

Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem hořčíku

Bc. Dana Nohálová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Dana Nohálová**
Osobní číslo: **T11084**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem hořčíku**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerži o možnostech stabilizace/solidifikace, případně využití odpadů s vysokým obsahem hořčíku.
2. Pokuste se experimentálně zjistit co nejvíce informací o vlastnostech a chemickém složení dodaného vzorku odpadu.
3. Navrhněte a experimentálně ověřte vhodný způsob stabilizace/solidifikace nebo využití daného odpadu.
4. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Chang Ho Oh: Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook
ISBN 0-8493-9586-0.**

Články na dané téma v odborných časopisech dostupných pomocí databází knihovny
UTB.

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

8. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 8. února 2013


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

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

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá analýzou složení nebezpečného odpadu a jeho následnou stabilizací/solidifikací do vhodné matrice. Vodný výluh odpadu, pocházejícího z výroby hořčíkových komponent, obsahoval vysoké množství selenu, chloridů a rozpuštěných látek. Ke stabilizaci/solidifikaci byl použit technický síran železnatý neboli zelená skalice a cement. Tímto postupem se podařilo snížit koncentrace selenu, chloridů i rozpuštěných látek pod limit IIa třídy vyluhovatelnosti odpadů. Jednoduchou bilancí vstupních nákladů byla prokázána použitelnost v praxi i z ekonomického hlediska.

Klíčová slova: Stabilizace/solidifikace, nebezpečný odpad, selen, chloridy, vodný výluh, rozpuštěné látky

ABSTRACT

This theses deals with analysis of the composition of hazardous waste and its subsequent stabilization / solidification in a suitable matrix. Aqueous extracts of waste, originating from the production of magnesium components, contained high amounts of selenium, chloride and solute. The technical ferrous sulfate or green vitriol and cement were used for stabilization / solidification. This procedure was able to reduce concentrations of selenium, chloride and dissolved substances in a aqueous extract of the waste under the limit IIa class leachability. Simple balance of input costs has demonstrated applicability in practice from economical point of view.

Keywords: Stabilization / solidification, hazardous waste, selenium, aqueous extract, soluble substances

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D za odborné vedení, trpělivost, cenné rady a podnětné připomínky při realizaci této práce.

Dále děkuji paní Zbrankové za ochotu a pomoc při řešení experimentálních problémů a vytvoření velmi dobré pracovní nálady.

Také děkuji své rodině za podporu a trpělivost v průběhu celého studia.

Motto: Moudří lidé nemusejí být nutně vzdělaní. Vzdělaní lidé nemusejí být nutně moudří.

Lao-C'

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

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ	12
1.1 ORGANICKÁ POJIVA POUŽÍVANÁ PŘI S/S TECHNOLOGII	12
1.2 ANORGANICKÁ POJIVA POUŽÍVANÁ PŘI S/S TECHNOLOGII.....	13
2 HOŘČÍK A JEHO VÝSKYT	15
2.1 VÝROBA HOŘČÍKU.....	15
3 VYUŽITÍ A VLIVY SLOUČENIN HOŘČÍKU PŘI S/S ODPADŮ	17
3.1 Účinky cementu s obsahem MgO a MgCl ₂ na stabilizaci/solidifikaci odpadního kalu	17
3.2 Využití hořečnaté –fosfátových cementů k usnadnění biodegradace v kontaminované zemině upravené S/S technologií.....	18
3.3 Vlastnosti uhličitanových pojiv v závislosti na množství hořčíku a vápníku	19
3.4 Účinek obsahu MgO a poměru CaO/SiO ₂ na imobilizaci chromu v syntetické strusce.....	20
4 REGENERACE HOŘČÍKU Z ODPADŮ.....	22
4.1 Regenerace hořčíku z hořečnaté hlušiny vyluhováním kyselinou.....	22
4.2 Regenerace odpadního popílku chlorací	23
5 NEBEZPEČNÝ ODPAD.....	25
6 MOŽNOSTI IMOBILIZACE CHLORIDŮ A SELENU V ODPADU	28
6.1 Odstraňování chloridů	28
6.2 Odstraňování selenu	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	32
7.1.1 Odpad	32
7.1.2 Materiály a chemikálie	32
7.2 Použité přístroje a pomůcky	34
7.3 Použité metody	35
7.3.1 Stanovení sytné (objemové) hustoty.....	35
7.3.2 Stanovení sušiny odpadu	35
7.3.3 Stanovení ztráty žíháním.....	35
7.3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie	36
7.3.5 Mineralizace odpadu	36
7.3.6 Vodný výluh	37
7.3.7 Předběžný vyluhovací test.....	37
7.3.8 Stanovení rozpuštěných látek.....	37

7.3.9	Stanovení chloridů	38
7.3.10	Stanovení obsahu kovů	39
7.3.11	Stanovení obsahu fluoridů ve vodném výluhu	39
7.3.12	Stanovení DOC ve vodném výluhu	39
7.3.13	Stanovení síranů pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie	39
7.3.14	Příprava těles stabilizovaného/solidifikovaného odpadu	40
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	41
8.1	Charakterizace odpadu	41
8.2	S/S pomocí cementu, popílku a oxidu hořečnatého	45
8.2.1	Výsledky S/S pomocí cementu	46
8.2.2	Výsledky S/S pomocí popílku	46
8.2.3	Výsledky S/S pomocí MgO	47
8.3	Předběžné vyluhovací testy (PVT)	47
8.3.1	PVT s močovino-formaldehydovou pryskyřicí	47
8.3.2	PVT s titanovou bělobou	48
8.3.3	PVT s $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	48
8.3.4	PVT s $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	49
8.3.5	PVT s kovovým práškovým hliníkem	49
8.3.6	PVT s kovovým práškovým železem	50
8.3.7	PVT s čistým a technickým $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50
8.4	S/S pomocí cementu a zelené skalice – výsledná receptura	52
	ZÁVĚR	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
	SEZNAM TABULEK	66

ÚVOD

Současný stav životního prostředí je významně ovlivněn vznikem řady odpadních látek s nebezpečnými vlastnostmi, které mohou být škodlivé pro abiotické, ale zejména pro biotické složky ekosystémů. Část těchto odpadů je možno recyklovat, značnou část odpadů je ale nutno skládkovat a velké množství z nich je nutno před jejich skládkováním upravit. Proto se efektivní způsoby zneškodňování odpadů stávají prioritní otázkou ekonomickou a ekologickou. Celosvětový vývoj směřuje k procesům fyzikálně-chemické úpravy odpadů tak, aby byly svých nebezpečných vlastností zbaveny. Progresivní metodou těchto úprav je jejich stabilizace/solidifikace, při které dochází k izolaci přítomných škodlivin od všech složek životního prostředí. [1]

Předložená diplomová práce se zabývá zpracováním odpadu vznikajícího při výrobě hořčíkových komponent, jenž nelze uložit ani na skládku nebezpečného odpadu. Dodavatel uvedl, že odpad obsahuje vysoké množství hořčíku, což bylo po důkladné analýze vyvráceno. Ovšem vodný výluh tohoto odpadu obsahuje velké množství selenu, chloridů a rozpuštěných látek. Proto teoretická práce byla z části věnována také S/S těchto ukazatelů.

Úkolem mé práce bylo najít vhodné materiály pro stabilizaci/solidifikaci tohoto odpadu tak, aby mohl být uložen na skládku ostatního odpadu, a také, aby výsledná receptura byla ekonomicky přijatelná.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ

Odpady z průmyslu, včetně popílku a škváry ze spalovacích procesů, lze často výhodně, relativně levně a bezpečně upravovat procesem označovaným jako stabilizace/solidifikace (či jako proces S/S). Stabilizace je proces, při němž jsou kontaminanty plně nebo částečně navázány s přidaným podpurným médiem či pojivem. Stabilizace se dosáhne smícháním odpadu s reagens (např. jílové částice, huminové organické látky, rašelina, srážedla) s cílem minimalizovat míru šíření kontaminace z odpadu, snižovat jeho toxicitu a zlepšit jeho vlastnosti pro manipulaci na skládce. Musí dojít k fyzikálně-chemické interakci mezi reagens a odpadem a nikoli pouze k naředění odpadu. Fyzikální mechanismy použité při stabilizaci jsou: makro-inkapsulace, mikro-inkapsulace, adsorpce, absorpce, srážení a detoxikace. Nejpoužívanější sorbenty a pojiva pro tyto účely jsou: cement, pucolán, vápno, organicky modifikované jíly, organické polymery. Solidifikace je proces, kterým jsou kontaminanty fyzikálně imobilizovány či uzavřeny (inkapsulovány) do monolitní hmoty, za vzniku tuhé formy odpadu. Výstup by měl mít velkou odolnost vůči chemickým a biologickým rozkladným procesům, které by mohly vést k uvolňování kontaminantů. Fixace látek a zamezení jejich rozpouštění se provádí pomocí čtyř mechanismů: srážení, komplectace, inkapsulace a adsorpce. Oba procesy často probíhají současně a označují se jako solidifikace s chemickou fixací (SCF technologie). [2,3]

Cílem S/S technologie je tedy přeměna odpadu do formy, ve které může být uložen na skládku bez nebezpečí tvorby nepříjemných výluhů či plynů. Proto je zapotřebí brát na zřetel jak chemickou povahu odpadu, ale také i chemickou povahu matrice, do které je odpad zapracováván. Velký zřetel je brán také na ekonomickou výhodnost celého procesu, proto je důležitý také výběr pojiv. Pojiva můžeme rozdělit na organická a anorganická. [4,5]

1.1 Organická pojiva používaná při S/S technologii

Aplikace organických pojiv je obvykle omezena na speciální typy odpadů, které se obtížně zneškodňují nebo na solidifikaci odpadů radioaktivních. Výhodou je možnost chemické fixace, nízký stupeň permeability, vysoká hydraulická stabilita, odolnost vůči biodegradaci, změnám teploty a počasí, necitlivost ke změnám pH a vynikající mechanické a strukturní vlastnosti vzniklého produktu. [5]

Epoxidy - složky odpadů jsou uzavřeny do vytvrzeného epoxidového polymeru čímž se výrazně sníží povrch zpracovávaného materiálu. [2]

Asfalt – mnohé průmyslové odpady mohou být stabilizovány a solidifikovány jednoduchou inkorporací do asfaltové směsi. Je třeba brát v úvahu možnou reakci mezi asfaltovým pojivem a některými složkami odpadu. [2]

Polyestery – pevnost vazby polyester-odpad je výsledkem inkorporace cílových složek odpadu do matrice vznikající polymeračními procesy, při kterých z nízkomolekulárních monomerů dojde k vytvoření pevné monolitní hmoty. V některých případech však nejsou cílové substance odpadu chemicky inkorporovány do struktury matrice, ale spíše jsou v matrici uzavřeny. [2]

Polyolefiny – polyetylen a kopolymer polyetylen-butadien taktéž mohou být použity při S/S technologiích. Příkladem je systém s názvem PERM (Polyetylen Encapsulation of Radionuclides and Heavy Metals) spočívající v enkapsulaci kontaminantu v polyetylenu. [2]

1.2 Anorganická pojiva používaná při S/S technologii

Dělíme je na pojiva hydraulická, která po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou (patří sem pojiva na bázi cementu) a nehydraulická pojiva, která tuhnou pouze na vzduch (sem patří například sádra). Pro zlepšení vlastností vznikajících produktů se k cementu přidávají různé typy aditiv. Přidávkem bentonitu s obsahem sodíku se docílí adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů, například přidávkem křemičitanového prachu se zvyšuje pevnost v tlaku vzniklého solidifikátu a sníží se jeho propustnost. [5]

Portlandský cement – byl prvním pojivem používaným ve směsi s vodou a pískem k solidifikaci odpadů. Je to práškové pojivo vyrobené jemným semletím křemičitanového slinku s přísadou regulující tuhnutí (sádrovec) a dalšími přísadami, které nepřekračují 1 hmotnostní % cementu. Zpracováním s portlandským cementem se dosahuje stabilizace odpadu tím, že se zabrání vodě z různých zdrojů vyluhovat složky odpadů tak, že se zamezí jejich kontaktu s ní. Odpad je uzavřen do monolitního bloku vyznačujícího se relativně vysokou pevností. I v případě prasklin je povrch cementovaného odpadu, který může být v kontaktu s vodou, stále ještě o několik řádů menší než původního odpadu. Při použití portlandského cementu jakožto solidifikačního media se uplatní minimálně dva stabilizační mechanismy :

- Uzavření do monolitní hmoty
- Včlenění do chemické struktury monolitní hmoty

Nevýhoda portlandského cementu však spočívá v tom, že některé kontaminanty (například organické polutanty či některé amfoterní kovy) v odpadech nelze chemicky vázat do cementové matrice. [2,6]

Pucolánové materiály – samy o sobě nemají vlastnosti cementu, avšak obsahují složky, jejichž kombinací s vodou a vápnem při běžné teplotě vznikají stabilní materiály podobné betonu. Přírozené pucolány jsou vulkanického původu, umělé pucolány jsou buďto specificky vyráběny, nebo jsou to odpady či vedlejší produkty z jiných průmyslových, zejména energetických procesů. Popílek ze spalování fosilních paliv obsahuje drobná zrnka krystalických křemičitanů. Smícháme-li jej s vápnem a vodou reaguje za tvorby materiálu podobného cementu. Začleněním odpadu do této směsi dojde k imobilizaci cílových složek odpadu. [2]

Vápno – patří k nejdéle používaným pojivům vůbec. Technicky vzato je směsí s různým poměrem CaO a MgO. Odpady obsahující vlhkost lze jednoduše stabilizovat smícháním s vápnem a následným vysušením. Četné ionty kovů přítomné v odpadu se vysrážejí jako nerozpustné hydroxidy, s výjimkou iontů amfoterních prvků. [2,7]

Silikáty – mohou být smíchány jako kapaliny s vhodně upravenými odpady a následně po vysušení vytvářejí monolitní matrice. Jsou nerozpustné ve vodě, relativně nereaktivní s mnohými chemickými látkami, dlouhodobě stabilní, schopné inkorporovat cílové složky do monolitní matrice. [2]

Geopolymery – jsou to anorganické polymery, které se připravují z přírodních (jíly, kaolín aj.) nebo i odpadních (elektrárenské popílký, strusky z metalurgických procesů) hlinito-křemičitanových surovin polykondenzací za studena. Jsou to materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály. [2,8]

Vitrifikace – vytavení odpadu se silotvornými materiály nebo s odpadním sklem. Imobilizace odpadů je velmi účinná. [2]

Jako kombinace organických a anorganických pojiv se nejčastěji používají polyuretan s cementem, polymerní gely s křemičitany, vápnem a cementem či křemelina s cementem a polystyrenem. [5]

2 HOŘČÍK A JEHO VÝSKYT

Hořká sůl byla známá již v 17. století, kovový hořčík připravil Davy v r.1808. Podle dostupných údajů tvoří hořčík až 2,5 % zemské kůry, čímž se řadí na 6. místo podle výskytu prvků. Jeho chemická značka je Mg, latinský název Magnesium a protonové číslo 12. Kovový hořčík je středně tvrdý, lehký, tažný kov. Není tolik reaktivní jako ostatní kovy alkalických zemin. Při vyšší teplotě se hořčík slučuje velmi ochotně téměř se všemi prvky a i s některými sloučeninami. Díky své poměrně velké reaktivitě se v přírodě hořčík vyskytuje pouze ve sloučeninách. Ve všech má mocenství Mg^{2+} . [9,10]

Minerály obsahující hořčík jsou podstatnou součástí některých přírodních útvarů. Například dolomity v Itálii tvoří převážně hořečnatý vápenec – dolomit $MgCa(CO_3)_2$. Přítomny jsou rovněž značná ložiska magnezitu $MgCO_3$, epsomitu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ – ten je obsažen i v minerálních vodách jako je Zaječica či Šaratica. Křemičitany jsou zastoupeny čedičovým minerálem olivínem $(Mg,Fe)_2SiO_4$ a také azbestem $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ a slídou. Hořčík je také velmi významným biogenním prvkem, v přírodě obsažen v zeleném barvivu rostlin, chlorofylu, což je hořečnato-porfyrinový komplex. V současné době se ročně vyrobí 100 milionů tun hořčíku (v roce 1979 to bylo 300 000 t), převážně elektrolytickými postupy z mořské vody, ve které je obsaženo asi 0,13 % Mg (jako $MgCl_2$). Pokud by výroba pokračovala stejným tempem dalších milion let, klesl by obsah Mg zhruba na 0,12 %. Světové zásoby hořčíku jsou tedy téměř neomezené. [9,10,11]

2.1 Výroba hořčíku

Kovový hořčík se vyrábí obvykle elektrolýzou roztavené směsi chloridu hořečnatého a chloridu draselného, jenž se přidává ke snížení teploty tání chloridu hořečnatého. Chlorid hořečnatý se získává z mořské vody nebo z koncentrovaných roztoků mořské soli (solan-ka). Při elektrolýze se na grafitové anodě uvolňuje chlor a na železné katodě hořčík. Další jsou termické způsoby, dnes stále ještě hojně využívané:

- Karbotermický způsob: spočívá v redukcí oxidu hořečnatého karbidem vápenatým nebo uhlíkem. Tento způsob se provádí v elektrické obloukové peci při teplotě 2000 °C.

- Silikotermický způsob: spočívá v redukcí oxidu hořečnatého křemíkem a provádí se redukcí páleného dolomitu s křemíkem nebo ferrosiliciem v ocelolitinových retortách vyhřívaných na 1200 °C.

Hlavní výrobci jsou USA (48 %), býv. SSSR (24 %) a Norsko (15 %). [9]

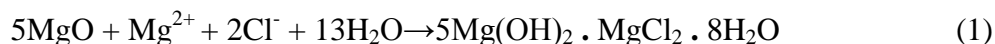
3 VYUŽITÍ A VLIVY SLOUČENIN HOŘČÍKU PŘI S/S ODPADŮ

3.1 Účinky cementu s obsahem MgO a MgCl₂ na stabilizaci/solidifikaci odpadního kalu

Odpadní kaly se vyznačují vysokou vlhkostí a obvykle také obsahem těžkých kovů. Díky těmto faktorům nemohou být přímo využity k zapracování do krajiny či uložení kalu na skládkách, aby nedošlo ke kontaminaci prostředí. Jednou z možných úprav kalu před uložení na skládku je S/S, kdy dojde k zapracování kalu do pevné matrice chemickými a fyzikálními úpravami. [3,12]

Jianli a kolektiv [12] zkoumali alternativní cementové pojivo známé jako Sorelův cement, jenž má jméno po svém objeviteli Ing. Stanislavu Sorelovi. Lze získat buď přímým smísením MgO s roztokem MgCl₂ nebo mísením práškovitého MgO s HCl. V porovnání s portlandským cementem je toto pojivo bezvodé a rychletuhnoucí. [12,13]

V uvedené studii byl použit vzorek kalu z čistírny odpadních vod v Shangai, který byl po analýze označen za chemický kal (CS). Byla připravena sada vzorků, které vznikly smícháním CS a chloroxidu hořečnatého (MOC). Složení MOC bylo v poměrech MgO ku MgCl₂ 1:1 až 5:1. Také poměr MOC ku CS se v různých vzorcích lišil od 1:100 až 20:100. Výsledky měření pak ukázaly, že pevnost v tlaku se zvyšovala se zvyšujícím se poměrem MOC:CS a stejný vzrůstající trend měly i vzorky s poměrem MgO:MgCl₂. Při vyluhovacím testu bylo provedeno stanovení vyluhovatelnosti pro měď, zinek, nikl, chrom a arzen. Ve všech zkoumaných případech bylo zjištěno, že koncentrace kovů ve výluhu je nižší než jsou stanovené limity US EPA a také že vyluhovatelnost těžkých kovů se snižuje se zvyšujícím se poměrem MgO:MgCl₂. Při této úpravě kalu dochází k reakci :



MgO má minimální environmentální dopad a vysokou alkalitu, dosahuje pH až 10. Většina kovů jako jsou právě zinek, měď, chrom a arzen mají minimální vyluhovatelnost v rozmezí pH 9-11. [12]

3.2 Využití hořečnato –fosfátových cementů k usnadnění biodegradace v kontaminované zemině upravené S/S technologií

Mnoho kontaminovaných půd je charakteristických tím, že obsahují jak těžké kovy tak organické znečištění, což vylučuje využití jen jedné remediační metody k úspěšnému vyčištění kontaminované matrice. Při tradiční S/S technologii dochází pouze k omezení či úplnému pozastavení migrace iontů, zatímco u biodegradace dochází k transformaci či degradaci organických látek metabolickými procesy mikroorganismů. [14]

Proto Reginald a spol [14] vyvinuli cementovou směs, která spolu s dalšími přísadami umožňuje biodegradaci v cementové matrici. Využili k tomu právě hořečnato-fosfátový cement, který vzniká acidobazickou reakcí MgO a zdrojem fosforečnanu (to může být například $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nebo KH_2PO_4). Tyto cementy jsou vhodné především díky tomu, že poměrem hořčíku a fosfátu můžeme regulovat hodnoty pH, které jsou důležité pro přežití a činnost mikroorganismů.

Modelová kontaminovaná zemina obsahovala kyselinu 2-chlorbenzoovou (2CBA) jako zdroj organického znečištění, dusičnan olovnatý a chlorid zinečnatý jako zdroje anorganického znečištění, dále kal, kompost a směsné mikrobiální inokulum. Zemina, kal a kompost byly dávkovány ve 3 poměrech:

- 1) 70 % zeminy, 20 % kalu, 10 % kompostu
- 2) 60 % zeminy, 15 % kalu, 25 % kompostu
- 3) 75 % zeminy, 25 % kalu

Cement byl namíchán v poměru TSP (trojitý superfosfát) ku MgO 8:1 – tato varianta byla pro podmínky pH rovno 6,5 a druhá varianta měla poměr TSP:MgO 1:2 –pro podmínky pH okolo 10.

Závěry studie prokázaly, že biologická aktivita byla pozorována ve směsi, jež obsahovala vyšší poměr MgO (tedy TSP:MgO - 1:2), zatímco cementová směs obsahující vyšší poměr TSP (TSP: MgO - 8:1) dokonce biologickou aktivitu inhibovala. Testy také prokázaly, že vyšší biologická aktivita paradoxně nastává ve směsi s nižším obsahem kompostu (10 %) než s vyšším obsahem kompostu (25 %). Výsledky testu taktéž prokazují, že s odpovídajícím množstvím MgO v matrici hořečnato-fosfátových cementů (MPC) může docházet zároveň k imobilizaci i biodegradaci aniž by došlo k narušení strukturální celistvos-

ti stabilizovaného produktu a že MPC využívány jako pojiva podporují mikrobiální činnost v silně kontaminované půdě. [14]

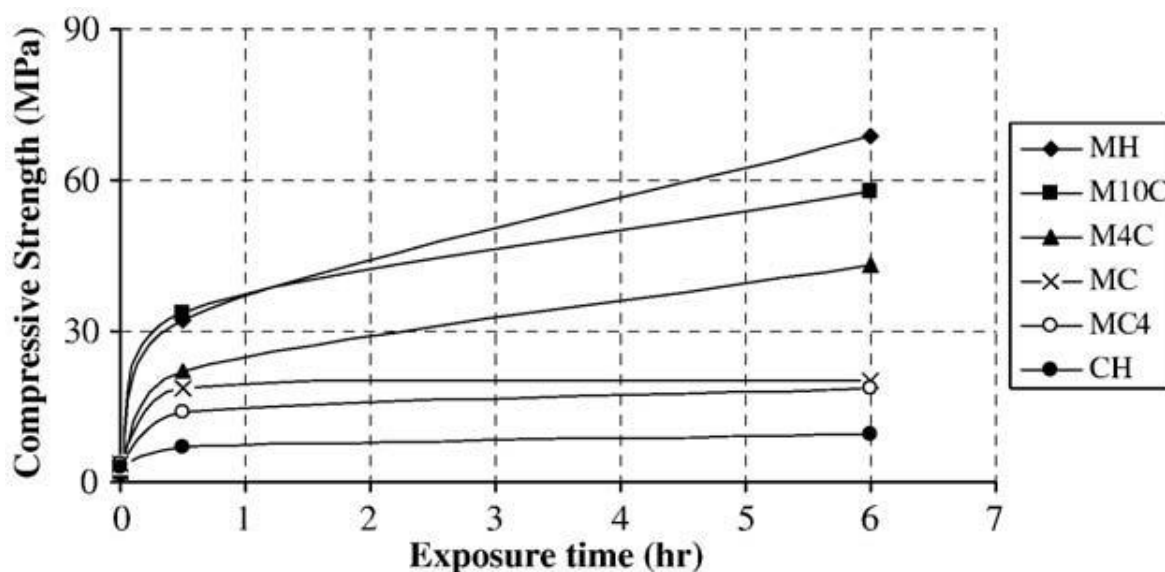
3.3 Vlastnosti uhličitanových pojiv v závislosti na množství hořčíku a vápníku

Koncentrace některých přidaných iontů jako jsou Ca^{2+} , Mg^{2+} , OH^- a jiné, mají zásadní vliv na morfologii a chemismus uhličitanových sloučenin. Za jeden z nejdůležitějších iontů můžeme považovat hořečnatý iont, jehož poměrné množství v hořečnato-vápenatých pojivech může silně ovlivňovat jejich vlastnosti. [15]

De Silva a kolektiv [15] provedli studii, při níž bylo vytvořeno 6 směsí o různém poměru molárních hmotností Mg/Ca. Tyto směsi byly vloženy do forem, ve kterých tvrdly po dobu 6 hodin při daném tlaku 2 MPa a laboratorní teplotě.

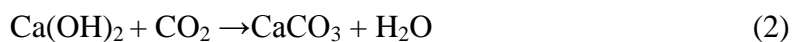
Tab. 1 Molární poměr Mg/Ca v připravené směsi [15]

Směs	CH	MC ₄	MC	M ₄ C	M ₁₀ C	MH
Mg/Ca (molární poměr)	pouze Ca(OH) ₂	1:4	1:1	4:1	10:1	pouze Mg(OH) ₂



Obr. 1 Pevnost v tlaku daných směsí v průběhu 6 hodinového tvrdnutí a tlaku 2 MPa [15]

Z Obr. 1 je dobře patrné, že při poměru Mg/Ca 1:1 vzrůstala pevnost v průběhu měření pouze zanedbatelně, zatímco při poměru Mg/Ca 4:1 a vyšším, můžeme vidět postupné vzrůstání pevnosti. U zatvrdlé směsi, která obsahovala pouze Mg(OH)₂, pevnost v tlaku dosáhla 70 MPa. Pokud je v systému obsažen pouze hydroxid vápenatý, dojde ke vzniku uhličitanu vápenatého.



Reakcí s přítomným Mg(OH)₂ dochází ke vzniku hořečnatého vápence nebo vede až ke vzniku takzvaného nesquehonitu, což je uhličitan hořečnatý nebo uhličitan hořečnatovápenatý obsahující ve své struktuře tři molekuly vody.



3.4 Účinek obsahu MgO a poměru CaO/SiO₂ na imobilizaci chromu v syntetické strusce

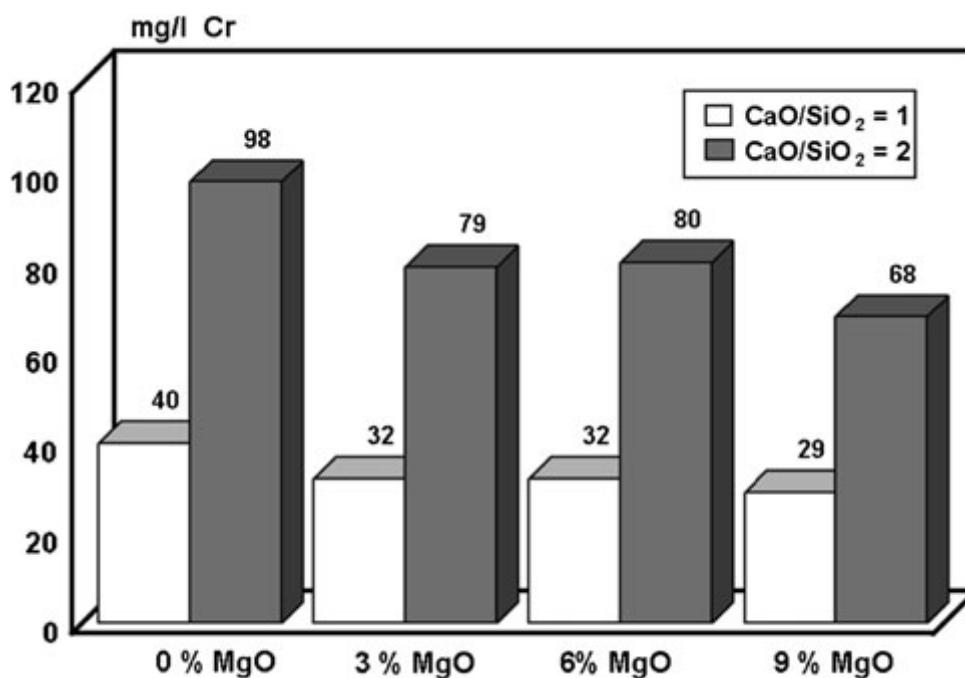
Strusky jsou atraktivní jako konstrukční materiál díky jejich dobrým technickým vlastnostem. Nicméně velmi diskutovaným tématem je obsah vyluhovatelných těžkých kovů ze strusky vzniklé například při výrobě nerezové oceli a dalších metalurgických procesech. [16]

Cabrera-Real a kol. [16] zkoumali účinek poměrů CaO ku SiO₂ a obsahu MgO ve směsi na imobilizaci chromu v uměle připravené strusce. Směs modelové strusky obsahovala vždy 10 % Cr₂O₃, CaF₂ 10 %, ostatní složky byly v množství uvedeném v **Tab. 2**.

Tab. 2 Složení směsi použité pro experiment v hmotnostních procentech [16]

Struska č.	CaO/SiO ₂	MgO	CaO	SiO ₂
1	1	0	40	40
2	1	3	38,5	38,5
3	1	6	37,0	37,0
4	1	9	35,5	35,5
5	2	0	53,3	26,7
6	2	3	51,4	25,7
7	2	6	49,4	24,7
8	2	9	47,4	23,7

Každá připravená směs o hmotnosti 100 g byla namleta na jemný prášek, důkladně zhomogenizována, a v tavicím kelímku umístěna do pece s teplotou 1600-1650 °C. Na **Obr. 2** můžeme vidět výsledky testů vyluhovatelnosti jednotlivých směsí. Jak je patrné, nejvyšší koncentrace chromu ve výluhu byla ve strusce, která neobsahovala MgO. Naopak u výluhu strusky s 9% obsahem MgO byla změřená koncentrace chromu v obou případech poměru CaO/SiO₂ nejmenší.



Obr. 2 Účinek poměru CaO/SiO₂ a obsahu MgO na vyluhovatelnost chromu [16]

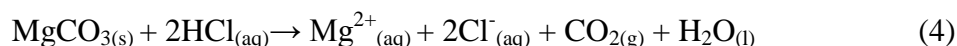
Výsledky studie také poukázaly, že MgO pomáhá snižovat vyluhovatelnost chromu díky stabilnímu navázání do MgCr₂O₄.

4 REGENERACE HOŘČÍKU Z ODPADŮ

Hořečnaté suroviny jsou právem využívány pro výrobu vysoce kvalitních produktů, jenž mají velký význam v průmyslu, například při výrobě ohnivzdorných materiálů či kovového hořčíku a mnoha jiných. Při zpracování hořečnatých rud na konečné výrobky vzniká mnoho odpadního materiálu, který může dále obsahovat významné množství hořčíku, jenž můžeme dále zpracovávat či regenerovat. I přes možný obsah nečistot je žádoucí tento odpad využít a vyhnout se tak problémům se skládkováním. [17]

4.1 Regenerace hořčíku z hořečnaté hlušiny vyluhováním kyselinou

Vědci z Univerzity Eskizehir Osmangazi v Turecku provedli studii regenerace hořčíku z hořečnaté hlušiny, která vzniká jako odpad v továrně na zpracování hořečnatých surovin. Tento odpad po předúpravě jako je drcení, mletí a rozdělení na jednotlivé frakce, je vyluhován v kyselině chlorovodíkové. Provedením analýzy bylo zjištěno přesné složení hořečnaté hlušiny. Obsahovala následující složky: 39,03 % MgO, 8,32 % SiO₂, 5,35 % CaO, 0,69 % Fe₂O₃, 0,62 % Na₂O, 0,49 % Al₂O₃, 0,13 % K₂O, 0,02 % TiO₂ a vykazovala ztrátu žiháním 45,63 %. Vyluhování bylo provedeno se známým množstvím pevného vzorku hořečnaté hlušiny v roztoku kyseliny chlorovodíkové o požadované koncentraci a při dané teplotě v rektoru s nastavenou rychlostí míchání. Vyluhováním vznikl MgCl₂·6H₂O dle rovnice:



MgCl₂·6H₂O byl z výluhu vykrytalizován odpařením. [17]

Tab. 3 Parametry použité při vyluhování hořečnaté hlušiny HCl [17]

Parametry	Rozmezí hodnot
Teplota (°C)	10; 20; 30; 40
Koncentrace kyseliny HCl (M)	0.1; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0
Poměr pevné a kapalné fáze (g/l)	10; 20; 40; 80
Velikost frakce pevné fáze (µm)	750; 375; 188; 100; 37.5

Výsledky studie ukázaly, že při teplotě 40 °C byla vyluhovatelnost hořčíku vyšší než při nižších teplotách. Podobný trend byl pozorován také u koncentrace HCl, čím vyšší byla její molarita, tím došlo k lepšímu vyluhování. Největší výtěžnosti dosáhla směs, kde byla koncentrace hlušiny v HCl 10 g/l. Velikost frakce neměla na výsledky vyluhování téměř žádný vliv. Složení vykrytalizované sloučeniny bylo následující: 20,3 % MgO, 4,1 % CaO a 71 % látek vykazovala ztrátu žiháním. Výsledkem byly krystaly, které obsahovaly přibližně 91 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. [17]

4.2 Regenerace odpadního popílku chlorací

Emulze asfaltu ve vodě nazývaná Orimulsion ® byla vyvinuta společně britskou a venezuelskou ropnou společností za účelem obchodního využití asfaltu pocházejícího z regionu Orinoko ve Venezuele. Je nazýván extra těžkým asfaltem. Orimulsion ® má velký význam do budoucna jako alternativní palivo pro tepelné elektrárny. Spalováním emulze však dochází k produkci velkého množství popílku, který obsahuje některé kovy, jako jsou vanad, nikl a hořčík (jehož sloučeniny jsou přidávány k emulzi jako stabilizátory). Tyto kovy je z produkovaného popílku třeba odstranit. [18]

Kuniaki a kolektiv [18] prováděli regeneraci kovů z popílku chlorací. Regenerace niklu a hořčíku byla prováděna dvěma způsoby:

- 1) Regenerace při vysoké teplotě – dané množství popílku bylo vloženo do uhlíkové lodičky, která byla umístěna do reaktoru, v němž docházelo k chloraci vzorku proudem plynné směsi N_2/Cl_2 v poměru 6:1. Při teplotě 550 °C dojde k odpaření NiCl_2 . Postupným chlazením až na 380 °C dojde ke kondenzaci par plynu. Vzniklý NiCl_2 dosahoval 90% čistoty. K odpařování MgCl_2 dochází až při vyšších teplotách, kolem 750 °C, ke kterým v reaktoru záměrně nedošlo. Na lodičce proto zůstává nezregogovaný zbytek, který obsahuje MgSO_4 o 82% čistotě.
- 2) Regenerace s chloridem hlinitým – tento způsob se provádí s přidavkem pevného Al_2Cl_6 do reaktoru. Poměr plynů N_2 a Cl_2 je stejný jako v předchozím případě. Reakce probíhala po dobu 12 hodin při teplotách do 500°C. Výsledkem reakce jsou plynné sloučeniny MgAl_2Cl_8 a NiAl_2Cl_8 . Výsledná čistota produktů ani jejich samotná výtěžnost není ale tak dobrá, jako v případě regenerace při vyšší teplotě, jak je uvedeno u první metody.

Vzhledem k malému množství dostupné literatury o regeneraci hořčíku z odpadu, se dá vyvozovat, že ekonomičtější cestou je jeho výroba z přírodních surovin, jak je popsáno v kapitole 2, než jeho znovuzískávání z odpadu.

5 NEBEZPEČNÝ ODPAD

Dle zákona o odpadech a o změně některých dalších zákonů číslo 185/2001 Sb. je nebezpečný každý odpad, který vykazuje jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze tohoto zákona. [19]

Tab. 4 Seznam nebezpečných vlastností odpadu [19]

Kód	Nebezpečná vlastnost odpadu
H1	Výbušnost
H2	Oxidační schopnost
H3 - A	Vysoká hořlavost
H3 - B	Hořlavost
H4	Dráždivost
H5	Škodlivost zdraví
H6	Toxicita
H7	Karcinogenita
H8	Žíravost
H9	Infekčnost
H10	Teratogenita
H11	Mutagenita
H12	Schopnost uvolňovat vysoce toxické nebo toxické plyny ve styku s vodou, vzduchem nebo kyselinami.
H13	Senzibilita
H14	Ekotoxicita
H15	Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po odstraňování

Skládky se dělí dle technického zabezpečení na skupiny:

- a) Skupina S- inertní odpad – určená pro inertní odpady. Pro účely evidence a ohlašování odpadů a zařízení se skládky této skupiny označují S-IO.

b) Skupina S-ostatní odpad – určená pro odpady kategorie ostatní odpad. Pro účely evidence a ohlašování odpadů a zařízení se skládky této skupiny označují S-OO.

Tato skupina se dělí dále na podskupiny:

1. S-OO1 – skládky určené pro ukládání odpadů s nízkým obsahem biologicky rozložitelných látek
2. S-OO3 – skládky určené pro ukládání odpadů s podstatným obsahem organických biologicky rozložitelných látek.

c) Skupina- nebezpečný odpad – určená pro nebezpečné odpady. Pro účely evidence a ohlašování odpadů a zařízení se skládky této skupiny označují S-NO.

Odpady lze na skládky jednotlivých skupin přijímat pouze podle druhu a kategorie odpadů, podle jejich skutečných vlastností, podle třídy vyluhovatelnosti odpadů vodou a na základě jejich vzájemné mísitelnosti [20].

Na základě limitních hodnot obsahu škodlivin v prvním vodném výluhu 1:10 jsou odpady zařazovány do tříd vyluhovatelnosti.

Třída vyluhovatelnosti I – Vodný výluh odpadu musí vyhovovat limitním hodnotám I uvedeným v **Tab. 5**. Takový odpad poté může být uložen na skládku S-IO

Třída vyluhovatelnosti II – Vodný výluh odpadu musí vyhovovat limitním hodnotám IIa uvedeným v **Tab. 5**. Takový odpad lze pak ukládat na skládky s označením S-OO1. Pokud mají podzemní vody v lokalitě skládky geologicky podmíněné zvýšené obsahy látek, které jsou uvedeny v tabulce, mohou být pro danou skládku místním orgánem státní správy stanovené jako limitní hodnoty IIb.

Třída vyluhovatelnosti III – Vodný výluh odpadu musí vyhovovat limitním hodnotám uvedeným v **Tab. 5**. Tento odpad pak může být uložen na skládce s označením S-NO.

[20, 21]

Tab. 5 Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [20]

Ukazatel	I [mg/l]	IIa [mg/l]	IIb [mg/l]	III [mg/l]
DOC	50	80	80	100
Fenolový index	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2500
Fluoridy	1	30	15	50
Sírany	100	3000	2000	5000
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	2	30	10	30
Cd	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celkový	0,05	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni	0,04	4	1	4
Pb	0,05	0,5	0,07	0,5
Sb	0,006	0,5	0,07	0,5
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn	0,4	20	5	20
Mo	0,05	3	1	3
RL	400	8000	6000	10000
pH*		>=6	>=6	

* pH je bezrozměrná veličina

6 MOŽNOSTI IMOBILIZACE CHLORIDŮ A SELENU V ODPADU

6.1 Odstraňování chloridů

Dopady na životní prostředí látek této skupiny jsou závislé na jednotlivém chloridu a konkrétně na kationtu (kovu), který obsahuje. Obecně lze říci, že většina rostlin i živočichů má značnou toleranci k jejich vyšším koncentracím. Při jejich překročení dochází však k úhynu rostlin z důvodu vysoké salinity. Velmi často jsou obsaženy v odpadních produktech průmyslových výrob. [22]

Popel ze spalovny komunálního odpadu ve Velké Británii, který obsahoval chloridy, stejně jako další látky a polutanty, byl kolektivem kolem C. Lamprise [23] stabilizován pomocí portlandského cementu. Byly připraveny směsi popílku a cementu, který byl přidáván v 0, 10, 20 a 50 hmotnostních procentech. Po řádném vytvrzení směsí a vyluhování solidifikátů v destilované vodě ve vhodném poměru bylo zjištěno, že dochází ke snižování množství vyluhovaných chloridů ve výluhu s vyšším množstvím přidaného portlandského cementu.

Výzkum Ubbriaco a kolektivu [24] poukazuje na snižování množství obsažených chloridů a síranů ve směsi elektrárenského popílku vytvořením solidifikátu s vápenato-pucolánovým pojivem.

Naopak při S/S popílku s vysokým obsahem chloridů, vzniklého při čištění spalin, pomocí mleté granulované vysokopeční strusky, vyluhovací testy prokázaly nízkou fyzikální a minimální chemickou fixaci chloridů. [25]

Chloridy mohou být taktéž odstraňovány zakomponováním do Friedlovy soli, jejíž složení je $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. [26] Friedlova sůl vznikla také při úpravě odpadu s obsahem ZnCl_2 , který vzniká spalováním odpadů z výroby neoprenů a PVC, a to pomocí vápenato-sulfo-amonného-cementu (CSA). [27]

Další možnost úpravy odpadů s obsahem chloridů kovů je pomocí elektrochemických změn a gelové stabilizaci jak je to popsáno ve studii In-Tae a kolektivu. [28] Je to dvou-
stupňový proces pro zpracování odpadů obsahujících soli chloridu litného a těžké radio-niklidy.

6.2 Odstraňování selenu

Selen je esenciální stopový prvek, kov, je součástí řady enzymů. Účinkuje jako antikarcinogen a může inhibovat iniciační nebo progresivní fázi nádorového růstu. U nemocných s tumory bývají hladiny selenu sniženy. Koncentruje se v nádorové tkáni a selenoradionuklidy mohou dokonce sloužit k lokalizaci tumoru. Selen ale může naopak vyvolat i řadu specifických onemocnění zvířat. Jsou to například nutriční svalová dystrofie u ovcí a skotu, nekróza jater u prasat nebo exsudativní diatéza kuřat. Pro rostliny je selen považován za prvek neesenciální. Poprvé byly toxické účinky selenu pozorovány u koní pasoucích se v oblasti Číny a USA, jejichž neobvyklé chování bylo vyvoláno nadměrným množstvím selenu, jak se později zjistilo analýzou půd. Pro selen je přechod mezi toxickou a esenciální dávkou velmi nepatrný. Uvádí se, že množství selenu přijímaného v potravě menší než 0,1 mg /kg je pro člověka nedostatečné, zatímco hodnota větší než 1 mg /kg už způsobuje organismu toxické účinky. Elementární selen a selenidy jsou z anorganických sloučenin prvku nejméně toxické, zatímco selenany a seleničitany jsou potenciálně toxické látky. [29,30,31]

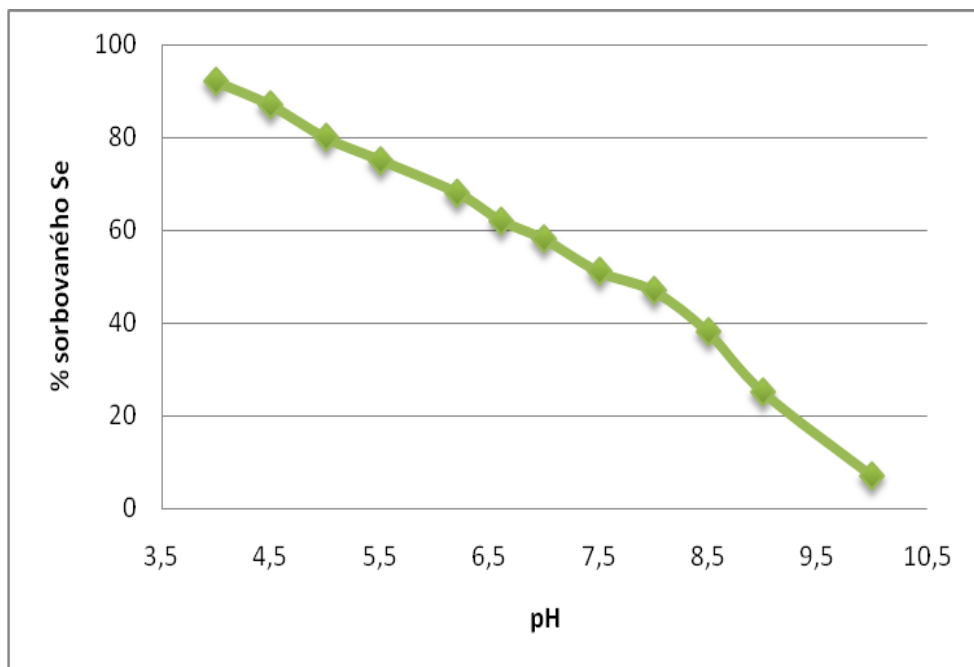
Moon a spol [32] prováděli pomocí portlandského cementu S/S zeminy uměle obohacené o Se přidáním Na_2SeO_3 nebo Na_2SeO_4 . Připravené směsi s 5, 10 a 15 procentním přídavkem cementu byly po patřičné přípravě, smísení a vytvrnutí podrobeny vyluhovacímu testu. Výluh měl hodnotu pH okolo 5. Test ukázal, že skutečně došlo k účelnému zastabilizování selenu do struktury. Díky důkladné analýze vědci zjistili, že došlo k vytvoření komplexu $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_6](\text{SeO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$.

Ve studii, kterou provedli Bleiman a Mishael [33] je selen z vody velmi dobře adsorbován pomocí polymerem modifikovaného jílu chitosan-montmorillonitu. Tato adsorpce není ovlivněna hodnotou pH. Dále je v této studii uvažováno o Al_2O_3 a Fe_2O_3 jako o sorbentech selenu z vody. Adsorpce na tyto dva oxidy je ale závislá na hodnotě pH vody, čím je vyšší, tím adsorpce na oxidy klesá.

Solem-Tishmack a kolektiv [34] využili produkty spalování vysoce-vápenatého uhlí k úpravě odpadu kontaminovaného selenem. Díky přítomnosti vápníku, síry a oxidů hliníku v popílku došlo při reakci s vodou k vytvoření ettringitu, který chemicky vázal přítomný selen. Jeho sumární vzorec je $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na S/S neměl oxidační stupeň selenu žádný vliv.

Huang [35] ve své studii popisuje sorpci selenu (IV) z vod na nano částice titanové běloby. Množství adsorbovaného selenu se úměrně zvyšovalo se snižujícím se pH. K tomuto procesu docházelo samovolně po přidání nano-TiO₂ do vody s obsahem seleničnanu.

Další výzkum prováděl Jordan a kolektiv [36], kdy docházelo k sorpci Se na magnetit (Fe₃O₄) v přítomnosti kyseliny křemičité. Roztok selenu byl připraven rozpuštěním Na₂SeO₃ v destilované vodě o konečné koncentraci 1,8.10⁻³ mol/l. Pevná a kapalné fáze byly spojeny, následně byly míchány, zfiltrány a tento filtrát byl podroben analýze pomocí ICP-MS. Výsledky studie poukazují na fakt, že sorpce selenu na povrch magnetitu je funkcí pH, tedy že se zvyšujícím se pH směsi se sorpce snižuje.



Obr. 3 Závislost množství sorbovaného Se na magnetit s měnícím se pH [36]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

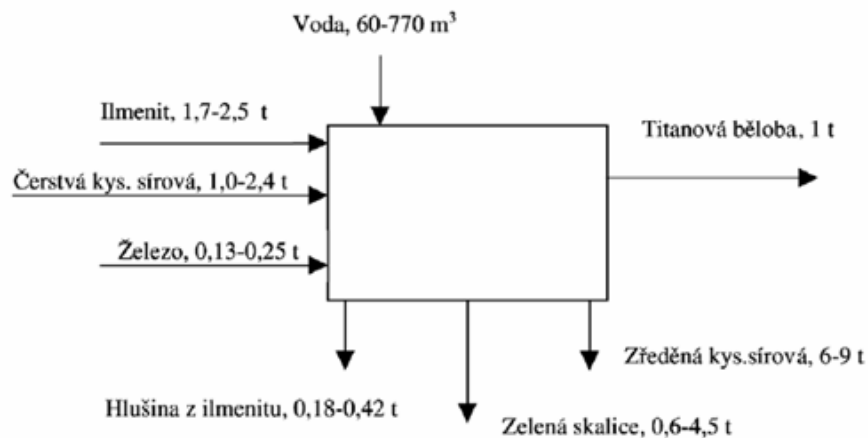
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

7.1.1 Odpad

Původcem odpadu je firma, která si nepřeje být zveřejňována. Specializuje se na výrobu a vývoj materiálů z hořčíku. Tato společnost nabízí dodávku hořečnatých slitin pro automobilový a letecký průmysl, hořečnaté prášky a granule, produkty ze slitin hořčíku k využití pro vojenské aplikace, vstřebatelné hořčíkové slitiny pro lékařské implantáty, hořčíkové slitiny na výrobu vysoce výkonných anod a jiné. Dodaný vzorek odpadu je bílý, sypký, homogenní prášek, který vzniká při čištění spalin obsahující nebezpečné látky. Podle katalogu odpadů je mu přiřazeno číslo 10 08 15. Dodavatel uvedl, že u odpadu, zřejmě díky vysokému obsahu hořčíku, nedochází k tuhnutí solidifikátů a také nadlimitní hodnoty vodného výluhu, kde byly překročeny limity pro rozpuštěné látky a chloridy.

7.1.2 Materiály a chemikálie

- Zelená skalice - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dodala firma Kemifloc, společnost, která má dlouholetou tradici ve výrobě a aplikaci chemikálií pro úpravu a čištění vod. Vzniká jako vedlejší produkt při výrobě titanové běloby. Využívá se například při úpravách pitných, povrchových a technologických vod (nejúčinnější v alkalické oblasti pH) nebo při odchromování cementu. Dodává se pod názvem HEPTASAL – 18. Jeho složení je následující: min. 90 % $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, max. 1,0 % Mg, max. 0,35 % TiO_2 . [37]



Obr. 4 Typické toky hmot vztažené na výrobu 1 t titanové běloby [38]

- Cement – II/B-LL 32,5R, Cement Hranice
- Popílek - materiál pocházel ze spalovny Praha Malešice. Byl to lehký sypký homogenní prášek šedé až načernalé barvy
- MgO - byl použit čistý oxid hořečnatý
- TiO₂ - byl použit čistý oxid titaničitý
- 42% roztok (Fe₂SO₄)₃ - dodavatel firma Kemifloc, dodáván pod obchodním názvem PIX – 113
- Močovino-formaldehydová pryskyřice [39]
- Kovový hliník (práškový), (čistý)
- Kovové železo (železné piliny)
- Síran hlinitý (čistý)
- Dusičnan železitý nonahydrát
- 0,05M NaCl
- 0,05M AgNO₃
- HNO₃ 60%
- H₂O₂ 30%

Další použité chemikálie jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře.

7.2 Použité přístroje a pomůcky

- Atomový absorpční spektrometr GBC 933AA, GBC Scientific equipment PTY LTD, Australia
- Rentgenový fluorescenční spektrometr, Elvatech Ltd., Ukrajina
- Vibrační stůl, V-95, Trastom spol s.r.o. Česká republika
- Předvážky, Kern 440-33, Kern & Sohn GmbH, Německo
- Analytické váhy, Precisa 120A, Precisa Gravimetrics AG, Švýcarsko
- Sušárna, Memmert UM 100, Memmert GmbH + Co.KG, Německo
- Digitální pH metr, InoLab, WTW s.r.o., Česká republika
- Kuchyňský robot, KitchenAid Artisan, 5KSM150, USA
- Teflonové filtrační zařízení
- Filtry ze skleněných mikrovláken, typ Z8, r = 50mm, Pernštejn
- Pyknometr o objemu 50ml
- Ultrazvukový homogenizátor, Sonopuls HD 2070, Progen Scientific LTD, Velká Británie
- Analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), Altec s.r.o. Česká republika
- Spektrofotometr SPEKOL 11, Carl Zeiss Jena
- Analyzátor uhlíku TOC – 5000A, Shimadzu

Ostatní přístroje a pomůcky jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře.

7.3 Použité metody

7.3.1 Stanovení sypné (objemové) hustoty

Do 250 ml odměrného válce byl volně nasypán (bez setřásání) materiál. Toto stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

Vzorec pro výpočet sypné hmotnosti:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

Kde:

m: hmotnost volně naspaného materiálu [g]

V : objem [cm³]

7.3.2 Stanovení sušiny odpadu

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

Vzorec pro výpočet sušiny:

$$s = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 \quad \left[\frac{\text{g}}{\text{g}} \right]$$

Kde:

m₀ : hmotnost vysušené prázdné misky [g]

m₁: hmotnost misky + navážky odpadu [g]

m₂ : hmotnost misky + sušiny [g]

s : sušina [%]

7.3.3 Stanovení ztráty žiháním

Přesně navážené množství odpadu se vložilo do předem vysušeného a zváženého žihacího kelímku a v žihací peci se žihalo při 550°C do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno 4x vedle sebe.

Vzorec pro výpočet ztráty žiháním:

$$LOI_{550} = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_2 - m_1} \quad \text{[\%]}$$

Kde:

LOI: lost on ignition – ztráta žíháním [%]

m_1 : hmotnost porcelánového kelímku [g]

m_2 : hmotnost porcelánového kelímku se vzorkem [g]

m_3 : hmotnost porcelánového kelímku se zbytkem po žíhání [g]

7.3.4 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Vzorek odpadu byl nasypán do vzorkovnic pro XRF analýzu, poté byl vložen do spektrofotometru. Doba pro vytvoření spektra pro lehké prvky byla 100 s, budící proud byl nastaven automaticky tak, aby bylo dosaženo optimálního počtu detekovaných fotonů a napětí vložené na rentgenku mělo hodnotu $U = 10$ kV. Ke stanovení spektra těžkých prvků bylo zapotřebí stejného času i stejného nastavení budícího proudu, napětí vložené na rentgenku mělo hodnotu $U = 45$ kV.

Taktéž byla prováděna analýza vysušeného výluhu, kdy byl do vzorkovnic dávkován zbytek po vysušení.

7.3.5 Mineralizace odpadu

Na analytických vahách byl navážen s přesností na 4 desetinná místa 1 gram odpadu, následně byl dán do varné baňky spolu s varnými kuličkami. Baňka se posléze umístila na vařič. Po malých dávkách byla k odpadu přidávána kyselina dusičná 60% a také peroxid vodíku. Při postupném zahřívání a přidávání chemikálií došlo k úplnému rozpuštění vzorku. Všechn obsah byl kvantitativně převeden do 100ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku. Po ochlazení byl roztok podroben analýze na atomovém absorpčním spektrometru, kde byla sledována koncentrace prvků vybraných na základě XRF analýzy.

Vzorec pro výpočet obsahu daného prvku v odpadu:

$$m_p = c_p \cdot V_m \quad \text{[ng]} \quad \text{[g]}$$

$$w_p = \frac{m_p}{m_{odp}} \quad \text{[ng / g]}$$

Kde:

m_p : hmotnost prvku [mg]

c_p : koncentrace prvku v mineralizátu [mg/l]

V_m : objem mineralizátu [l]

w_p : zastoupení prvku v odpadu [mg/g]

m_{odp} : navážka vzorku [g]

7.3.6 Vodný výluh

Vzorek odpadu (popřípadě vytvrzená tělesa po stabilizaci/solidifikaci odpadu) byl v lahvích smíchán s destilovanou vodou v poměru 1:10 a dán na vibrační třepačku. Láhve byly ponechány na třepačce 24 hodin za mírného míchání (120 vibrací/min). Po uplynutí této doby byly výluhy přefiltrovány na teflonovém filtračním zařízení přes filtry ze skleněných vláken. Ve filtrátu bylo změřeno pH, popřípadě konduktivita, byl podroben analýze na AAS a dále v něm byly stanoveny chloridy a rozpuštěné látky.

7.3.7 Předběžný vyluhovací test

Pomocí předběžného vyluhovacího testu bylo zjišťováno, zda dochází k sorpci selenu na daný sorbent přidaný k odpadu nebo zda nedochází k reakci mezi materiály. Chemikálie byly s odpadem míseny v různých poměrech. Přidaná destilovaná voda byla vždy v 10ti násobku. Láhve s tímto nehomogenním mediem byla dány na vibrační třepačku, kde byly ponechány 24 hodin za mírného míchání (120 vibrací/min). Poté byly výluhy přefiltrovány a podrobeny dalším analýzám. Na základě jejich výsledků byly určeny chemikálie, které byly použity k přípravě solidifikátů. Na předběžný vyluhovací test byly použity tyto chemikálie: zelená skalice, 42% roztok síranu železitého, formaldehydová pryskyřice, titanová běloba, kovový hliník, kovové železo, síran hlinitý a dusičnan železitý nonahydrát.

7.3.8 Stanovení rozpuštěných látek

Bylo odměřeno 10 ml přefiltrovaného výluhu, který se nadávkoval do předem vysušené a zvážené kádinky. Filtráty byly vysušeny v sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a zváženy.

Vzorec pro výpočet rozpuštěných látek:

$$RL_{105} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 1000}{V_0} \quad \text{[mg/l]}$$

Kde:

RL_{105} : hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek v mg/l

m_1 : hmotnost prázdné vysušené kádinky [g]

m_2 : hmotnost kádinky s odparkem [g]

V_0 : objem vzorku použitý pro stanovení [l]

7.3.9 Stanovení chloridů

Probíhalo argentometrickou metodou. Bylo odpipetováno 20 ml výluhu, který byl po kapkách zneutralizován 1M HNO₃ na indikátor fenolftalein. Toto bylo kvantitativně převedeno do 100ml odměrné baňky a doplněno po rysku. K vlastnímu stanovení bylo pipetováno 10 ml vzorku k němuž byl přidán K₂Cr₂O₄ jako indikátor a titrovalo se odměrným roztokem AgNO₃ do barevné změny z bílé na oranžovo-červenou.

Vzorec pro výpočet koncentrace chloridů:

$$C_{Cl} = \frac{M_{Cl} \cdot B \cdot c_{Ag} \cdot f}{V_{vz}} \quad \text{[mg/l]}$$

Kde:

C_{Cl} : koncentrace chloridů ve vzorku [mg/l]

M_{Cl} : molární hmotnost Cl [g/mol]

B : průměrná spotřeba odměrného roztoku AgNO₃ při titraci vzorku [ml]

c_{Ag} : koncentrace odměrného roztoku AgNO₃ (0,05) [mol/l]

F : faktor ředění [100ml/10ml=10]

V_{vz} : pipetovaný objem vzorku [l]

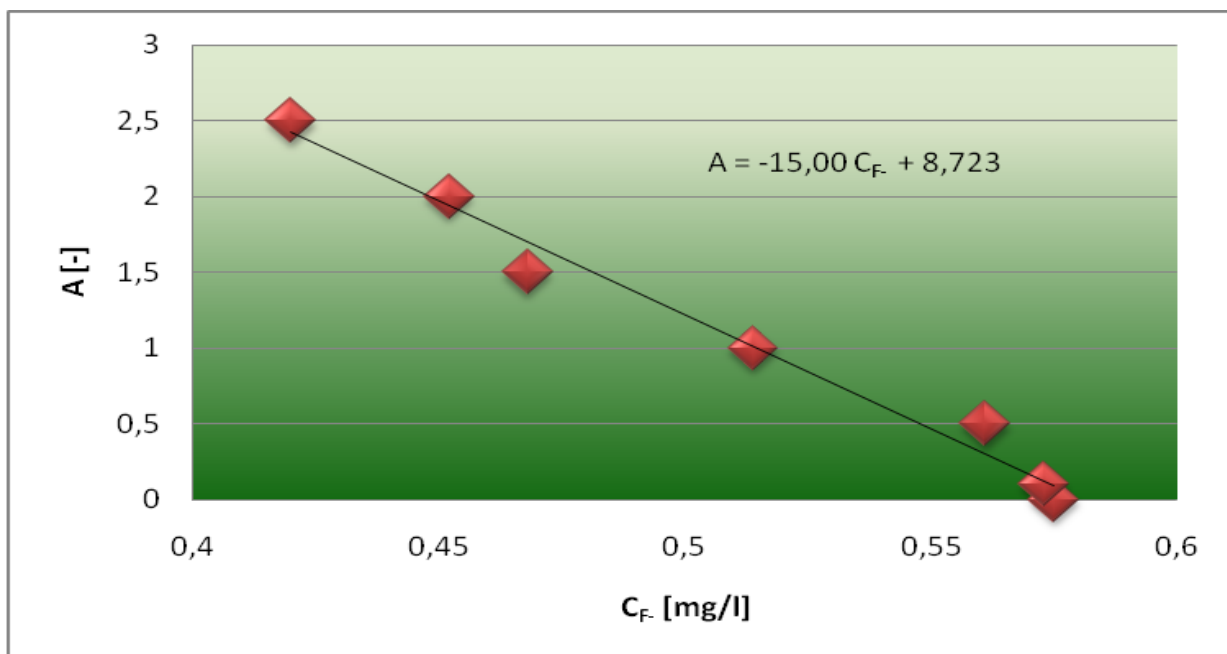
Dusičnan stříbrný je sekundárním standardem a je proto nezbytné provádět standardizaci bezprostředně před, nebo po jeho použití. Standardizace byla provedena pomocí primárního standardu NaCl.

7.3.10 Stanovení obsahu kovů

Vodný výluh okyselený 1M HNO₃ pod pH 2 byl převeden do 25ml odměrné baňky. Takto připravený roztok se poté analyzoval atomovou absorpční spektroskopií (AAS), popřípadě na analyzátoru rtuťi.

7.3.11 Stanovení obsahu fluoridů ve vodném výluhu

Fluoridy byly stanoveny zirkon-alizarinovou metodou. Byly připraveny kalibrační roztoky o různé koncentraci NaF, k nim byla přidána alizarinová červěň a dichlorid oxidu zirkoničitého, čímž došlo k vybarvení roztoků. Vybarvení vzorku výluhu bylo provedeno stejným způsobem. Měření proběhlo na spektrofotometru při 520 nm. Z rovnice kalibrační přímky viz **Obr. 5** byl pak vypočten obsah fluoridů ve vzorku.



Obr. 5 Graf závislosti absorpance na koncentraci fenolů

7.3.12 Stanovení DOC ve vodném výluhu

Analýza DOC byla provedena na analyzátoru uhlíku Shimadzu.

7.3.13 Stanovení síranů pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie

Stanovení síranů bylo provedeno metodou rentgenové fluorescenční spektroskopie na spektrofotometru Elva X. Podmínky stanovení byly: napětí =10 kV, proud = 10 μ A a čas aku-

mulace spektra byl 100 s. Kalibrace byla provedena pomocí vodných roztoků síranu amonného v rozmezí koncentrace 3-30 mg SO_4^{2-} /l.

7.3.14 Příprava těles stabilizovaného/solidifikovaného odpadu

K přípravě solidifikátů byly využity tyto chemikálie: cement, popílek, MgO, zelená skalice. Odpad byl s materiály smíchán v různém poměru. Voda byla přidávána vždy v přiměřeném množství aby došlo k vytvoření ideální konzistence. Bylo to právě takové množství vody, kdy došlo k vytvoření těstovité hmoty. Směs byla míchána v kuchyňském robotu do vytvoření homogenní konzistence, tato doba byla cca 5 minut. Takto připravená směs byla poté převedena do plastových vzorkovnic. Pomocí vibračního stolku došlo k odstranění vzduchových bublin. Poté se vzorkovnice uzavřely víčkem. Po 7 dnech byla víčka sundána a tvrdnutí probíhalo dalších 21 dní při laboratorní teplotě. Ztvrdlé solidifikáty byly dále podrobeny vyluhovacímu testu obdobně jako u postupu uvedeného v kapitole 7.3.6.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Charakterizace odpadu

Bylo provedeno měření sypné hustoty jak je uvedeno v kapitole 7.3.1. Výsledky jsou uvedeny níže (viz. **Tab. 6**).

Tab. 6 Stanovení sypké (objemové) hustoty

měření	m odpadu [g]	Průměr [g]	Sypká hustota [g/ml]
1	66,05	65,88	0,26
2	65,44		
3	66,17		

Sušina odpadu byla stanovena dle postupu popsaného v kapitole 7.3.2. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 7**:

Tab. 7 Stanovení sušiny odpadu

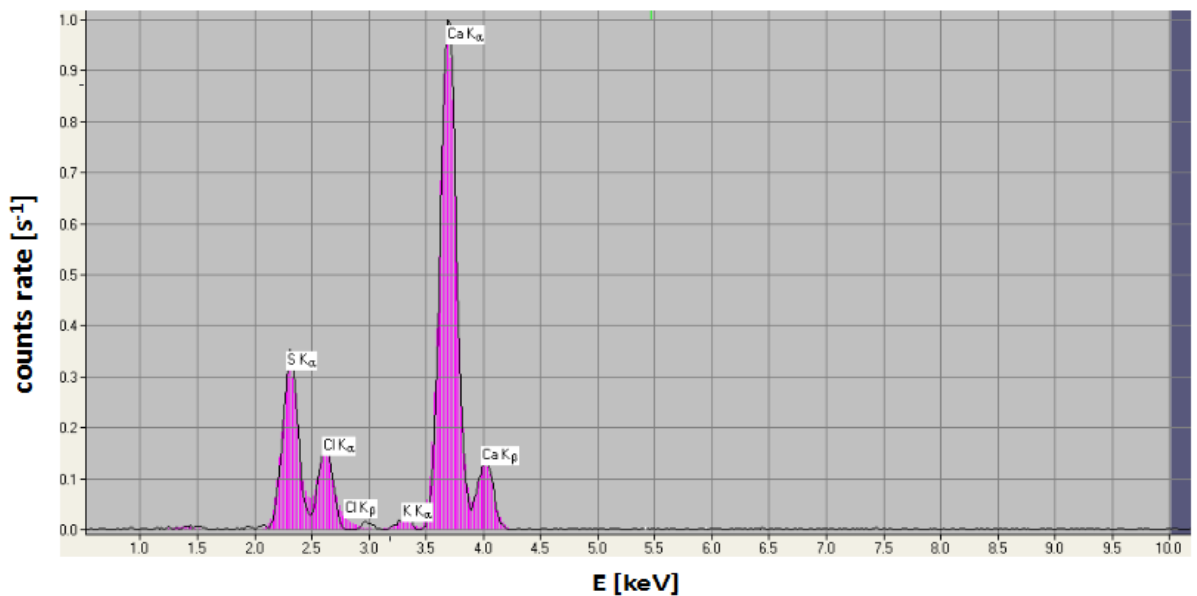
měření	m_0 [g]	m_1 [g]	m_2 [g]	S [%]
1	15,5202	15,7703	15,7701	99,92
2	14,9912	15,2414	15,2412	99,92
3	15,4891	15,7392	15,7390	99,92
průměr				99,92

Ztráta žiháním byla provedena dle postupu uvedeného v kapitole 7.3.3. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 8**:

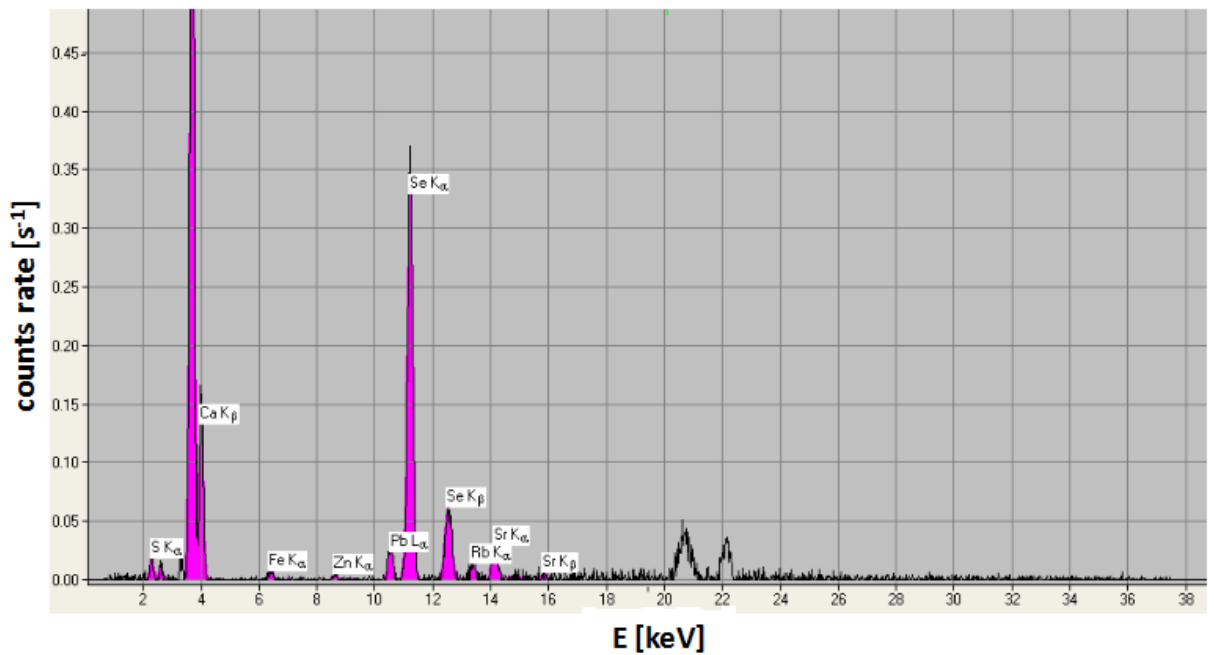
Tab. 8 Ztráta žiháním odpadu

měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	Zůstatek po žihání [%]	Ztráta žiháním [%]
1	42,0424	42,2424	42,2018	20,3	79,7
2	38,2856	38,2860	38,2466	19,7	80,3
3	38,6510	38,8515	38,8120	19,7	80,3
průměr				19,9	80,1

Podle postupu uvedeného v kapitole 7.3.4. bylo určeno elementární složení odpadu. Jak můžeme vidět na **Obr. 6** a **Obr. 7** odpad obsahuje tyto prvky: síra, chlor, draslík, vápník, železo, zinek, olovo, selen, stroncium a rubidium.



Obr. 6 XRF spektrum lehkých prvků odpadu



Obr. 7 XRF spektrum těžkých prvků odpadu

Na základě výsledků XRF analýzy byly vybrány prvky, které byly v mineralizovaném odpadu stanoveny pomocí AAS. Dle vzorce uvedeného v kapitole 7.3.5. bylo vypočteno množství hořčíku, vápníku, selenu, olova a zinku vztaheno na 1 g odpadu. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 9**.

Tab. 9 Zastoupení jednotlivých prvků v 1g odpadu

Prvek	c prvku v mineralizátu [mg/l]	Množství prvku v 1g odpadu [mg/g]
Mg	50,68	0,50
Ca	3031	299,5
Pb	2,85	0,28
Se	21,63	2,14
Zn	1,14	0,11

Příklad výpočtu:

$$m_{Se} = 21,63 \cdot 0,1 = 2,163g$$

$$w_{Se} = \frac{2,163}{1,0121} = 2,14mgSe/g$$

Z výsledků uvedených v **Tab. 9** lze vidět, že množství hořčíku v odpadu je nízké, proto můžeme vyvrátit předpoklad dodavatele, že se jedná o odpad s vysokým obsahem tohoto prvku. Dodavatel taktéž uvedl, že měl jisté problémy při tuhnutí cementu. Dle studie De Silvy a kolektivu [15] můžeme usoudit, že k horšímu průběhu tuhnutí mohlo docházet právě z důvodu nižšího obsahu hořčíku v odpadu. Naopak obsah vápníku v odpadu byl vysoký.

Ve vodném výluhu, který byl připraven dle postupu uvedeného v kapitole 7.3.6. bylo atomovou absorpční spektroskopií zjištěno množství vybraných prvků v mg prvku na litr výluhu, dále rozpuštěné látky (postup viz 7.3.8.) a chloridy (postup viz 7.3.9.), pH a konduktivita. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 10**.

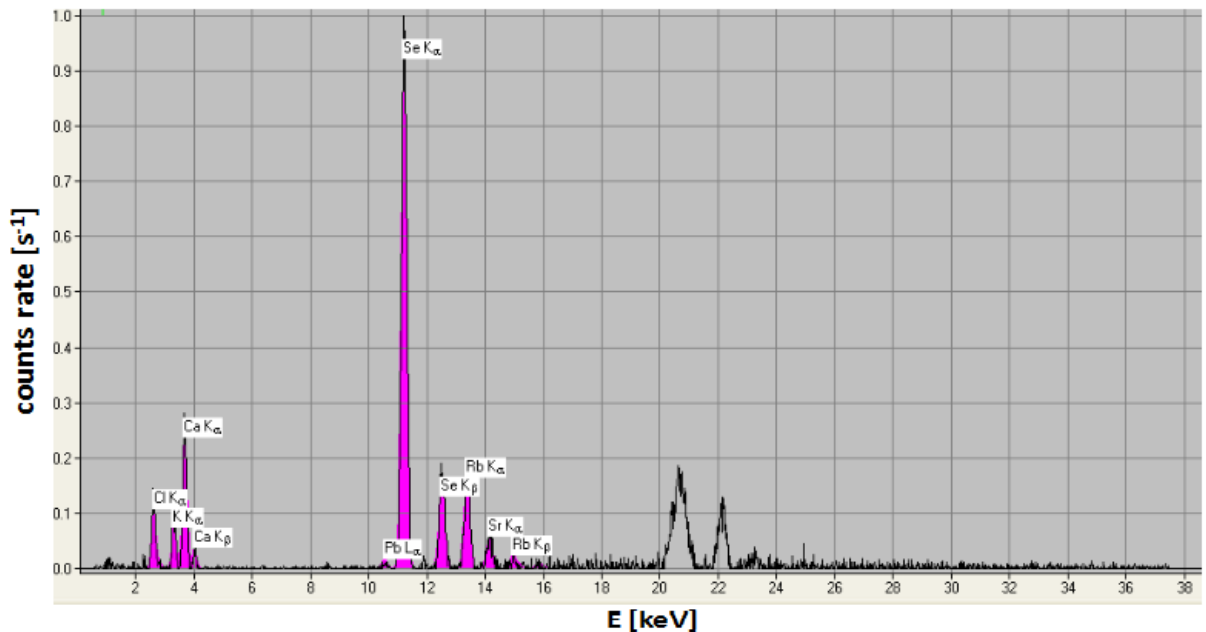
Tab. 10 Hodnoty vybraných prvků a ukazatelů ve vodném výluhu odpadu

Prvek / ukazatel	hodnota	jednotka
Mg	0,027	mg/l
Ca	830,0	mg/l
Se	57,99	mg/l
Pb	3,60	mg/l
Zn	0,327	mg/l
Cl ⁻	4291	mg/l
RL ₁₀₅	43700	mg/l
pH	13,00	1
konduktivita	37,90	mS/cm

V **Tab. 10** jsou uvedeny hodnoty vodného výluhu odpadu. Tučně vyznačeny jsou ukazatele, jejichž hodnota překračuje limit pro III třídu vyluhovatelnosti. Jsou jimi selen, chloridy

a rozpuštěné látky. Proto jsem se při S/S odpadu zaměřila na tyto tři ukazatele. Z hodnot uvedených v tabulce vyplývá, že tento neupravený odpad by nemohl být uložen ani na skládce nebezpečného odpadu.

Odparek po výluhu byl taktéž podroben rentgenové fluorescenční spektroskopii za účelem alespoň částečné identifikace sloučenin přítomných v rozpuštěných látkách viz **Obr. 8**.



Obr. 8 XRF spektrum vysušeného zbytku po výluhu odpadu

Jak je z **Obr. 8** patrné, velké zastoupení mají vápenaté, draselné, chloridové ionty, dále jsou na spektru viditelné prvky jako je selen, olovo, rubidium a stroncium.

8.2 S/S pomocí cementu, popílku a oxidu hořečnatého

Jako první byly vytvořeny solidifikáty odpadu s cementem, popílkem a MgO. Tímto postupem bylo zjištěno jestli dochází alespoň k částečné úpravě odpadu. Materiály byly vybrány na základě výsledků jiných studií či pokusů [12, 23, 25, 32].

8.2.1 Výsledky S/S pomocí cementu

Tab. 11 Složení solidifikátů s cementem a výsledky vodného výluhu směsi

Označení	% odpadu	% cementu	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL ₁₀₅ [mg/l]
1C	50	50	2,5	831	4020
2C	60	40	3,3	887	4746
3C	70	30	5,6	1108	5950
4C	80	20	10,4	2216	6990
5C	90	10	14,2	3509	10150

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Z **Tab. 11** je patrné, že u směsi odpadu s cementem došlo díky této S/S technologii k nižšímu uvolňování chloridů a rozpuštěných látek. Čím je v této směsi větší procentuelní zastoupení cementu, tím jsou hodnoty těchto ukazatelů nižší. Ovšem z výluhu těchto solidifikátů vidíme, že nedošlo k chemické stabilizaci ani fyzikální enkapsulaci Se.

8.2.2 Výsledky S/S pomocí popílku

Tab. 12 Složení solidifikátů s popílkem a výsledky vodného výluhu směsi

Označení	% odpadu	% popílku	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL ₁₀₅ [mg/l]
1Fp	50	50	0,11	3340	11180
2Fp	60	40	0,01	3417	12450
3Fp	70	30	0,1	2770	12980
4Fp	80	20	0,4	6003	13020
5Fp	90	10	0,8	6926	14360

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Z **Tab. 12** můžeme vidět, že pomocí popílku se velice dobře podařilo zastabilizovat selen, ale došlo k velkému nárůstu chloridů a hlavně rozpuštěných látek. Z toho vyplývá, že popílek sám o sobě chloridy i rozpuštěné látky obsahuje a proto nebyl popílek do konečné receptury využit.

8.2.3 Výsledky S/S pomocí MgO

Tab. 13 Složení solidifikátů s oxidem hořečnatým a výsledky vodného výluhu směsi

Označení	% odpadu	% MgO	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL ₁₀₅ [mg/l]
1MgO	95	5	1,9	4802	14060
2MgO	90	10	1,7	4248	12050

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

S MgO bylo provedeno málo pokusů a také v jeho malém procentním přídavku z důvodu jeho malé zásoby v laboratoři. Jak můžeme vidět v **Tab. 13** pokles Se byl značný, ovšem nedosáhl ani limitu III třídy vyluhovatelnosti stejně tak se to nepodařilo ani v případě chloridů a rozpuštěných látek.

Byl proveden taktéž pokus s kombinací těchto tří materiálů. V poměrech: 50 % odpadu, 20 % cementu, 20% popílku a 10 % MgO. Obsah selenu ve výluhu takto připraveného solidifikátu byl 0,9 mg/l, obsah chloridů byl 2770 mg/l a obsah rozpuštěných látek byl 11110 mg/l. Tedy byly překročeny limitní hodnoty pro III třídu vyluhovatelnosti u všech tří sledovaných ukazatelů.

Z těchto pokusů byl vybrán cement jako nejlepší varianta pro stabilizaci odpadu. Nedošlo však k zastabilizování selenu. Proto byly prováděny další pokusy s jinými materiály pro odstranění právě tohoto prvku.

8.3 Předběžné vyluhovací testy (PVT)

Předběžné vyluhovací testy byly prováděny z důvodu ověření, zda se selen s daným materiálem váže či proběhne chemická reakce, v jejímž důsledku dojde ke snížení selenu ve vodném výluhu. Proto se u těchto testů provádělo pouze zjištění obsahu selenu ve vodném výluhu.

8.3.1 PVT s močovino-formaldehydovou pryskyřicí

Bleiman a Mishael [33] ve své studii použili chitosan pro úpravu vody s obsahem selenu. Chitosan je polysacharid jež ve své struktuře obsahuje polypeptidickou vazbu. Je poměrně drahý, a proto není vhodný pro S/S technologie. Močovino-formaldehydová pryskyřice

(MFP) ve své struktuře taktéž obsahuje polypeptidickou vazbu. Je to produkt vzniklý při úpravě formaldehyd obsahujících odpadních vod pomocí močoviny. [39]

Tab. 14 Složení směsi odpadu + MFP a obsahy selenu ve výluhu

Označení směsi	% odpadu	% MFP	Se [mg/l]
1	50	50	4,7
2	60	40	4,7
3	67	33	4,9
4	77	23	5,8
5	90	10	6,6

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Jak je z **Tab. 14** patrné pomocí močovino-formaldehydové pryskyřice se nepodařilo snížit množství selenu ve výluhu odpadu ani pod limit III třídy vyluhovatelnosti.

8.3.2 PVT s titanovou bělobou

Titanová běloba byla použita na základě výsledků studie, kterou provedl Huang [35].

Tab. 15 Složení směsi odpadu + TiO₂ a obsahy selenu ve výluhu

Označení směsi	% odpadu	% TiO ₂	Se [mg/l]
1	50	50	6,2
2	60	40	4,7
3	67	33	10,9
4	77	23	6,9
5	90	10	17,0

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Pomocí titanové běloby opět nebylo dosaženo snížení obsahu selenu pod limit III třídy vyluhovatelnosti. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 15**.

8.3.3 PVT s Al₂(SO₄)₃

Při použití Al₂(SO₄)₃, byl předpoklad, že by mohlo dojít k vytvoření ettringitu jak je tomu ve studii, kterou provedl Solem-Tishmack. [35]

Tab. 16 Složení směsi odpadu + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a obsahy selenu ve výluhu

Označení	Poměr molů Al : Se	m $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ [g]	m odpadu [g]	Se [mg/l]
1	1:1	0,6	10	6,3
2	2:1	1,2	10	5,9
3	3:1	1,8	10	5,4

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Z **Tab. 16** je dobře zřejmé, že nedošlo ke stabilizaci selenu ani v tomto testu. Hodnoty Se jsou stále několikanásobně vyšší než je limit pro III třídu vyluhovatelnosti.

8.3.4 PVT s $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Dusičnan železitý nonahydrát byl použit na základě studie Bielmana a Mishaela. [33] Byl předpoklad, že by mohlo dojít k okyselení směsi a tím i lepšímu odstranění selenu, jak je tomu ve studii Jordana a kolektivu. [36] Tato teorie se však neprokázala být správná a obsah Se ve vodném výluhu směsi opět překračoval limit i pro III třídu vyluhovatelnosti. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 17**.

Tab. 17 Složení směsi odpadu + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a obsahy selenu ve výluhu

Označení	Poměr molů Fe : Se	m $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [g]	m odpadu [g]	Se [mg/l]
1	1:1	0,75	10	6,1
2	2:1	1,5	10	7,1
3	3:1	2,25	10	6,2

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

8.3.5 PVT s kovovým práškovým hliníkem

Kovový práškový hliník byl taktéž využit dle studie Bielmana a Mishaela. [33] Předpokládalo se, že Al^0 bude redukovat Se^{4+} na elementární selen Se^0 . Jak je ale z **Tab. 18** patrné nedošlo k zastabilizování selenu.

Tab. 18 Složení směsi odpadu + kovový práškový hliník a obsahy selenu ve výluhu

Označení	Poměr molů Al : Se	m kovový hliník [g]	m odpadu [g]	Se [mg/l]
1	1:1	0,1	10	7,6
2	2:1	0,2	10	7,4
3	3:1	0,3	10	7,9

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

8.3.6 PVT s kovovým práškovým železem

V tomto testu se předpokládal podobný průběh jako u testu 8.3.5. Ovšem i tento pokus byl neúspěšný a obsah selenu se taktéž nepodařilo dostat pod limitní hodnoty III třídy. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 19**.

Tab. 19 Složení směsi odpadu + kovové práškové železo a obsahy selenu ve výluhu

Označení	Poměr molů Fe : Se	m kovové železo [g]	m odpadu [g]	Se [mg/l]
1	1:1	0,3	10	6,4
2	2:1	0,6	10	9,4
3	3:1	0,9	10	7,9

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

8.3.7 PVT s čistým a technickým $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Další použitou chemikálií k předběžnému vyluhovacímu testu byl použit čistý síran železnatý heptahydrát neboli zelená skalice. Předpokladem bylo, že bude docházet k okyselení směsi díky vytvoření kyseliny sírové a selen bude reagovat s přítomným železem jak je to popsáno ve studii Jordana a kolektivu. [36] Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 20**.

Tab. 20 Složení směsi odpadu + čistá zelená skalice a obsahy selenu ve výluhu

Označení směsi	% odpadu	% FeSO ₄ ·7H ₂ O	Se [mg/l]	pH výluhu
1	50	50	0,19	12,5
2	60	40	0,41	12,7
3	67	33	0,75	12,6
4	77	23	6,23	12,7
5	82	18	9,03	12,8

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti, zeleně jsou označeny hodnoty, které jsou nižší než limit pro IIa třídu vyluhovatelnosti.

I přesto, že nedošlo k výraznému poklesu pH, tak ve směsích 1 a 2 byla hodnota Se ve výluhu menší než je limit pro II třídu vyluhovatelnosti tedy méně než 0,7mg Se/l.

Stejný test byl proveden také s technickou zelenou skalicí, která byla dodána firmou KEMIFLOC. Tato chemikálie vzniká při výrobě titanové běloby ve firmě PRECHEZA a.s.

Tab. 21 Složení směsi odpadu + technické zelená skalice a obsahy selenu ve výluhu

Označení směsi	% odpadu	% FeSO ₄ ·7H ₂ O	Se [mg/l]	pH výluhu
1	40	60	0,20	12,0
2	45	55	0,28	12,2
3	50	50	0,45	12,3
4	55	45	0,56	12,3
5	60	40	1,01	12,4

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti, zeleně jsou označeny hodnoty, které jsou nižší než limit pro IIa třídu vyluhovatelnosti.

Obsah selenu ve vodném výluhu odpadu s přidanou zelenou skalicí se snížil až pod limit hodnot selenu pro IIa třídu vyluhovatelnosti. Z **Tab. 21** je dobře patrný pokles obsahu selenu se zvyšujícím se množstvím zelené skalice ve směsi. Tato metoda se ukázala být jako velice úspěšná, proto byla zelená skalice použita ve výsledné receptuře spolu s cementem.

Firma KEMIFLOC a.s. navíc poskytla ještě vzorek 42 % roztoku (Fe₂SO₄)₃, dodávaný pod obchodním názvem PIX 113. Proto byl PVT proveden i s touto chemikálií.

Tab. 22 Složení směsi odpadu + 42 % roztoku $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a obsahy selenu ve výluhu

Označení směsi	% odpadu	% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Se [mg/l]	pH výluhu
1	50	50	1,0	12,6
2	55	45	2,7	12,6
3	67	33	1,4	12,8
4	77	23	1,5	12,9
5	46	54	0,9	12,6

* červeně jsou v tabulce uvedeny hodnoty, jež překračují limit pro III třídu vyluhovatelnosti

Ve vodném výluhu směsi odpadu a síranu železitého došlo k minimálnímu poklesu pH, také se snížil obsah vyluhovaného selenu, ovšem ne natolik, aby výluh splňoval podmínky alespoň pro III třídu vyluhovatelnosti.

8.4 S/S pomocí cementu a zelené skalice – výsledná receptura

Z provedených pokusů a testů byly jako materiály pro konečnou recepturu vybrány cement a zelené skalice. Pomocí cementu se podařilo snížit obsah chloridů a rozpuštěných látek jak je patrné z **Tab. 11** a množství selenu ve výluhu se značně snížilo přidáním zelené skalice k odpadu viz **Tab. 21**. Bylo ale nutné nalézt optimální poměr odpadu, cementu a zelené skalice. Proto byly namíchány směsi těchto materiálů v různých poměrech po 28-denním tuhnutí byly vzniklá tělíska podrobena vyluhovacímu testu. Složení a výsledky jednotlivých směsí jsou uvedeny v **Tab. 23, 24** a **25**.

Tab. 23 Složení směsi s 20% cementu a výsledky analýzy výluhu

označení	% odpadu	% cementu	% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL_{105} [mg/l]
1/20	40	20	40	0,01	1754	4620
2/20	45	20	35	0,07	1523	5040
3/20	50	20	30	0,02	1616	6000
4/20	55	20	25	0,70	2308	9000
5/20	35	20	45	0,01	1200	4160
6/20	30	20	50	0,08	1108	4700

V **Tab. 23** je uvedeno složení směsi s 20 % cementu a různými poměry odpadu a zelené skalice. Jak můžete vidět, u všech směsí došlo k poklesu selenu natolik, že by bylo možno upravený odpad zařadit do IIa třídy vyluhovatelnosti. Ovšem u směsí 1/20 – 4/20 byl překročen limit buď pro chloridy, rozpuštěné látky nebo pro oba tyto ukazatele. Směsi 5/20 a 6/20 jsou v tabulce barevně označeny z toho důvodu, že všechny sledované ukazatele jsou pod limitem IIa třídy vyluhovatelnosti.

Tab. 24 Složení směsi s 30 % cementu a výsledky analýzy výluhu

označení	% odpadu	% cementu	% FeSO ₄ ·7H ₂ O	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL ₁₀₅ [mg/l]
1/30	35	30	35	0,10	1470	4290
2/30	40	30	30	0,02	1015	4520
3/30	45	30	25	0,13	1431	6210
4/30	50	30	20	0,31	1154	4800
5/30	25	30	45	0,08	1200	4670
6/30	20	30	50	0,20	1108	3380

Jak je z **Tab. 24** patrné, u všech směsí došlo ke snížení všech sledovaných ukazatelů pod limit IIa třídy vyluhovatelnosti, proto jsou všechny barevně označeny.

Tab. 25 Složení směsi se 40 % cementu a výsledky analýzy výluhu

označení	% odpadu	% cementu	% FeSO ₄ ·7H ₂ O	Se [mg/l]	Chloridy [mg/l]	RL ₁₀₅ [mg/l]
1/40	30	40	30	0,12	831	3890
2/40	35	40	25	0,01	1108	4440
3/40	40	40	20	0,14	831	5130
4/40	45	40	15	0,16	1062	5700
5/40	25	40	35	0,11	831	3050
6/40	20	40	40	0,22	831	3160

Taktéž ve všech směsích s 40 % cementu došlo ke snížení sledovaných ukazatelů pod limitní hodnoty IIa třídy vyluhovatelnosti (viz **Tab. 25**), proto jsou všechny barevně vyznačeny.

Podlimitní hodnoty sledovaných ukazatelů byly zjištěny u několika směsí. Proto bylo nutno vybrat jednu z nich, která by byla nejvýhodnější i z hlediska ekonomického. Jednoduchou výpočetní bilancí bylo zjištěno, že nejlepší připravenou recepturou je směs pod označením 4/30. Při jejím složení 50% odpadu, 30% cementu, 20% zelené skalice a 53 ml vody na 100 g směsi a při cenách cementu 2000 Kč/t (maloobchodní cena) a zelené skalice 1000 Kč/t jsou náklady na úpravu jedné tuny odpadu 1600 Kč (v ceně nejsou započítány náklady na energie, které by ovšem byly u všech receptur stejné).

Proto byly u vodného výluhu této směsi provedeny testy na všechny ukazatele uvedeny v tabulkách pro dané třídy vyluhovatelnosti, pro ověření, zda-li je takto upravený odpad opravdu možné zařadit do IIa třídy vyluhovatelnosti. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. 26**.

Tab. 26 Výsledky vodného výluhu u směsi s označením 4/30

Ukazatel	Naměřené hodnoty [mg/l]	Limitní hodnoty pro IIa třídu [mg/l]
DOC	2,4	80
Chloridy	1154	1500
Fluoridy	0,55	30
Sírany	* < 2000	3000
As	0,32	2,5
Cd	0,002	0,5
Cr celkový	0,034	7
Cu	< 0,1	10
Hg	0,002	0,2
Ni	0,024	4
Pb	< 0,1	0,5
Sb	< 0,1	0,5
Se	0,30	0,7
Zn	0,034	20
RL	4800	8000
pH	11,9	>=6

* obsah síranů byl pod odhadem detekčního limitu, který činil 2000mg/l

Vzhledem ke značnému množství vápenatých iontů je předpoklad, že mohlo dojít ke vzniku málo rozpustné sloučeniny síranu vápenatého. To vysvětluje vyhovující obsah síranů ve výluhu solidifikátu, i když bylo do směsi přidáno nezanedbatelné množství síranu železnatého.

Nebyl stanoven fenolový index, protože neexistuje limit pro druhou třídu vyluhovatelnosti. Molybden a baryum nebyly stanoveny z důvodu nevybavenosti laboratoře. S ohledem na původ a charakter odpadu je předpoklad, že by se tyto dva prvky v odpadu neměly vyskytovat, což je také v souladu s analýzou, která byla převzata spolu s odpadem od jeho dodavatele. V případě výskytu barya je také předpoklad, že by pravděpodobně došlo ke vzniku málo rozpustné sloučeniny síranu barnatého a tedy by se baryum nevyluhovalo.

ZÁVĚR

Cílem práce bylo vytvořit vhodnou matici pro stabilizaci/solidifikaci odpadu, který vzniká při výrobě kovových produktů z hořčíku. Důkladnou analýzou tohoto práškovitého odpadu byla vyvrácena domněnka dodavatele o vysokém obsahu hořčíku (pouze 0,5 mg/g odpadu viz. **Tab. 9**). Naopak bylo zjištěno vysoké množství vápníku a také selenu. Vodný výluh odpadu obsahoval vysoce nadlimitní hodnoty selenu, chloridů a rozpuštěných látek. Proto byla S/S odpadu zaostřena právě na tyto prvky. Dle výsledků analýz nebylo tedy možno tento odpad zařadit ani do III třídy vyluhovatelnosti, což znamená, že není možno tento odpad bez předešlé úpravy uložit ani na skládku nebezpečného odpadu

Nejprve byly připraveny solidifikáty s cementem, fluidním popílkem a oxidem hořečnatým. Jako nejlepší pojivo se ukázal být cement, díky kterému se podařilo snížit množství chloridů a rozpuštěných látek ve výluhu. Ovšem selen se jím zastabilizovat nepodařilo. Proto byla provedena řada předběžných vyluhovacích testů s několika různými chemikáliemi, pro zjištění zda s přidavkem dané látky nedochází ke snížení obsahu selenu ve výluhu. Mezi tyto chemikálie patřily močovino-formaldehydová pryskyřice, titanová běloba, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 7H_2O$, kovové železné piliny, kovový práškový hliník a 42% roztok $Fe_2(SO_4)_3$. S přidavkem všech zmíněných chemikálií došlo sice k poklesu selenu ve výluhu odpadu, ale ne do takové míry, aby mohl být zařazen alespoň do III třídy vyluhovatelnosti. To se povedlo až s přidavkem $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Vodné výluhy daných směsí odpadu a technické zelené skalice obsahovaly menší množství selenu, než je limitní hodnota pro IIa třídu vyluhovatelnosti.

Proto byly dále připraveny směsi odpadu s cementem a zelenou skalicí. Po 28 dnech tuhnutí byly solidifikáty podrobeny analýze stanovení chloridů, rozpuštěných látek a množství selenu. Většina těchto směsí měla hodnoty daných ukazatelů pod limitem IIa třídy. Proto z nich byla vybrána pouze jedna směs, jejíž složení je ekonomicky nejvýhodnější. Vybranou recepturou je tedy směs s 50 % odpadu, 20 % zelené skalice a 30% cementu. Vodný výluh této směsi (v **Tab. 24** je pod označením 4/30) byl podroben analýze pro zjištění všech ukazatelů pro zařazení odpadu do jednotlivých tříd odpadu (viz **Tab. 26**). Ze získaných výsledků můžeme říci, že odpad, který před úpravou nebylo možno zařadit ani do III třídy vyluhovatelnosti, a tedy že nelze uložit ani na skládku s označením S-NO, je, po zde navržené úpravě pomocí S/S technologie, možno zařadit na skládku s označením S-OO1,

jelikož hodnoty všech sledovaných ukazatelů jsou pod limitem IIa třídy vyluhovatelnosti. Při použití této receptury jsou náklady (bez započtení nákladů za energii) na úpravu jedné tuny odpadu cca 1600 Kč.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J.: *Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech*. Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická Praha. [online]. [cit. 2013-27-4]. Dostupné na: <http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf>
- [2] KURAŠ, M.: *Pojiva pro solidifikaci odpadů*. Odpadové fórum. Roč. 2012, č. 1.
- [3] *Integrovaná prevence a omezování znečištění. Shrnutí Referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro průmysl zpracování odpadů*. [online]. [cit. 2013-27-4]. Dostupné na:
<<http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=409>>
- [4] OH, HO.CHANG.: *Radioactive waste treatment technologies handbook*. 2001
ISBN 0-8493-9586-0
- [5] KAFKA, Z., VOŠICKÝ, J.: *Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Fakulta technologie ochrany prostředí. [online]. [cit. 2012-10-16]. Dostupné na:
<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf>
- [6] PYTLÍK, P.: *Technologie betonu*. VUT v Brně 1997. ISBN 80-214-0779-4. Strana 41-45.
- [7] *Anorganická pojiva*. [online]. [cit. 2012-10-16]. Dostupné na:
<http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#vzdvapno>
- [8] *Chemická podstata hmoty*. . [online]. [cit. 2012-10-16]. Dostupné na:
<<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>>
- [9] GREENWOOD, N., EARNSHAW, A.: *Chemie prvků*. Haddington Hill Hal, Oxford OX3 0BW, England, 1993, ISBN 80-85427-38-9, str. 139-152
- [10] JURSIK, F.: *Anorganická chemie nekovů*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2001. ISBN 80-7080-417-3

- [11] ŠKRAMOVSKÝ, S., DOSTÁL, K., PODLAHOVÁ, J.: *Základy anorganické chemie*. Universita Karlova v Praze, Fakulta přírodovědecká. Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1974
- [12] JIANLI, M. a kol.: *Effect of magnesium oxychloride cement on stabilization/solidification of sewage sludge*. Construction and building material, volume 24, January 2010, pages 79-83. [online]. [cit. 2012-12-4]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809002670#>>
- [13] KALLAUNER, O.: *Sorelův cement, jeho výroba, vlastnosti a užití*. Zvláštní otisk z časopisu Keramické listy, 1912
- [14] REGINALD, B. a kol.: *Utilisation of Magnesium Phosphate Cements to facilitate biodegradation within a Stabilised/Solidified contaminated soil*. Water air soil pollut, 2011, pages 411-425. [online]. [cit. 2012-12-4]. Dostupné na: <<http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs11270-010-0541-7>>
- [15] DE SILVA, P., BUCEA, L., SIRVIVATNANON, V.: *Chemical, microstructural and strength development of calcium and magnesium carbonate binders*. Cement and concrete research, volume 39, May 2009, pages 461-465. [online]. [cit. 2012-12-4]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609000489>>
- [16] CABRERA-REAL, H. a kol.: *Effect of MgO and CaO/SiO₂ on the immobilization of chromium in synthetic slags*. Journal of material cycles and waste management, volume 14, October 2012, pages 317-324. [online]. [cit. 2012-12-4]. Dostupné na: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10163-012-0072-y>>
- [17] Department of chemical engineering Eskisehir Osmangazi University Turkey: *Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching by evaporation*. International Journal of Mineral Processing, volume 93, October 2009, pages 209-212. [online]. [cit.2012-11-1]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751609001781>>

- [18] KUNIAKI, M. a kol.: *Recovery of vanadium, nickel and magnesium from a fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport*. Journal of Alloys and Compounds, volume 264, January 1998, pages 151-156. [online]. [cit.2012-11-11]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838897002478>>
- [19] Zákon č. 185/2001 Sb. [online]. [cit.2012-2-8]. Dostupné na: <<http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?idBiblio=51365&fulltext=katalog~20odpad~C5~AF&nr=185~2F2001&part=&name=&rpp=15#local-content>>
- [20] Vyhláška č. 294/2005 Sb. [online]. [cit.2013-2-8]. Dostupné na: <<http://portal.gov.cz/app/zakony/zakonPar.jsp?page=0&idBiblio=60288&fulltext=&nr=294~2F2005&part=&name=&rpp=15#local-content>>
- [21] HOFFMANN, J., ŘEZNÍČKOVÁ, I. RŮŽIČKA, J.; *Technologická cvičení z Ochrany prostředí, část 2*, (str.41-48), Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, ISBN 80-214-1709-9
- [22] *Chloridy*. [online]. [cit.2012-12-4]. Dostupné na: <<http://www.irz.cz/node/57>>
- [23] LAMPRIS, C., STREGEMANN, J.A., CHEESEMAN, C.R.: *Solidification/stabilization of air pollution control residues using Portland cement: Physical properties and chloride leaching*. Waste management, 2009, pages 1067-1075. [online]. [cit.2013-2-7]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X08002791>>
- [24] UBBRIACO, P., BRUNO, P., TRAINI, A.: *Fly ash with high sulphate and chloride content: Solidification and stabilisation using hydraulic lime*. Annali di chimica, September 2002, pages 903/910. [online]. [cit.2013-1-4]. <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=3&SID=Z1K1iIJ33mP1fb82A67&page=1&doc=1>
- [25] LAMPRIS, C., STEGEMANN, J. A., CHEESEMAN, R. CH.: *Chloride leaching from air pollution control residues solidified using ground granulated blast furnace slag*. Chemosfere, 2008, pages 1544-1549. [online]. [cit.2013-1-4]. Dostupné na: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18805564>>

- [26] BIRNIN-YAURI, U. A., GLASSER, F. P.: *Friedl's salt: its solid solutions and their role in chloride binding*. Cement and concrete research. Volume 28, December 1998, pages 1713-1723. [online]. [cit.2013-1-4]. Dostupné na:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698001628>>
- [27] BERGER, S. a kol.: *Stabilization of ZnCl₂- containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability*. Journal of hazardous materials, 2011, pages 256-267. [online]. [cit.2013-1-4]. Dostupné na: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21889260>>
- [28] IN-TAE, K., KWANG-WOOK, K., GEUN-LL, P., et al.: *Treatment of chloride wastes via electrochemical conversion and gel-routes stabilization*. Proceeding of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology Vol B - Poster Presentations, Pages 394-399 [online]. [cit.2013-2-15]. Dostupné na: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=5&SID=P284IiJ94cfoe@h5mg6&page=1&doc=1>
- [29] *Selen*. [online]. [cit.2013-2-15]. Dostupné na: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS4/hypertext/JVAAI.htm>
- [30] DUBOVÁ, Z.: *Stanovení forem rtuti ve vybraných materiálech*. Diplomová práce 2008, S. 87, Masarykova Univerzita, Přírodovědecká fakulta. [online]. [cit.2013-2-15]. Dostupné na: <http://is.muni.cz/th/106781/prif_m/diplomova_prace.pdf>
- [31] *Obsah selenu v zemědělských půdách ČR*. Ústřední kontrolní a zkušební zemědělský ústav Brně. 2010. Brno. [online]. [cit.2013-2-15]. Dostupné na: <[http://www.ukzuz.cz/Uploads/155092-7-Obsah+selenu+\(Se\)+v+zemedelskych+pudach +CRpdf.aspx](http://www.ukzuz.cz/Uploads/155092-7-Obsah+selenu+(Se)+v+zemedelskych+pudach +CRpdf.aspx)>
- [32] MOON, H.D., GRUBB, D.G., REILLZ, T.L.: *Stabilization/solidification of selenium-impacted soils using Portland cement and cement kiln dust*. Journal of hazardous materials. March 2009, pages 944-951. [online]. [cit.2013-3-1]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940900332X>>

- [33] BLEIMAN, N., MISHAEL, Y. G.: *Selenium removal drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests*. Journal of hazardous materials. Volume 183, July 2010, pages 590-595. [online]. [cit.2013-3-1]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410009507>>
- [34] SOLEM-TISHMACK, J. K. et. al.: *High-calcium coal combustion by-products: Engineering properties, ettringite formation, and potential application in solidification and stabilization of selenium and boron*. Cement and concrete research. Volume 25, January 1995, pages 658-670. [online]. [cit.2013-3-1]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469500054G>>
- [35] HUANG, T.: *Kinetic and thermodynamic studies on removal of selenium from aqueous solution by using nano-TiO₂*. Asian journal of chemistry. Volume 25, April 2013, pages 2125-2128. [online]. [cit.2013-4-26]. Dostupné na: <http://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=P284IiJ94cfoe@h5mg6&page=1&doc=1>
- [36] JORDAN, N. a kol.: *Sorption of selenium (IV) onto magnetite in the presence of silicic acid*. Journal of Colloid and Interface Science. 2009, pages 17-23. [online]. [cit.2013-3-1]. Dostupné na: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979708012125>>
- [37] KEMIFLOC: [online]. [cit.2013-3-2]. Dostupné na: <<http://kemifloc.cz/spolecnost/>>
- [38] NAVRÁTIL, T.: *Logistika prodeje bílého sádrovce ve výrobním podniku*. Diplomová práce, 2011, s. 83. Vysoká škola logistiky o.p.s. [online]. [cit.2013-3-20]. Dostupné na: <http://theses.cz/id/ajz20g/DIPLOMKA_na_CD.doc>
- [39] BEDNAŘÍK, V. VONDRUŠKA, M.: *Removal of Formaldehyde from acrylic acid production wastewater*. Environmental engineering science, 2003, Vol. 20. [online]. [cit.2013-4-20]. Dostupné na: <<http://uiozp.ft.utb.cz/default.asp>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S	Stabilizace/solidifikace
SCF	Solidifikace s chemickou fixací
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
PVT	Předběžný vyluhovací test
MFP	Močovino-formaldehydová pryskyřice
CS	Chemický kal
MOC	Chlorid hořečnatý
TSP	Trojité superfosfát
2CBA	Kyselina 2-chlorbenzoová
MPC	Hořečnato-fosfátové cementy
CSA	Sulfo-amonný cement
PVC	Polyvinylchlorid
PERM	Polyethylen encapsulation of radionuclides and heavy metals
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
US EPA	Environmental protection agency. Agentura ochrany životního prostředí Spojených Států Amerických

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Pevnost v tlaku daných směsí v průběhu 6 hodinového tvrdnutí a tlaku 2 MPa [15]	19
Obr. 2 Účinek poměru CaO/SiO ₂ a obsahu MgO na vyluhovatelnost chromu [16].....	21
Obr. 3 Závislost množství sorbovaného Se na magnetit s měnícím se pH [36]	30
Obr. 4 Typické toky hmot vztažené na výrobu 1 t titanové běloby [38].....	33
Obr. 5 Graf závislosti absorbance na koncentraci fenolů	39
Obr. 6 XRF spektrum lehkých prvků odpadu	42
Obr. 7 XRF spektrum těžkých prvků odpadu	43
Obr. 8 XRF spektrum vysušeného zbytku po výluhu odpadu.....	45

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Molární poměr Mg/Ca v připravené směsi [15]	19
Tab. 2 Složení směsi použité pro experiment v hmotnostních procentech [16]	20
Tab. 3 Parametry použité při vyluhování hořčnaté hlušiny HCl [17]	22
Tab. 4 Seznam nebezpečných vlastností odpadu [19]	25
Tab. 5 Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [20]	27
Tab. 6 Stanovení sypké (objemové) hustoty	41
Tab. 7 Stanovení sušiny odpadu	41
Tab. 8 Ztráta žiháním odpadu	42
Tab. 9 Zastoupení jednotlivých prvků v 1g odpadu.....	43
Tab. 10 Hodnoty vybraných prvků a ukazatelů ve vodném výluhu odpadu.....	44
Tab. 11 Složení solidifikátů s cementem a výsledky vodného výluhu směsi	46
Tab. 12 Složení solidifikátů s popílkem a výsledky vodného výluhu směsi	46
Tab. 13 Složení solidifikátů s oxidem hořčnatým a výsledky vodného výluhu směsi.....	47
Tab. 14 Složení směsi odpadu + MFP a obsahy selenu ve výluhu	48
Tab. 15 Složení směsi odpadu + TiO ₂ a obsahy selenu ve výluhu	48
Tab. 16 Složení směsi odpadu + Al ₂ (SO ₄) ₃ a obsahy selenu ve výluhu.....	49
Tab. 17 Složení směsi odpadu + Fe(NO ₃) ₃ · 7H ₂ O a obsahy selenu ve výluhu	49
Tab. 18 Složení směsi odpadu + kovový práškový hliník a obsahy selenu ve výluhu.....	50
Tab. 19 Složení směsi odpadu + kovové práškové železo a obsahy selenu ve výluhu	50
Tab. 20 Složení směsi odpadu + čistá zelená skalice a obsahy selenu ve výluhu.....	51
Tab. 21 Složení směsi odpadu + technické zelená skalice a obsahy selenu ve výluhu.....	51
Tab. 22 Složení směsi odpadu + 42 % roztoku Fe ₂ (SO ₄) ₃ a obsahy selenu ve výluhu	52
Tab. 23 Složení směsi s 20% cementu a výsledky analýzy výluhu.....	52
Tab. 24 Složení směsi s 30 % cementu a výsledky analýzy výluhu.....	53
Tab. 25 Složení směsi se 40 % cementu a výsledky analýzy výluhu.....	54
Tab. 26 Výsledky vodného výluhu u směsi s označením 4/30	55

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem hořčíku
Autor diplomové práce	Bc. Dana Nohálová
Vedoucí diplomové práce	Doc. Ing. Vratislav Bednařík, PhD.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Technologická
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2013
Počet stran	65
Počet svazků	3
Vybavení (obrázky, tabulky...)	8 obrázků, 26 tabulek
Klíčová slova	Stabilizace/solidifikace, nebezpečný odpad, selen, chloridy, vodný výluh, rozpuštěné látky