vyluhování zlata do roztoku.

Vyloužené stříbro se uvolnilo do roztoku v podobě komplexu  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ . K loužení byla využita bakterie *P. plecoglossicida* a již po jednom dni se uvolnilo celkově 5% stříbra. Vyloužená platina se uvolnila do roztoku v podobě komplexu  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ . K loužení byla využita rovněž bakterie *P. plecoglossicida* a té se podařilo uvolnit po 10 dnech pouhých 0,2%. Toto mohlo způsobit právě zásadité prostředí. [17]

## 4 Charakteristika bakterií druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Mikroorganismus *Acidithiobacillus ferrooxidans* řadíme mezi thionové bakterie rodu *Acidithiobacillus*.

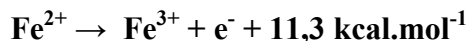
Původně byly tyto bakterie řazeny mezi organismy autotrofní, tzn. mezi organismy, které nevyžadují ke svému životu přítomnost organických látek. Nyní je ale skupina thionových bakterií řazena mezi chemolitotrofní mikroorganismy. Pro životnost získávají energii oxidací anorganických látek a zdrojem uhlíku pro stavbu biomasy je CO<sub>2</sub>. Tento mikroorganismus je aerobní.

Bakterie byla izolována z kyselých důlních vod z nejrůznějších lokalit a to vždy v případech, když byla v minerálech přítomna síra nebo železo. První izoloval síru oxidující bakterie Beijerinck v roce 1904 a od této doby byl objeven velký počet těchto bakterií.

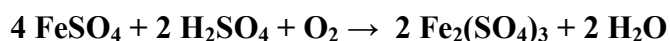
Bakterie ***Thiobacillus ferrooxidans*** byly poprvé izolovány až v roce 1947 Colmerem a Hinklem z kyselých důlních vod. Spolu s bakteriemi ***Thiobacillus thiooxidans***, které izolovali v roce 1922 Waksman a Joffe, se staly základními mikroorganismy v procesu loužení sulfidických rud. [4]

### 4.1 Fyziologie a biochemie

Bakterie získává energii pro udržení vnitřní organizace a životních pochodů oxidací podle rovnice:



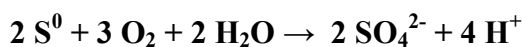
Je-li dvojmocné železo v roztoku v podobě síranu železnatého, reakci znázorníme dle rovnice:



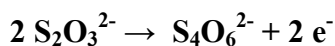
*Acidithiobacillus ferrooxidans* využívá nejen železo obsažené v síranech, ale i v sulfidech, či železo elementární, které je bakterií rozpuštěno. Oxidace železa v roztoku za přítomnosti bakterií *Acidithiobacillus ferrooxidans* probíhá až 1000x rychleji než stejná reakce chemická.



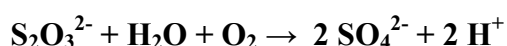
Zda tyto bakterie budou oxidovat síru a její sloučeniny či nikoliv, záleží na kultivačních podmínkách a stáří kultury. Oxidace síry probíhá dle rovnice:



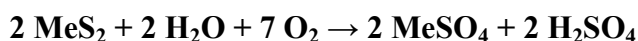
Oxidaci thiosulfátu můžeme popsat rovnicí:



nebo



Oxidaci sulfidů kovů lze znázornit rovnicí:



Jako zdroj uhlíku využívá  $\text{CO}_2$  z atmosféry. energii k jeho asimilaci získává právě uvedenými oxidacemi. Tato získaná energie je přenášena do míst  $\text{CO}_2$  v buňce pomocí energetického přenašeče – adenosin trifosfátu (ATP).

V případě *Acidithiobacillus ferrooxidans* probíhají tedy v buňkách 2 procesy:

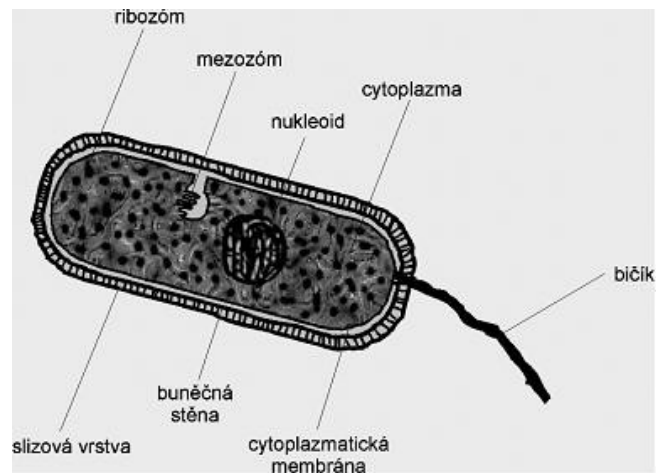
- produkce energie oxidací anorganických látek
- fixace  $\text{CO}_2$  a následná tvorba organické hmoty.

## 4.2 Morfologie

Buňky *Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou krátké tyčinky (0,5 x 1 - 1,5  $\mu\text{m}$ ) se zaoblenými konci. Vyskytují se v kultuře převážně jednotlivě, ale mohou tvořit i páry či krátké řetízky.

*Acidithiobacillus ferrooxidans* jsou gramnegativní nesporulující bakterie. V mladém kultuře jsou pohyblivé a se vzrůstajícím stárnutím pohyblivost ztrácejí. Pohybují se pomocí jednoho polárního bičíku. Všechny druhy *Acidithiobacillus* jsou schopné využívat jako energetický substrát síru a její redukované anorganické sloučeniny. Finálním produktem oxidace těchto sloučenin je síran. Některé druhy mají schopnost síru nebo polythionáty za určitých podmínek akumulovat.

Pouze *A. ferrooxidans* je schopen získávat energii oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ . Stavba buňky této bakterie je popsána na obrázku. [4]



Obrázek 10: Stavba těla bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans* [4]

Na povrchu buňky se nachází **buněčná stěna**, která slouží jako mechanická ochrana před nepříznivými vnějšími vlivy. Zodpovídá za tvar buňky, udržuje v buňce potřebnou vlhkost a vyrovnává osmotický tlak mezi buňkou a okolím. Je pevná, ale přitom i elastická a propustná pro soli, nízkomolekulární a některé vysokomolekulární látky. Buněčná stěna je pokryta slizovou vrstvou.

Vnitřní část buňky tvoří cytoplazmatický roztok obsahující jednotlivé orgány. **Cytoplazma** je koncentrovaný vodní roztok mnoha různých biomolekul. Vyplňuje vnitřní prostor buňky. Obsahuje 400 částic o průměru 20 nm (ribozomy) centra syntézy bílkovin.

Důležitým orgánem buňky je **nukleoid** neboli **jádro**. To obsahuje fibrily, které jsou tvořeny vlákny kyseliny deoxyribonukleové (DNA). Jádro nemá vlastní membránu, přesto je viditelně odděleno od cytoplazmy. Jádro má nepravidelný tvar a je nositelem genetických informací.

Dalšími nepostradatelnými orgány uvnitř těla buňky jsou **ribozomy**. Jsou to tělíska složená z RNA a bílkovin. Hlavní jejich úloha spočívá v syntéze různých typů bílkovin.

Cytoplazma buňky je ohraničena **cytoplazmatickou membránou**, která je uložena pod buněčnou stěnou. Má dvě důležité funkce:

- reguluje propustnost buňky
- účastní se v energetické přeměně, v její dýchací soustavě, přenosu elektronů.

V cytoplazmě se také vyskytují **mesozomy** a někdy také vnitrochromozomové molekuly DNA prstencového tvaru - takzvané **plazmidy**. Mesozomy pravděpodobně také ovlivňují počátek a průběh dělení buňky. Plazmidy jsou pravděpodobně zodpovědné za adaptační schopnosti buňky. Neúčast plazmidů neovlivňuje životní procesy. [3]

#### 4.3 Podmínky pro život bakteriální kultury *A.ferrooxidans*

Optimální teplotou pro růst bakteriální kultury *Acidithiobacillus ferrooxidans* je teplota mezi 28-30°C, avšak aktivní je při teplotách v rozmezí 2-40°C. Dostane-li se teplota až na -15°C, aktivita bakterie se výrazně snižuje.

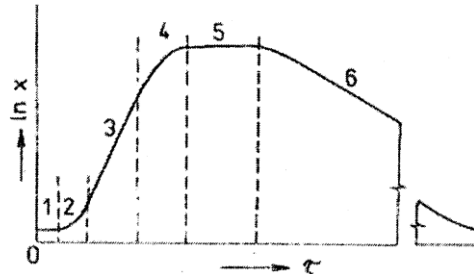
Optimální pH při kultivaci pro kultivaci s  $Fe^{2+}$  substrátem je na hodnotě 2,0-3,0, a pro kultivaci na sírných látkách pH hodnoty 4,0. [28]

#### **Růst bakteriální populace**

Růst bakteriální populace je mnohonásobné rozmnožování bakteriální buňky metodou binárního dělení za vzniku dvou nových jedinců, které se opakuje, dokud není spotřebováno množství živin v prostředí či se jinak nezmění podmínky. Toto množení má určité zákonitosti. [31]

Takzvanou metodou statické kultivace se dosahuje růstu, při němž po fázi růstu následuje pokles v důsledku vyčerpání živin. Pokud se kultivuje kontinuálně, dodávají se do živného média stále nové živiny. Při neměnné kultivaci má živost populace bakterií mnohé typické vlastnosti. Ideálně, kdy všechny buňky vzniklé dělením přežijí a dále se po určitém čase rozmnožují, vykazuje bakteriální populace exponenciální růst. Počet buněk se zjišťuje přímými metodami jako je mikroskopie, průtoková cytometrie a měření biomasy, ale i metodami nepřímými jako je počítání kolonií či příjem živin. [31]

Množství buněk bakterií lze znázornit graficky, kdy na ose x je uveden čas a na ose y logaritmus počtu živých buněk v 1 ml. Vznikne tzv. růstová křivka, která je znázorněna na obrázku č. 11 a je rozdělena do několika fází.



Obrázek 11: Růstová křivka mikroorganismů [30]

**I. Klidová fáze (lag fáze)** - bakterie se ještě nemnoží tak rychle, zpravidla se enzymaticky připravují na růst v novém prostředí. Nastává syntéza RNA, enzymů a ostatních molekul;

**II. fáze zrychleného růstu** - kultura je plně přizpůsobena podmínkám prostředí, buňky se začínají množit s narůstající rychlostí dělení, zvyšuje se intenzita metabolismu a citlivost na nepříznivé vlivy prostředí

**III. fáze logaritmická (exponenciální)** - probíhá intenzivní množení bakterií a populace dosahuje exponenciálního růstu. To, jak je nárůst počtu bakterií prudký, je individuální vlastnost každého bakteriálního kmene, ale závisí i na vnějších podmínkách. Exponenciální fáze trvá dokud není vyčerpáno množství živin;

**IV. fáze zpomaleného růstu** - postupné zbrzdění množení a celkového metabolismu, rychlost dělení se snižuje v důsledku vyčerpání živin a hromadění metabolitů

**V. fáze stacionární** - postupně se zpomaluje rychlost množení buněk až do stádia rovnováhy, kdy se počet buněk zhruba nemění. Akumulují se toxické produkty a je vyčerpáno živné médium.

**VI. fáze poklesu (zrychleného odumírání)** - v této fázi již převyšuje počet odumřelých buněk počet buněk vzniklých. Často se přidružuje sporulace, tvorba klidových stádií, které přežijí nepříznivé podmínky. [29,31]

## 5 Praktická část

V praktické části mé diplomové práce jsem se zabývala možnostmi získávání kovů z elektronického odpadu pomocí bioloužení za přítomnosti bakterie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, a to konkrétně loužením desek plošných spojů (na obrázku č. 12). Práce byla zaměřena zejména na výtěžnost mědi, cínu, zlata a stříbra, doprovodné kovy jsou uvedeny i olovo a paládium.

### 5.1 Příprava vzorku

Z desek plošných spojů byly ručně odebrány nežádoucí součásti, plastové a kovové komponenty, rezistory, kondenzátory. Takto rozebraná deska byla pomocí kleští a kombinaček rozlámána na velikosti 2-4cm<sup>2</sup> (na obrázku č. 12). Tímto mechanickým zdrobňováním byly také k dispozici malé částice až prach o velikosti 1-2 mm<sup>2</sup> (na obrázku č. 13).



Obrázek 12: Mechanicky zdrobněná deska plošných spojů (foto: autor)

Celková hmotnost nalámaného elektroodpadu byla 509,96 g včetně prachových částic (na obrázku č. 13), kterých bylo celkem 17,49 g. Pro účely mé práce byly odebrány celkem 3 vzorky po 100g. Přesná navážka je uvedena v tabulce č. 3. Aby byly vzorky reprezentativní, byly na jednotlivé navážky upraveny kvartací.



Obrázek 13: Malé prachové částice z desky plošných spojů (foto: autor)

Tabulka 3: Navážka jednotlivých vzorků

Vzorek	Hmotnost (g)
Vzorek č. 1	105,18 g
Vzorek č. 2	105,29 g
Vzorek č. 3	105,94 g
<b>Celková hmotnost materiálu</b>	<b>509,96 g</b>

Vzorek č. 1 a 2 byl použit pro bakteriální loužení a vzorek č. 3 byl podroben rozkladu a stanovení na přítomnost kovů pomocí metody AAS. Touto metodou byly stanoveny i kapalně výluhy.

## 5.2 Příprava loužicího roztoku

Pro potřeby loužení byla použita již namnožená bakteriální kultura *Acidithiobacillus ferrooxidans* v živném médiu 9K, které již bylo spotřebováno. Označení média 9K se odkazuje na jeho obsah železa, který je 9 g/l. (9). Složení živného média je uvedeno v tabulce č. 4. Použitá bakteriální kultura *A. ferrooxidans* byla kultivována na agarových půdách a bylo určeno, že na 1 ml připadá celkem  $4 \cdot 10^8$  buněk.

Do jedné kolony bylo odváženo 105,18 g elektroodpadu (vzorek č. 1) a přidáno 500 ml takto kultivované bakteriální kultury *A. ferrooxidans*. pH bylo upraveno pomocí 0,1 M  $H_2SO_4$  na hodnotu 2,0 z původních 3,4.

Do druhé kolony bylo odváženo 105,29 g elektroodpadu (vzorek č. 2), přidáno 500 ml destilované vody a 20 g  $Fe_2(SO_4)_3$ , aby bylo zajištěno redoxní prostředí podobně jako v 9K.

Tabulka 4: Složení živného média 9K podle Silvermana [5]

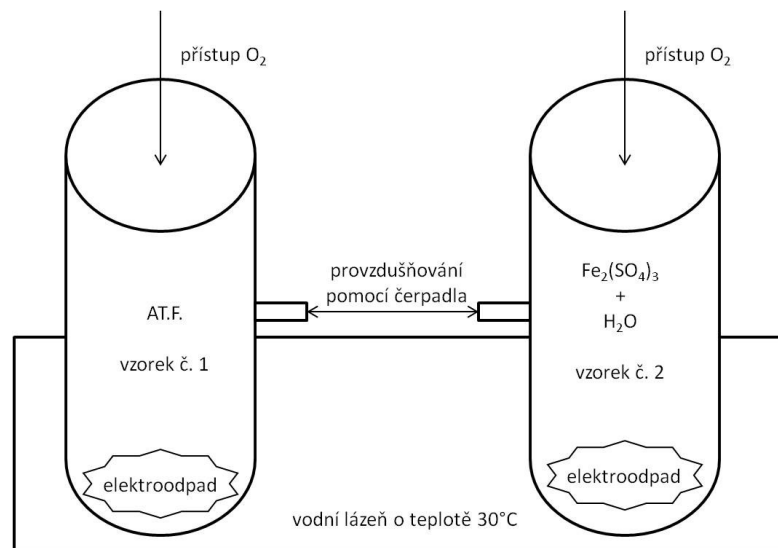
Chemikálie	Hmotnost
$(NH_4)_2SO_4$	3,0 g
KCl	0,1 g
$K_2HPO_4$	0,5 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,5 g
$Ca(NO_3)_2$	0,01 g
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	44,2 g
$H_2SO_4$	1,0 ml 10N k úpravě pH na 3,5
$H_2O$	700 ml

### 5.3 Proces loužení

Samotné loužení probíhalo ve vlastních sestavených dvou kolonách (na obrázku č. 14), za těchto podmínek, které jsou pro růst bakterií optimální:

- Přístupu vzduchu
- Provzdušňování
- Stálá teplota 30°C (udržovala se pomocí topítka pro akvárium)
- pH hodnoty 2,0, upravené pomocí 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Loužení probíhalo v laboratoři VŠB-TUO a trvalo 14 dní. Vzorčky byly odebrány po týdnu a 2 týdnech.



Obrázek 14: Schéma použitých loužicích kolon (zdroj: autor)

#### Loužení po jednom týdnu

Barevné zabarvení kapaliny (na obrázku č. 15)

1. vzorek – kapalina s lehce světlým zeleným zákalem
2. vzorek – kapalina s výrazně zeleným zákalem

Pomocí pipety bylo odebráno 50 ml výluhu určeného ke stanovení obsahu kovů. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 6 a 7.



Vzorek č. 1, který obsahuje bakteriální kulturu *A. ferrooxidans*, nejeví známky rezavého zbarvení a po týdnu loužení nedošlo k oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ .



Obrázek 15: Vzorky odebrané pro analýzu po týdnu (foto: autor)

### Loužení po dvou týdnech

Barevné zbarvení kapaliny (na obrázku č. 16)

1. vzorek – kapalina se zbarvila, oproti minulému týdnu z lehce světlého zeleného zákalu na výrazný rezavý zákal
2. vzorek – kapalina změnila své zbarvení z výrazného zeleného zákalu na lehce zelené zbarvení

Pomocí pipety bylo odebráno 50 ml výluhu určeného ke stanovení obsahu kovů. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce č. 6 a 7. Zbarvení vzorku č. 1 do rezavého odstínu nasvědčuje růstu a zvýšení aktivity bakteriální kultury *A. ferrooxidans*. Po dvou týdnech loužení došlo k oxidaci iontů  $\text{Fe}^{2+}$  na ionty  $\text{Fe}^{3+}$  a tím i vzniku požadovaného oxidačního činidla.



Obrázek 16: Vzorky pro analýzu odebrané po dvou týdnech (foto: autor)

Na obrázku č. 17 můžeme vidět, jak se změnil elektroodpad po 14 dnech loužení v roztoku s bakteriální kulturou a na obrázku č. 18 je elektroodpad po loužení v síranu železitém.



*Obrázek 17: Vzorek č. 1 s bakteriální kulturou po 14 dnech loužení (foto: autor)*



*Obrázek 18: Vzorek č. 2 bez bakteriální kultury po 14 dnech loužení (foto: autor)*

Na obrázku č. 19 můžeme vidět, jak vypadaly použité kolony po samotné loužení. První láhev na obrázku je po vzorku č. 2 bez bakteriální kultury a láhev napravo je po loužení vzorku č. 1 s bakteriální kulturou.



Obrázek 19: Loužící kolony zhotovené z plastu po 14 dnech loužení. (foto: autor)

#### 5.4 Analýza vzorků

Odebrané vzorky byly analyzovány ve Zdravotnickém ústavu v Ostravě na oddělení anorganických analýz. Analýza vzorků proběhla na atomovém absorpčním spektrometru (AAS) ICP-MS, model XSeries 2, výrobce THERMO, USA.



Obrázek 20: Atomový absorpční spektrometr ICP-MS, Xseries 2, Thermo [10]

Kapalné vzorky se rozprašují do zamlžovací komory, odkud jsou proudem argonu unášeny do vysokofrekvenční plasmy, kde dochází při teplotách kolem 8000K k rozkladu, desolvataci, atomizaci a následně až k ionizaci přítomných prvků. Vzniklé ionty s kladným jednomocným nábojem jsou přes interface vnášeny do hmotnostního detektoru, kde dochází k jejich rozdělení v závislosti na poměru hmotnosti a náboje izotopů ( $m/Z$ ) a následné detekci iontů pomocí elektrického násobiče. Kalibrace spektrometru je prováděna na 5 kalibračních multiprvkových standardech + slepý roztok. Kalibrační závislost se ověřuje na nezávislý standard.

### **Rozklad nelouženého pevného vzorku č. 3**

Vzorek č. 3 určený k analýze obsahu kovů byl před mineralizací kvartován a z tohoto podílu bylo odebráno 5 g vzorku. Samotná mineralizace analytických vzorků se prováděla použitím 20 ml lučavky královské v otevřeném systému. Vzorek se během mineralizace zahříval v kádince pod hodinovým sklíčkem. Aby došlo ke snížení objemu mineralizátu a odpaření kyselin, byl roztok ještě po dobu 1 hodiny zahříván. Po ochlazení bylo ke vzorku přidáno 20 ml destilované vody, vzorek byl přefiltrován do plastové vzorkovnice a objem doplněn na 50 ml. Pro potřeby analýzy byl mineralizát ještě zředěn 10x a na již zmiňovaném AAS byla následně provedena analýza na přítomnost kovů.

## 5.4.1 Výsledky analýzy

Obsah jednotlivých kovů v louženém elektroodpadu byl stanoven na základě rozkladu výše zmíněným postupem. Průměrné zastoupení kovů na deskách s plošnými spoji, které byly použity pro loužení, je uvedeno v tabulce č. 5.

Tabulka 5: Průměrný obsah jednotlivých kovů v loužicím elektroodpadu v 105,94 g

<b>63Cu</b>	<b>105Pd</b>	<b>107Ag</b>	<b>118Sn</b>	<b>197Au</b>	<b>208Pb</b>
mg/105,94 g	mg/105,94 g	mg/105,94 g	mg/105,94 g	mg/105,94 g	mg/105,94 g
7475	0,572	21	2529,8	1,809	307,12
<b>7%</b>	<b>5·10<sup>-4</sup>%</b>	<b>0,02%</b>	<b>2,4%</b>	<b>1,7·10<sup>-3</sup>%</b>	<b>0,29%</b>

Množství jednotlivých kovů, které se uvolnily do roztoku během procesu loužení, jsou uvedeny v tabulce č. 6 a 7. Koncentrace jsou vztaženy na objem 500 ml, ve kterém se elektroodpad loužil.

Tabulka 6: Obsah iontů kovů uvolněných do roztoku v závislosti na čase

<b>1. týden loužení</b>						
Vzorek	<b>63Cu</b>	<b>105Pd</b>	<b>107Ag</b>	<b>118Sn</b>	<b>197Au</b>	<b>208Pb</b>
	mg/0,5l	mg/0,5l	mg/0,5l	mg/0,5l	mg/0,5l	mg/0,5l
<b>1</b>	1,0400000	0,0002150	0,0003635	0,1045000	0,0000145	<b>0,2305000</b>
<b>2</b>	0,1255000	0,0001360	<b>0,0007500</b>	<b>0,0145500</b>	<0,000001	0,1145000
<b>2. týden loužení</b>						
<b>1</b>	6,7000000	0,0003815	0,0016450	0,3850000	0,0000570	<b>0,2125000</b>
<b>2</b>	0,2215000	0,0002415	<b>0,0006120</b>	<b>0,0111600</b>	0,0000025	0,1520000

Tabulka 7: Výtěžnost jednotlivých kovů v procentech

<b>1. týden loužení</b>						
Vzorek	<b>63Cu</b>	<b>105Pd</b>	<b>107Ag</b>	<b>118Sn</b>	<b>197Au</b>	<b>208Pb</b>
	%	%	%	%	%	%
<b>1</b>	0,014	0,038	0,002	0,0041	0,00080	<b>0,075</b>
<b>2</b>	0,002	0,024	<b>0,004</b>	<b>0,0006</b>	0,00006	0,037
<b>2. týden loužení</b>						
<b>1</b>	0,090	0,067	0,008	0,0152	0,00315	<b>0,069</b>
<b>2</b>	0,003	0,042	<b>0,003</b>	<b>0,0004</b>	0,00014	0,049

## 5.5 Vyhodnocení výsledků

Z grafu č. 1 je patrné, že přítomnost bakteriální kultury pozitivně ovlivnila loužení a tím množství uvolněné mědi do roztoku, které bylo 30 násobně větší v porovnání s roztokem síranu železitého. Výtěžnost mědi v roztoku s bakterií se za týden zvýšila 6,5 násobně z 0,014% na 0,09%. V roztoku se síranem železitým byl zaznamenán jen nepatrný nárůst z 0,002% na 0,003%. V porovnání s autorem Blažkem [14], jehož výtěžnost byla po 3 týdnech 0,07%, bylo dosaženo lepších výsledků a to již po 2 týdnech loužení v roztoku s bakteriální kulturou.

Dle výsledků Blažka se ukázalo vhodné použití živného média 9K na počátku loužení, kdy dosáhla hodnota uvolněné mědi po 3 týdnech 0,2% a po 7 týdnech 6,22%. Nutno podotknout, že vycházel z teoretické hodnoty celkového obsahu mědi v louženém materiálu. V mém případě byla hodnota přesně změřena na AAS.

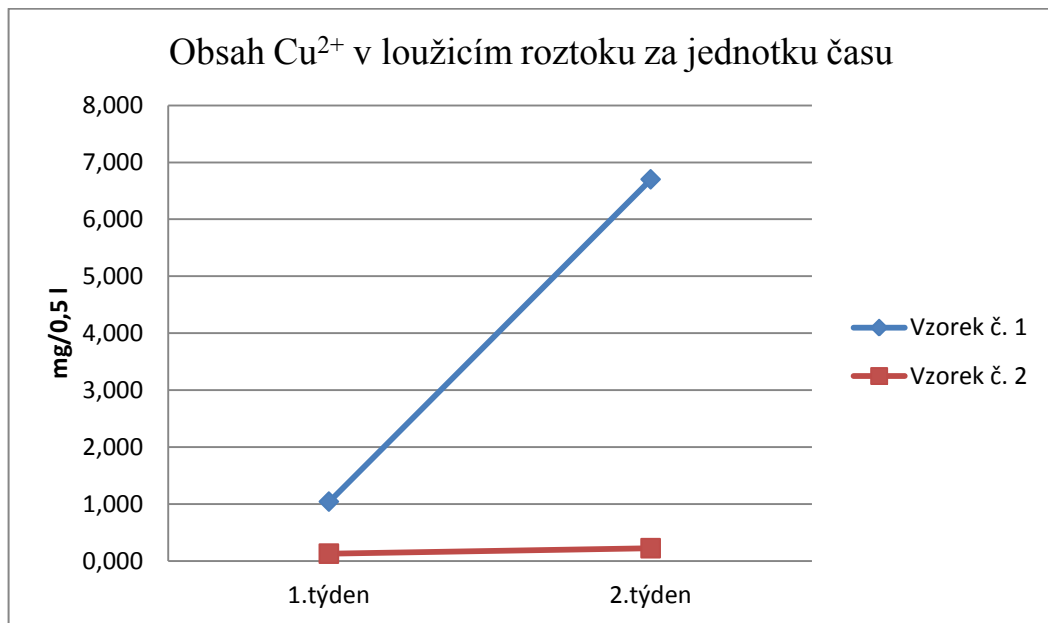
Nicméně loužením v roztoku kyseliny sírové se síranem železitým bylo dosaženo nižších výtěžností ve srovnání s Blažkem, který využil pouze roztok destilované vody s kyselinou sírovou. I přesto jsou však tyto výsledky neuspokojivé a uvolněné množství mědi do roztoku je mizivé.

Autor Brandl a spol. [13] měl výtěžnost mědi za stejných podmínek, avšak pomocí směsné kultury *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* a velikostí frakce <0,5 mm výtěžnost cca 99% při koncentraci elektrošrotu 10 g/l za 10 dní. Při koncentraci elektrošrotu 100 g/l klesla výtěžnost na 20%. V porovnání s tímto pokusem mohla mít vliv na množství uvolněné mědi jak velikost podrceného odpadu, tak i koncentrace elektrošrotu, která byla v mém případě až 20 násobně vyšší.

Autor Tao YANG a spol. [20] provedl experiment v roztoku s bakteriální kulturou *A. ferrooxidans* s živným médiem 9K. Loužení proběhlo rovněž za optimálních podmínek pro růst bakterie, nicméně byla použita vstupní drť elektrošrotu s velikostí <0,5 mm. Za dobu pouhých 5 dní se množství získané mědi dostalo na 99% z celkového množství v elektroodpadu.

V porovnání s tímto experimentem je má hodnota získané mědi velmi nízká, a důvodem může být zejména použitá velikost a nehomogenita louženého materiálu a použití živného média 9K již na počátku loužení. Na rozdíl od mé bakteriální kultury, která již byla namnožená a nacházela se v exponenciální fázi bez dodaných živin v podobě média 9K, které již dávno zpracovala.

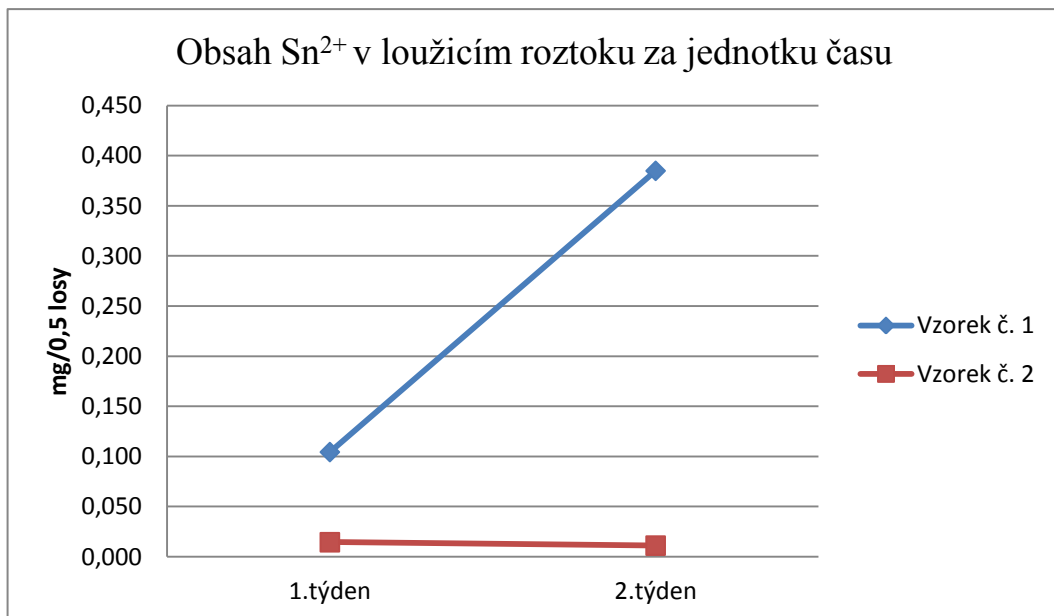
Graf 1: Obsah  $\text{Cu}^{2+}$  v loužicím roztoku za jednotku času



Dle grafu č. 2 můžeme opět vidět pozitivní vliv bakteriální kultury při výtěžnosti cínu, která se za týden zvýšila téměř 4 násobně z 0,0041% na 0,0152% po 2 týdnech. Autor Blažek [14] dosáhl totožné hodnoty 0,02%, avšak za dobu 3 týdnů. Zatímco v tomto experimentu se množství cínu zvýšilo, v experimentu Blažka se množství uvolněného cínu pouze snižovalo a po 7 týdnech loužení byla hodnota na hranici měřitelnosti.

V případě loužení v roztoku se síranem železitým došlo k úbytku cínu, což mohlo zapříčinit vznik nerozpustné sraženiny. V experimentu autora Brandla a spol. [13] nebylo zjištěno žádné množství Sn, to se vysráželo v podobě SnO. Tyto výsledky jsou stejně jako výsledky mědi velmi nízké.

Graf 2: Obsah  $\text{Sn}^{2+}$  v loužicím roztoku za jednotku času



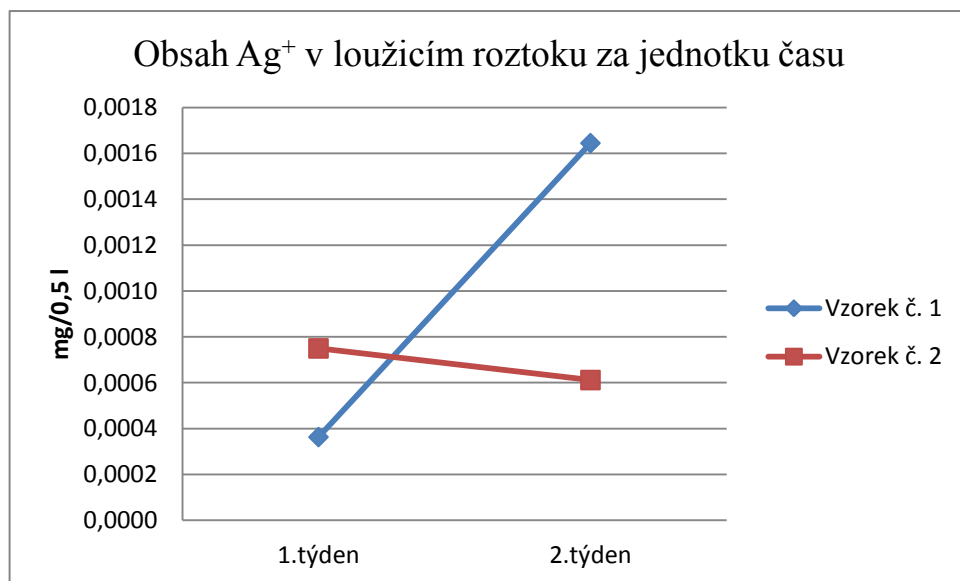


Z grafu č. 3 je patrné, že bakteriální kultura má pozitivní vliv na množství uvolněného stříbra do roztoku. Výtěžnost stříbra se po 2 týdnech zvýšila o 4 násobek z 0,002% na 0,008%. V případě loužení v roztoku se síranem železitým došlo k úbytku stříbra z 0,004% na 0,003%, což mohlo zapříčinit vznik nerozpustné sraženiny. Protože jsem nenalezla experiment za totožných či podobných podmínek, nelze tyto hodnoty srovnat.

Výtěžností stříbra z elektroodpadu se zabýval Helmut Brandl [17], který použil kyanogenní mikroorganismus, konkrétně *P. plecoglossicida*. Vyloužené stříbro se v tomto případě uvolnilo do roztoku v podobě komplexu  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  a po jednom dni se vyloužilo celkem 5% při teplotě 30°C, za stálého míchání a při pH hodnoty 7,2.

Dle mých dosažených výsledků bych doporučila ubírat se směrem využití kyanogenních mikroorganismů v zásaditém prostředí, namísto thionových bakterií v kyselém prostředí.

Graf 3: Obsah  $\text{Ag}^+$  v loužicím roztoku za jednotku času

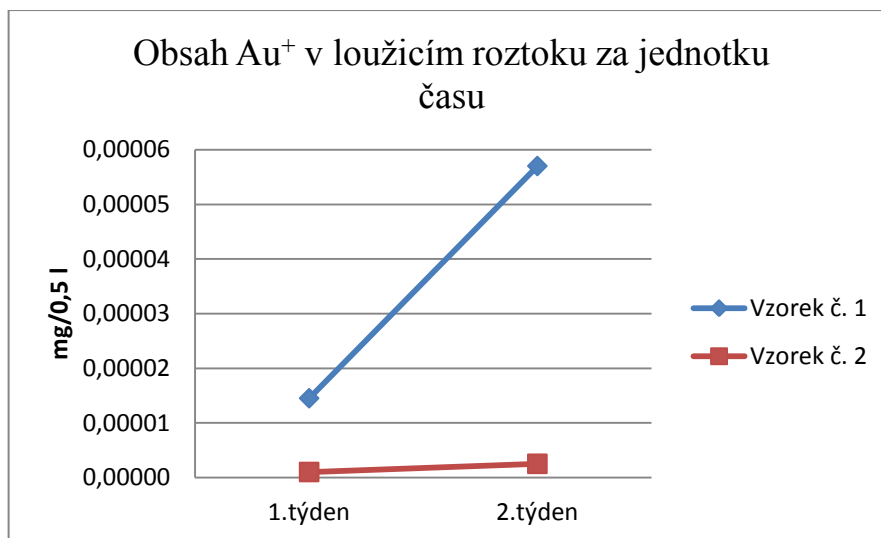


Na grafu č. 4 můžeme vidět opět pozitivní vliv bakterie *A. ferrooxidans* na množství vylouženého zlata do roztoku, které bylo po 1 týdnu téměř mizivých 0,0008% a po 2 týdnech se množství 4 násobně zvýšilo na 0,00315%. V případě loužení v roztoku se síranem železitým se množství zlata zvýšilo na hranici měřitelnosti z 0,00006% na 0,00014%. Stejně jako u stříbra jsem nenalezla experiment za totožných či podobných podmínek a proto nelze tyto hodnoty srovnat.

Výtěžností zlata z elektroodpadu se zabýval Helmut Brandl [17], který použil kyanogenní mikroorganismus, konkrétně bakteriální kulturu *C. violaceum*. Vyloužené zlato se do roztoku uvolnilo v podobě komplexu  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  a pH se zvýšilo na hodnoty 9,0-9,5. Celková výtěžnost zlata byla 68,5%.

U všech kovů má na výtěžnost vliv především i velikost louženého materiálu. Toto potvrdila i studie Gurunga a kol., kdy největšího podílu výluhu zlata a stříbra dosáhli při velikosti částic 53 až 75  $\mu\text{m}$ . Co se týče teploty, v této studii se jevila jako optimální teplota 45°C [19]. I v tomto případě bych se ubírala směrem využití kyanogenních mikroorganismů a loužení v zásaditém prostředí.

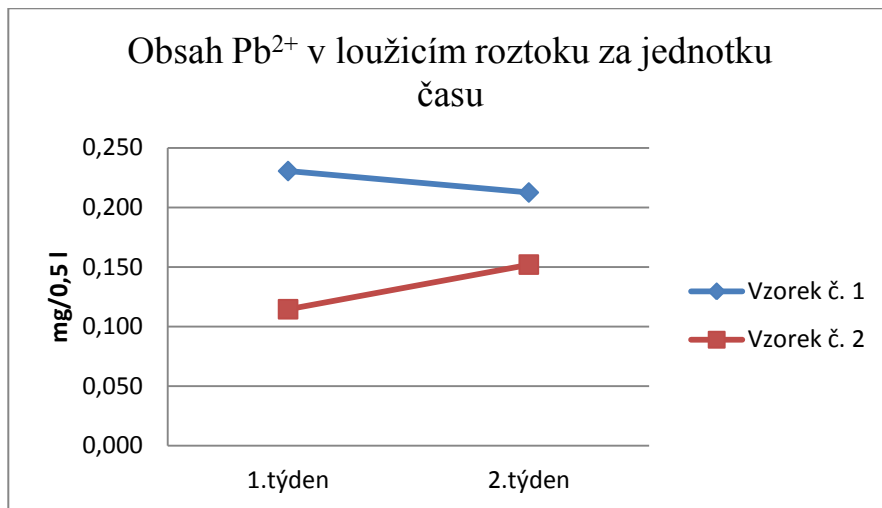
Graf 4: Obsah  $\text{Au}^+$  v loužicím roztoku za jednotku času



Z grafu č. 5 je zřejmé, že v případě výtěžnosti olova měla bakteriální kultura na uvolněné množství do roztoku negativní dopad. Z hodnoty 0,075% se celkové množství snížilo na 0,069%, což mohlo zapříčinit vznik nerozpustné sraženiny. V případě loužení v roztoku se síranem železitým se množství olova zvýšilo z 0,037% na 0,049%.

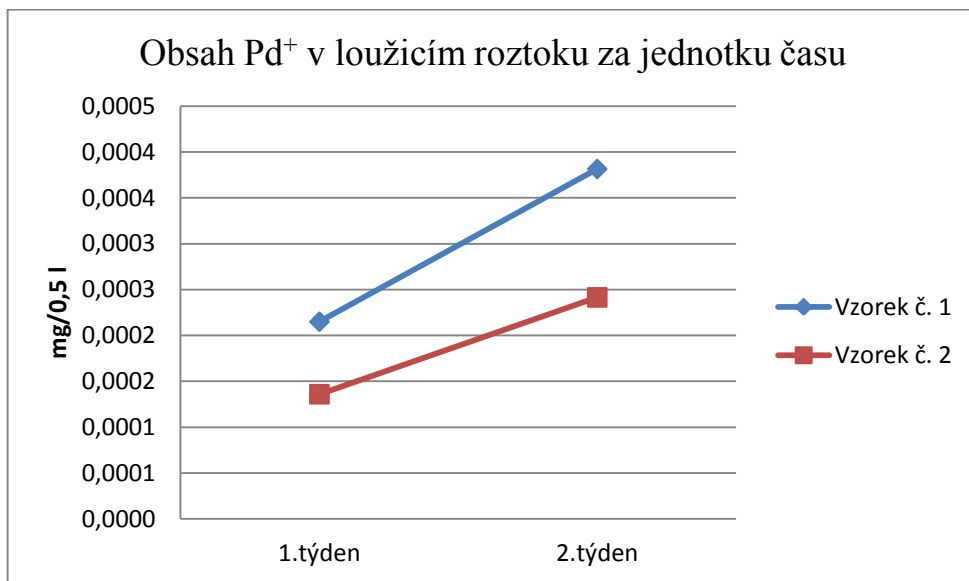
V experimentu autora Brandla a spol. [13] nebylo v kulturách *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans* zjištěno dokonce žádné množství Pb. Olovo se vysráželo ve formě  $\text{PbSO}_4$ . Pouze v případě použití kmenů hub *A. niger* a *P.simplicissimum* bylo dosaženo více než 95% výtěžnosti olova.

Graf 5: Obsah  $\text{Pb}^{2+}$  v loužicím roztoku za jednotku času



Dle grafu č. 6 má opět přítomnost bakteriální kultury pozitivní vliv na výtěžnost paládia. Po 1 týdnu bylo vylouženo celkem 0,038% a za 2 týdny se hodnota 2 násobně zvýšila na 0,067%. V případě loužení v roztoku se síranem železitým hodnoty dosáhly po 1 a 2 týdnu 0,024% a 0,042%. Opět téměř 2 násobné množství. Protože jsem nenalezla stejný či podobný experiment, nemohu tyto hodnoty srovnat. Nicméně dle výsledků se jeví tato metoda jako nevhodnou pro získávání tohoto kovu z elektrošrotu.

Graf 6: Obsah  $Pd^+$  v loužicím roztoku za jednotku času



## 6 Závěr

Cílem mé diplomové práce bylo ověřit výtěžnost kovů z elektroodpadu loužením v jedné bakteriální kultuře s vysokou koncentrací elektrošrotu na objem, avšak za optimálních podmínek pro růst bakterií. Pro účely mého experimentu byla použita ručně nalámaná deska s plošnými spoji a loužení proběhlo v již namnožené bakteriální kultuře *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Dle jiných autorů bylo loužení naplánováno na dobu 14 dní a probíhalo ve dvou kolonách ve vodní lázni ohřívané na teplotu 30°C, udržovaného pH na hodnotě 2,0 a stálého provzdušňování a přístupu vzduchu. Jedna kolona obsahovala již kultivovanou bakteriální kulturu a dle kultivace na agarových půdách byla koncentrace bakterií  $4 \cdot 10^8$  buněk/1 ml. Ve druhé koloně byla pouze destilovaná voda s obsahem síranu železitého pro zajištění redoxního prostředí podobně jako v roztoku s bakterií *A. ferrooxidans* a již zpracovaného živného média 9K.

I přes optimální podmínky přešlo do roztoku pouhých 0,09% mědi a 0,02% cínu v roztoku s kultivovanou bakteriální kulturou a 0,003% mědi a  $4 \cdot 10^{-4}$ % cínu v přítomnosti síranu železitého s destilovanou vodou. V porovnání s autorem Blažkem [14], jehož výtěžnost byla po 3 týdnech 0,07% mědi a 0,02% cínu, bylo dosaženo lepších výsledků a to již po 2 týdnech loužení v roztoku s bakteriální kulturou. I přes malý rozdíl ve výtěžnosti mohu konstatovat, že optimální podmínky pozitivně ovlivnily výsledek výtěžnosti kovů na rozdíl od autora Blažka, jehož experiment proběhl za statických podmínek. Dalším z faktorů při loužení bylo využití již namnožené bakteriální kultury v exponenciální fázi, zatímco Blažek využil čistou bakteriální kulturu, která začala produkovat ionty  $\text{Fe}^{3+}$  až od 3 týdne loužení. Čím menší produkce iontů  $\text{Fe}^{3+}$ , tím menší množství uvolněné mědi. Dle výsledků Blažka se ukázalo vhodné použití bakteriální kultury s živným médiem 9K na počátku loužení, kdy dosáhla hodnota uvolněné mědi po 3 týdnech 0,2% a po 7 týdnech 6,22%.

Autor Tao Yang [20] provedl experiment rovněž za optimálních podmínek, využil bakteriální kulturu *A.ferrooxidans* s živným médiem 9K a dosáhl výtěžnosti 99% mědi. Ve srovnání s mým pokusem použil elektroodpad podrcený na částice velikosti <0,5 mm, což mu zajistilo tak vysokou, téměř 100% výtěžnost. Čím menší měrný povrch, tím lepší prostup bakterií a samozřejmě větší množství uvolněné mědi. Materiál je díky nadrcení na takovou velikost homogenní, což v mém případě byl materiál značně nehomogenní.

Dle autora Brandla a spol. [13], jehož výtěžnost mědi byla 99% při koncentraci 10g/l za 10 dní při optimálních podmínek, při použití směsné kultury *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* a velikostí frakce <0,5 mm, mohla mít vliv na nízkou výtěžnost právě koncentrace elektrošrotu. Vyšší koncentrace elektroodpadu v roztoku negativně ovlivňuje výtěžnost kovů. Při množství 100g/l klesla výtěžnost mědi na 20% a pro účely mého experimentu bylo použito dokonce 105g/500ml.

Bakteriální kultura měla pozitivní vliv také na výtěžnost Ag, Au a Pd, jehož množství se zvyšovalo, nicméně dle porovnání s jinými autory se konkrétně pro stříbro a zlato jeví jako vhodnější využití kyanogenních bakterií a loužení v zásaditém prostředí, jejíž výsledky byly v desítkách %. Množství olova se naopak v přítomnosti bakteriální kultury snížilo, avšak v prostředí síranu železitého jeho množství vzrostlo.

Z mých výsledků a z porovnání s jinými autory je patrné, že bakteriální loužení ovlivňuje celá řada faktorů. Koncentrace louženého materiálu, optimální podmínky a v neposlední řadě velikost vstupního materiálu. Za zmínku stojí i fakt, že vzhledem k výsledkům dalších autorů, kteří jsou uvedeni v podkapitole 3.5 Biohydrometalurgie v praxi, je i použití směsné bakteriální kultury účinnější. Při optimálních podmínkách se sice vynaloží více energie a náklady na provoz mohou být vyšší, vzhledem ke stálému míchání a ohřívání roztoku na teplotu 30°C, nicméně docílíme větší výtěžnosti kovů. I přes mé výsledky se domnívám, že po zdokonalení a propracování je tento způsob získávání kovů perspektivní, ekonomicky i ekologicky a může se do budoucna uplatnit i v průmyslovém měřítku.

## Literatura

- [1] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Kovy a životní prostředí: Environmentálně nebezpečné složky elektroodpadu*. 1. vydání. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2005. 66 s. ISBN 80-248-0740-8.
- [2] BOŽEK, F., URBAN, R., ZEMÁNEK, Z. *Recyklace*. Moravia Tisk Vyškov, Vyškov, 2003. 238 s. ISBN 80-238-9919-8.
- [3] ZÁVADA, Jaroslav a Tomáš BOUCHAL. *Chemické metody zpracování nerostných surovin a odpadů*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství, 2010, 99 s. ISBN 978-80-248-2356-0
- [4] ŠTĚRBOVÁ, Gabriela. *Bakteriální loužení a jeho využití při získávání kovů*. Ostrava: Vysoká škola Báňská- Technická univerzita Ostrava, 2003. 48 s.
- [5] MARŠÁLEK, Jaroslav. *Thiobacillus Ferrooxidans a jeho kultivace v procesu biologického loužení rud*. Praha: Ústav pro výzkum, 1979, 143 s. Knihnice Technika rudného hornictví a úpravnictví
- [6] FEČKO, Peter. *Environmentální biotechnologie*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 2004, 180 s. ISBN 80-248-0700-9.
- [7] Co není elektroodpad?. *Remasystem.cz* [online]. Dostupný z WWW: <<http://www.remasystem.cz/index.php/cs/pro-verejnost/zakladni-informace>>.
- [8] ILYAS, Sadia, et al. Column bioleaching of metals from electronic scrap. *Hydrometallurgy* [online]. 2010, 101, [cit. 2011-03-18]. Dostupný z WWW: <[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6VBT-4Y0KWN9-1&\\_user=822117&\\_coverDate=03%2F31%2F2010&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=gateway&\\_origin=gateway&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1679150171&\\_rerunOrigin=scholar.google&\\_acct=C000044516&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=822117&md5=3f12b19cf503d8da839637b8054ac574&searchtype=a](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VBT-4Y0KWN9-1&_user=822117&_coverDate=03%2F31%2F2010&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1679150171&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000044516&_version=1&_urlVersion=0&_userid=822117&md5=3f12b19cf503d8da839637b8054ac574&searchtype=a)>.

- [9] EHRLICH, H.L. Beginnings of rational bioleaching and highlights in the development of biohydrometallurgy: A brief history. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* [online]. 2004, Vol. 4, No. 2, s. 102-112 [cit. 2013-03-20]. ISSN 1303-0868. Dostupné z: <http://www.ejmpep.com/ehrllich.htm>
- [10] *Atomový absorpční spektrometr: ICP-MS, XSERIES 2, Thermo* [www.thermoscientific.com]. 2013. Dostupné z: [http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail\\_11152\\_L11186\\_87279\\_12799366\\_-1](http://www.thermoscientific.com/ecom/servlet/productsdetail_11152_L11186_87279_12799366_-1)
- [11] YANG, Yu, Mengxue DIAO, Kai LIU, Lin QIAN, Anh V. NGUYEN a Guanzhou QIU. *Column bioleaching of low-grade copper ore by Acidithiobacillus ferrooxidans in pure and mixed cultures with a heterotrophic acidophile Acidiphilium sp.* *Hydrometallurgy* [online]. 131-132, s. 93-98 [cit. 2013-03-21]. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.09.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12002095>
- [12] MERUANE, Gabriel a Tomás VARGAS. Bacterial oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the pH range 2.5–7.0. *Hydrometallurgy* [online]. 2003, 71, str.149-158,- [cit. 2013-03-21]. DOI: 10.1016/S0304-386X (03) 00151-8. Dostupné z: [http://ac.els-cdn.com/S0304386X03001518/1-s2.0-S0304386X03001518-main.pdf?\\_tid=706ca35e-aa92-11e2-99b1-00000aab0f02&acdnat=1366555850\\_2f9115ca23d83805978ec60968c18bae](http://ac.els-cdn.com/S0304386X03001518/1-s2.0-S0304386X03001518-main.pdf?_tid=706ca35e-aa92-11e2-99b1-00000aab0f02&acdnat=1366555850_2f9115ca23d83805978ec60968c18bae)
- [13] BRANDL, H, R BOSSHARD a M WEGMANN. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy* [online]. 2001, 59, s. 319–326 [cit. 2013-03-21]. DOI: 10.1016/S0304-386X (00) 00188-2. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X00001882>
- [14] BLAŽEK, Vladislav. *Využití bakterií k získávání kovů z elektroodpadu*. Ostrava, 2011. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava. Vedoucí práce Ing. Jaroslav Závada, Ph.D.
- [15] ILYAS, Sadia, Munir A. ANWAR, Shahida B. NIAZI a M. AFZAL GHAURI. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy* [online]. roč. 88, 1-4, s. 180-188 [cit. 2013-03-22]. ISSN



0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2007.04.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X07001077>

[16] ILYAS, Sadia, Jae-chun LEE a Ru-an CHI. Biorecovery of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy* [online]. 131-132, s. 138-143 [cit. 2013-03-22]. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.11.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12002502>

[17] BRANDL, Helmut, Stefan LEHMANN, Mohammad A. FARAMARZI a Daniel MARTINELLI. Biomobilization of silver, gold, and platinum from solid waste materials by HCN-forming microorganisms. *Hydrometallurgy* [online]. roč. 94, 1-4, s. 14-17 [cit. 2013-04-22]. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.05.016. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X08001862>

[18] CHI, Tran D., Jae-chun LEE, B.D. PANDEY, Kyoungkeun YOO a Jinki JEONG. Biorecovery of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. *Minerals Engineering* [online]. roč. 24, č. 11, s. 1219-1222 [cit. 2013-04-22]. ISSN 08926875. DOI: /10.1016/j.mineng.2011.05.009. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089268751100183X>

[19] GURUNG, Manju, Birendra Babu ADHIKARI, Hidetaka KAWAKITA, Keisuke OHTO, Katsutoshi INOUE a Shafiq ALAM. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidithioureia leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy* [online]. roč. 133, č. 11, s. 84-93 [cit. 2013-04-22]. ISSN 0304386x. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.12.003. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304386X12002691>

[20] YANG, Tao, et al. Factor influencing biorecovery copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* [online]. 2009, 97, [cit. 2013-03-28]. Dostupný z WWW: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6VBT-4V9S47G-1&\\_user=822117&\\_coverDate=06%2F30%2F2009&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=gateway&\\_origin=gateway&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1679146154&\\_rerun](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VBT-4V9S47G-1&_user=822117&_coverDate=06%2F30%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1679146154&_rerun)

Origin=scholar.google&\_acct=C000044516&\_version=1&\_urlVersion=0&\_userid=822117&md5=50ba729bc9eb13053dff76cd44c7eeaa&searchtype=a>.

[21] Měď. In: *Www.prvky.com* [online]. 2012 [cit. 2013-03-28]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/29.html>

[22] BROŽOVÁ, Ing.Silvie, Ph.D., et al. *Elektroodpad-analýzy a možnosti využití*. 1. vydání. Ostrava: VŠB-TU Ostrava, 2008. 100 s. ISBN 978-80-248-1867-2.

[23] DE ROMAN, Daniel Lopez, Manuel OLIVARES, Ricardo UAUY a Magdalena ARAYA. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* [online]. roč. 25, č. 1, s. 3-13 [cit. 2013-03-29]. ISSN 0946672x. DOI: 10.1016/j.jtemb.2010.11.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0946672X10001276>

[24] KILIÁN, Antonín. *Možnosti získávání ušlechtilých kovů z elektroodpadu*. VŠB-TU Ostrava, 2009. 48 s. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava.

[25] BABIČ, Konstantin. *Možnosti získávání vzácných kovů z elektroodpadů*. VŠB-TU Ostrava, 2010. 62 s. Diplomová práce. VŠB-TU Ostrava.

[26] TRAXLER, Jan. *Měď je vhodnou dlouhodobou investicí* [Zprávy e15]. 2012 [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: [http://zpravy.e15.cz/burzy-a-trhy/komodity/med-je-vhodnou-dlouhodobou-investici-750798#utm\\_medium=selfpromo&utm\\_source=e15&utm\\_campaign=copylink](http://zpravy.e15.cz/burzy-a-trhy/komodity/med-je-vhodnou-dlouhodobou-investici-750798#utm_medium=selfpromo&utm_source=e15&utm_campaign=copylink)

[27] NIEHAUS, Carsten. Kostka cínu. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. 2006. vyd. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Metal\\_cube\\_tin.jpg](http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Metal_cube_tin.jpg)

[28] KUŠNIEROVÁ, Mária; FEČKO, Peter. *Minerální biotechnologie 1 : v těžbě a úpravě sulfidických ložisek*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2001. 143 s. ISBN 80-248-0023-3.

[29] FAKULTA VETERINÁRNÍHO LÉKAŘSTVÍ. *Mikrobiologie pro farmaceuty: Růstová křivka bakteriální populace*. Dostupné z: [http://fv1.vfu.cz/export/sites/fv1/sekce\\_ustavy/mikrobiologie/mikrobiologie\\_pro\\_farmaceuty/pr-2.pdf](http://fv1.vfu.cz/export/sites/fv1/sekce_ustavy/mikrobiologie/mikrobiologie_pro_farmaceuty/pr-2.pdf)

[30] VLKOVA. ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE. *Růstová křivka bakteriální populace*. Dostupné z: [http://kmvd.agrobiologie.cz/randova/AMA73\\_3\\_vlkova.pdf](http://kmvd.agrobiologie.cz/randova/AMA73_3_vlkova.pdf)

[31] Růst bakteriální populace. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/R%C5%AFst\\_bakteri%C3%A1ln%C3%AD\\_populace](http://cs.wikipedia.org/wiki/R%C5%AFst_bakteri%C3%A1ln%C3%AD_populace)

[32] Cín. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/C%C3%ADn>

[33] Měď. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2013-03-29]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/M%C4%9B%C4%8F>

[34] GRABOWSKÁ, Tereza. *Likvidace a recyklace OEEZ*. Ostrava, 2011. Bakalářská práce. VŠB-TU Ostrava. Vedoucí práce Ing. Nikolas Mucha, Ph.D.

[35] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace neželezných kovů*. 1. vyd. Ostrava, 2003, 57 s. ISBN 80-248-0485-9.

[36] KRIŠTOFOVÁ, Dana. *Recyklace ušlechtilých kovů*. 1. vyd. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2001, 100 s. ISBN 80-707-8939-5.

**Seznam obrázků**

<i>Obrázek 1: Složení plastů v elektroodpadu [1]</i> .....	3
<i>Obrázek 2: Složení elektronického odpadu [1]</i> .....	3
<i>Obrázek 3: Složení odpadu tvořeného pouze počítači [1]</i> .....	4
<i>Obrázek 4: Přírodní forma mědi (Cu) (autor: profimedia.cz) [26]</i> .....	8
<i>Obrázek 5: Kostka cínu [27]</i> .....	9
<i>Obrázek 6: Obecné schéma recyklační linky [7]</i> .....	11
<i>Obrázek 7: Procento rozpuštěných kovů za 18 dní loužení v různých podmínkách [15].....</i>	22
<i>Obrázek 8: Procenta uvolněných kovů do roztoku v závislosti na koncentraci elektrošrotu pomocí bakterií [13]</i> .....	27
<i>Obrázek 9: Procenta uvolněných kovů do roztoku v závislosti na koncentraci elektrošrotu pomocí plísní [13]</i> .....	28
<i>Obrázek 10: Stavba těla bakterie Acidithiobacillus ferrooxidans [4]</i> .....	34
<i>Obrázek 11: Růstová křivka mikroorganismů [30]</i> .....	36
<i>Obrázek 12: Mechanicky zdrobněná deska plošných spojů (foto: autor) .....</i>	37
<i>Obrázek 13: Malé prachové částice z desky plošných spojů (foto: autor) .....</i>	38
<i>Obrázek 14: Schéma použitých loužicích kolon (zdroj: autor).....</i>	40
<i>Obrázek 15: Vzorky odebrané pro analýzu po týdnu (foto: autor).....</i>	41
<i>Obrázek 16: Vzorky pro analýzu odebrané po dvou týdnech (foto: autor) .....</i>	41
<i>Obrázek 17: Vzorek č. 1 s bakteriální kulturou po 14 dnech loužení (foto: autor) .....</i>	42
<i>Obrázek 18: Vzorek č. 2 bez bakteriální kultury po 14 dnech loužení (foto: autor) .....</i>	42
<i>Obrázek 19: Loužící kolony zhotovené z plastu po 14 dnech loužení. (foto: autor).....</i>	43
<i>Obrázek 20: Atomový absorpční spektrometr ICP-MS, Xseries 2, Thermo [10].....</i>	43

**Seznam tabulek**

<i>Tabulka 1: Průměrné materiálové složení elektronických součástek [1].....</i>	<i>4</i>
<i>Tabulka 2: Obsah jednotlivých kovů v tištěných spojích [1].....</i>	<i>5</i>
<i>Tabulka 3: Navážka jednotlivých vzorků .....</i>	<i>38</i>
<i>Tabulka 4: Složení živného média 9K podle Silvermana [5] .....</i>	<i>39</i>
<i>Tabulka 5: Průměrný obsah jednotlivých kovů v loužicím elektroodpadu v 105,94 g .....</i>	<i>45</i>
<i>Tabulka 6: Obsah iontů kovů uvolněných do roztoku v závislosti na čase .....</i>	<i>45</i>
<i>Tabulka 7: Výtěžnost jednotlivých kovů v procentech .....</i>	<i>45</i>

**Seznam grafů**

<i>Graf 1: Obsah <math>Cu^{2+}</math> v loužicím roztoku za jednotku času .....</i>	47
<i>Graf 2: Obsah <math>Sn^{2+}</math> v loužicím roztoku za jednotku času .....</i>	48
<i>Graf 3: Obsah <math>Ag^+</math> v loužicím roztoku za jednotku času .....</i>	49
<i>Graf 4: Obsah <math>Au^+</math> v loužicím roztoku za jednotku času .....</i>	50
<i>Graf 5: Obsah <math>Pb^{2+}</math> v loužicím roztoku za jednotku času.....</i>	51
<i>Graf 6: Obsah <math>Pd^+</math> v loužicím roztoku za jednotku času .....</i>	52